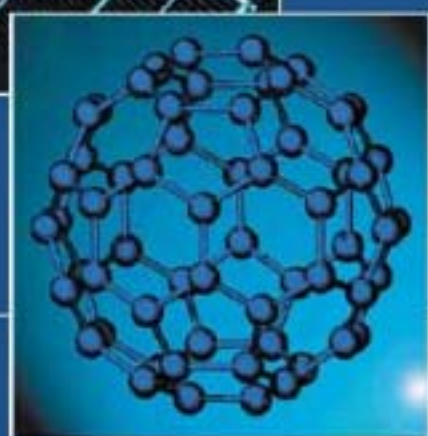


Collection Télécom

André Moliton



Electronique et optoélectronique organiques



 Springer

Electronique et optoélectronique organiques

Springer

Paris

Berlin

Heidelberg

New York

Hong Kong

Londres

Milan

Tokyo

André Moliton

**Electronique
et optoélectronique organiques**

 Springer

André Moliton

XLim-MINACOM, Optoélectronique Plastique
Faculté des Sciences de l'Université de Limoges
87060 Limoges Cedex France

ISBN: 978-2-8178-0102-5 Springer Paris Berlin Heidelberg New York

© Springer-Verlag France, 2011

Imprimé en France

Springer-Verlag est membre du groupe Springer Science + Business Media

Cet ouvrage est soumis au copyright. Tous droits réservés, notamment la reproduction et la représentation, la traduction, la réimpression, l'exposé, la reproduction des illustrations et des tableaux, la transmission par voie d'enregistrement sonore ou visuel, la reproduction par microfilm ou tout autre moyen ainsi que la conservation des banques de données. La loi française sur le copyright du 9 septembre 1965 dans la version en vigueur n'autorise une reproduction intégrale ou partielle que dans certains cas, et en principe moyennant le paiement des droits. Toute représentation, reproduction, contrefaçon ou conservation dans une banque de données par quelque procédé que ce soit est sanctionnée par la loi pénale sur le copyright.

L'utilisation dans cet ouvrage de désignations, dénominations commerciales, marques de fabrique, etc. même sans spécification ne signifie pas que ces termes soient libres de la législation sur les marques de fabrique et la protection des marques et qu'ils puissent être utilisés par chacun.

La maison d'édition décline toute responsabilité quant à l'exactitude des indications de dosage et des modes d'emploi. Dans chaque cas il incombe à l'utilisateur de vérifier les informations données par comparaison à la littérature existante.

Maquette de couverture: Jean-François Montmarché

*Illustrations de couverture : Énergie alternative © SADEQ #9090196 et
Buckminsterfullerene © Martin Duriska #21129692 - Fotolia.com*



COLLECTION Télécom

Directeur de la Collection : Pierre-Noël Favennec

COMITÉ SCIENTIFIQUE

Président : Claude Guéguen

Michel Allovon (Orange Labs)

Chantal Ammi (Télécom Ecole de management)

Annie Blandin (Télécom Bretagne)

Jean-Pierre Cocquerez (UTC Compiègne, GDR ISIS)

Frédérique de Fornel (ICB Dijon, GDR Ondes)

Georges Fiche (APAST Lannion)

Alain Hillion (Télécom Bretagne)

René Joly (Télécom ParisTech)

Henri Maître (Télécom ParisTech)

Chantal Morley (Télécom SudParis)

Gérard Pogorel (Télécom ParisTech)

Gérard Poulain (APAST Lannion)

Serge Proulx (UQAM Montreal)

Nicolas Puech (Télécom ParisTech)

Guy Pujolle (UPMC Paris)

Pierre Rolin (Télécom SudParis)

Basel Solaiman (Télécom Bretagne)

Sami Tabbane (SupCom Tunis)

Joe Wiart (Orange Labs)

Préface

Le livre que vous tenez entre vos mains témoigne de la passion de l'enseignant et du chercheur qu'est André Moliton pour l'électronique et l'optoélectronique organiques. Les pages qui suivent constituent un traité complet de ces deux domaines, depuis l'illustration des caractéristiques particulières de la structure électronique des matériaux organiques à électrons de type π délocalisés, jusqu'à la description des composants organiques les plus développés (transistors à effet de champ, diodes électroluminescentes et cellules solaires) et l'analyse des marchés actuels et de leurs projections pour la prochaine décennie.

Formé à la physique des semi-conducteurs inorganiques traditionnels mais intéressé très tôt par les matériaux organiques avancés et par la souplesse de modulation des relations structures-propriétés qu'offre la chimie organique, l'auteur réussit ici un tour de force en maîtrisant les aspects fondamentaux et les aspects appliqués de l'électronique et de l'optoélectronique organiques. Que vous soyez chercheur confirmé ou étudiant souhaitant une introduction en profondeur à ces domaines, ce traité est pour vous !

Ce livre vient à point car l'électronique organique a connu un essor remarquable depuis les années 1970 et la découverte que deux classes de matériaux organiques peuvent présenter une conductivité électrique de type métallique : d'une part, les cristaux moléculaires à base d'un mélange de deux composés, l'un donneur d'électrons, l'autre accepteur d'électrons ; d'autre part, les polymères. Si les premiers ont mené à des développements scientifiques remarquables (comme l'apparition d'un caractère supraconducteur à basse température), émanant en grande partie de chercheurs français, la difficulté à mettre ces matériaux en œuvre a empêché jusqu'à présent leurs applications pratiques. En revanche, la découverte en novembre 1976 à l'université de Pennsylvanie des polymères organiques conducteurs, récompensée quasiment un quart de siècle plus tard par le prix Nobel de Chimie, est souvent considérée – ainsi que le souligne André Moliton dans son introduction – comme le vrai point de départ de l'électronique organique.

La combinaison par l'auteur des langages de la physique de la matière condensée, de la chimie organique et macromoléculaire et de l'ingénierie rend justice à des domaines qui, pour se développer, réclament une approche multidisciplinaire. En effet, c'est uniquement l'union des efforts venant des chimistes de synthèse, des physico-chimistes, des chimistes et physiciens théoriciens, des ingénieurs des matériaux et des ingénieurs électroniciens, qui permettra de réaliser les fabuleuses promesses de l'électronique et de l'optoélectronique organiques décrites dans les pages qui suivent. N'hésitez donc pas à vous plonger dans le livre d'André Moliton qui vous entraîne sur une piste fascinante !

Jean-Luc Brédas

*Regents' Professor of Chemistry and Biochemistry at the Georgia Institute of Technology
Georgia Research Alliance Eminent Scholar and Chair in Molecular Design
Professeur Extraordinaire à l'Université de Mons*

Atlanta, avril 2010

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 ($E_0 - \alpha$) 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 orbitales 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 Alq_3	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 $M \rightarrow I$)	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_i ; 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, verts et bleus	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)

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

Abréviations utilisées de façon courante

A	accepteur
Alq3	tris(8-hydroxyquinoline) aluminium
BC	bande de conduction
BI	bande interdite
BV	bande de valence
CRI	indice de rendu des couleurs
CuPc	phtalocyanine de cuivre
D	donneur
D - A	système donneur-accepteur
EBL	couche de blocage des excitons (ou des électrons, c'est selon)
EIL	couche d'injection d'électrons
ETL	couche de transport des électrons
E _G	gap/énergie interdite
EL	électroluminescence
EQE	rendement quantique externe (<i>external quantum efficiency</i>)
ϵ_r	permittivité diélectrique relative
FET	transistor à effet de champ (<i>field effect transistor</i>)
FF	facteur de remplissage
Φ_e	flux énergétique
Φ_v	flux lumineux
HJV	hétéro-jonction de volume (BHJ en anglais : <i>bulk hetero-junction</i>)
HOMO	orbitale moléculaire occupée la plus haute (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
HBL	couche de blocage de trous
HIL	couche d'injection de trous
HTL	couche de transport de trous
I	isolant
IPCE	rendement en courant relativement au flux de photons incidents (<i>incident photon-to-current efficiency</i>)
IQE	rendement quantique interne (<i>internal quantum efficiency</i>)

ITO	oxyde mixte d'indium et d'étain
J_{CC}	courant de court-circuit
J_s	courant de saturation
J_{sp}	courant de saturation en présence de pièges
LED	diode électroluminescente (DEL) (<i>light emitting diode</i>)
LUMO	orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
M	métal
MIM	métal-isolant-métal
MIS	métal-isolant-semi-conducteur
η_e	rendement énergétique
OFET	transistor organique à effet de champ (<i>organic field effect transistor</i>)
OLED	diode électroluminescente organique : DELO (<i>organic light emitting diode</i>)
OPV	photovoltaïque organique (<i>organic photovoltaic</i>)
OTFT	transistor organique en couche mince (<i>organic thin film transistor</i>)
PC	polymère conducteur
PEDOT	poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
Phys-Mat_AM	A. Moliton, <i>Physique des matériaux pour l'électronique</i> , Hermès, 2007
PLED	diode électroluminescente polymère (<i>polymer light emitting diode</i>)
PMMA	poly(méthyl méthacrylate)
PPP	poly(<i>para</i> -phénylène)
PPV	poly(<i>para</i> -phénylène vinylène)
PVK	polyvinylcarbazole
SC	semi-conducteur
SCLC	courant limité par la charge d'espace (<i>space charge limited current</i>)
SCO	semi-conducteur organique
TFL	courant limité par le remplissage des pièges (<i>trap-filled-limit</i>)
TFT	transistor en film (couche) mince (<i>thin film transistor</i>)
VCC	courant contrôlé par le volume (double injection)
V_{CO}	tension de circuit ouvert
V_{TFL}	tension à laquelle les pièges sont remplis ($V_{\text{trap filled}}$)

Introduction

Origine et développement de l'électronique et de l'optoélectronique organiques

1. Généralités : électronique organique ou électronique plastique ? Avec quels matériaux ?

Électronique et optoélectronique organiques : à une époque où souvent il est plus important de faire de la communication que de la science, ne vaudrait-il pas mieux dire électronique plastique ou électronique souple ?... ce serait sûrement plus attirant que le terme organique, qui, je n'en doute pas, doit rebuter un certain nombre d'étudiants ou de chercheurs en associant de la chimie (organique) à l'électronique. C'est sans aucun doute bien dommage, car en fait les deux disciplines s'enrichissent mutuellement... mais la nature faisant parfois bien les choses, cette thématique a bénéficié malgré tout d'au moins deux atouts :

- les applications auxquelles elle conduit sont relativement « brillantes », car elles concernent pour certaines la visualisation (écrans souples), pour d'autres l'éclairage, ou inversement la collecte sous forme électrique du rayonnement solaire ;
- une bonne diffusion médiatique à travers sa reconnaissance par le comité Nobel qui a attribué son prix de chimie en 2000 aux Américains Alan G. McDiarmid, Alan J. Heeger et au japonais H. Shirakawa. Depuis cette attribution bien méritée vu la difficulté à faire émerger cette discipline complexe, il faut reconnaître que cette dernière est maintenant beaucoup mieux identifiée et même respectée. En effet, certains « purs » électroniciens ont eu bien du mal à admettre que l'on pouvait faire de l'électronique autrement qu'avec les matériaux de la colonne IV, les III-V ou les II-VI...

... et pourtant, elle « tourne », la physique/électronique des organiques, à tel point que le marché des écrans OLEDs de l'année 2009 a été de 340 millions de US \$, alors que celui du photovoltaïque organique prévu en 2015 est de 600 millions € (et pour 2020, le marché prévu est de 3,4 billions €)... mais laissons là ces préoccupations commerciales (qu'il est cependant bon de ne pas ignorer pour savoir où se situer), pour maintenant nous consacrer à notre travail de scientifique, en commençant par une très brève description des caractéristiques générales des matériaux de l'électronique organique.

De tout temps, les matériaux organiques ont été considérés (à tort ou à raison) comme étant de mise en œuvre facile, et faisant appel à des matières qui ne posent pas de problème d'approvisionnement. Cependant, la mauvaise connaissance de l'origine de leurs propriétés électroniques et optiques a longtemps constitué un frein important aux applications en électronique (voire en optique). Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, les semi-conducteurs organiques ne sont pas des solides atomiques : ce sont en général des matériaux π -conjugués dans lesquels les mécanismes de transport sont par exemple assez différents de ceux décrits classiquement en physique du solide. Encore plus que dans les milieux inorganiques, le rôle des défauts (pièges, mais aussi

défauts de structure des molécules ou macromolécules) joue un rôle essentiel dans la compréhension des phénomènes de transport.

Ces polymères π -conjugués présentent chimiquement des doubles liaisons, avec des liaisons π qui présentent le double avantage de leur conférer de bonnes propriétés de transport électronique (avec une délocalisation plus aisée des électrons dans le milieu), et de bonnes propriétés optiques : la séparation énergétique des bandes π et π^* (assimilables respectivement aux bandes de valence et de conduction des physiciens du solide), est typiquement de l'ordre de 1,5 eV à 3 eV dans ces matériaux π -conjugués, ce qui couvre de façon idéale le domaine optique. (On remarquera, de façon simpliste, que les polymères comme le polyéthylène qui ne contiennent que des liaisons simples σ présentent au contraire une très forte résistivité liée à la localisation des électrons sur les seules liaisons σ ; leur gap associé aux transitions entre les bandes σ et σ^* est de l'ordre de 5 eV, et ne correspond plus au domaine optique.)

Initialement, les chercheurs ont alors toujours essayé de reproduire avec les matériaux organiques les bonnes propriétés semi-conductrices obtenues en électronique inorganique, notamment celles qui ont conduit à l'invention du transistor en 1948 par Bardeen, Shockley et Brattain. Pour cela, les matériaux organiques ont l'avantage d'être issus de la chimie organique, qui est celle du carbone, élément de la colonne IV, comme le silicium... mais la différence, c'est qu'en chimie organique le carbone n'est pas lié exclusivement à un atome de carbone (ce n'est pas un solide atomique comme nous venons brièvement de l'indiquer), contrairement aux atomes de silicium exclusivement reliés à un autre silicium (excepté dans le cas du dopage, mais qui ne concerne alors qu'environ un atome de silicium sur un million). Ce que beaucoup de monde ignore alors, c'est qu'en fait les premiers dopages du silicium n'ont pas été effectués de façon substitutionnelle, mais de façon interstitielle avec du lithium, ce qui conduisait à un dopage n instable... qui ne fut stable qu'après la mise en œuvre du dopage substitutionnel avec les éléments de la colonne V (dopage n) ou de la colonne III (dopage p). Avec les matériaux organiques, c'est précisément le seul dopage interstitiel qui ne peut qu'être mis en œuvre, par transfert de charge entre le dopant alcalin et le matériau organique pour le dopage de type n, entre le dopant halogène et le matériau organique pour le dopage de type p : en effet, dans les organiques, le dopage substitutionnel ne peut s'effectuer qu'en rompant les liaisons chimiques, et donc qu'en faisant perdre son identité chimique au matériau. Le résultat de ce seul dopage interstitiel où les dopants « fuient » dans le réseau organique est une instabilité très pénalisante de la conductivité résultante ; seul, l'usage de l'implantation ionique permettait bien de contourner ces difficultés [mol 87], mais cette technologie n'était pas franchement adaptée au développement d'une électronique bas coût (même si à mon sens une étude d'OLEDs p-i-n réalisée par cette technologie mériterait d'être menée jusqu'au bout). Aussi, et comme nous le montrerons, c'est par des méthodes différentes du dopage conventionnel (interstitiel par transfert de charge) que l'ajustement des propriétés de transport électronique a pu être mené à bien : amélioration des propriétés de transport intrinsèque des matériaux (par exemple par accroissement de la mobilité des charges), dopage-dédopage des polyanilines par équilibre acide-base, génération in situ de charges par photo-excitations ou par effet de champ. De plus, en jouant sur la variation des groupements chimiques, on peut aussi jouer sur la position relative des bandes (des niveaux d'énergie) : ainsi, en associant deux matériaux différents, des gradients de potentiels favorables au transport électronique (ou à la dissociation de paires électron-

trou) peuvent finalement être obtenus ; des gradients de potentiels conduisant au blocage des charges peuvent aussi être obtenus, ce qui peut alors par exemple favoriser des recombinaisons radiatives. Bien entendu, nous précisons toutes ces propriétés au cours de ce livre.

2. La naissance de l'électronique organique

Historiquement, et compte tenu des propriétés intéressantes que nous venons de décrire très brièvement, certains matériaux π -conjugués ont été largement étudiés tout au long du vingtième siècle : cela a été notamment le cas de l'anthracène [pop 82] pour lequel les théories quantiques ont permis d'interpréter de nombreuses propriétés physiques. La trop grande épaisseur des cristaux alors obtenus, nécessitant le recours à des tensions de fonctionnement trop élevées en électroluminescence par exemple, n'a pas permis initialement le développement de ces matériaux. De même, des polyacétylènes linéaires avaient été synthétisés dès 1968 [ber 68], mais ils ne se présentaient que sous la forme d'une poudre noire peu utilisable en pratique. On peut aussi relever qu'une analyse très prémonitoire de la structure alternée des chaînes de polyènes avait été proposée dès 1962 [pop 62] ; de même des systèmes organiques laminés avaient été explorés dès 1958 pour des applications photovoltaïques [kea 58].

Dans un premier temps, ce n'est finalement que la fabrication, vers la fin des années 1970, de matériaux organiques π -conjugués sous forme de films minces qui a permis l'essor de la thématique alors appelée « polymères conducteurs ». C'est ainsi que des progrès décisifs ont eu lieu, tout d'abord suite à la synthèse du polyacétylène sous forme de film [chi 77], puis ensuite grâce à la meilleure compréhension des propriétés de transport et de dopage de ces matériaux π -conjugués [su 79]. Deux articles que l'on peut considérer comme fondateurs de l'électronique organique : l'un en provenance de J.L Brédas [bré 82b], l'autre de A. Heeger [hee 88], ont aussi joué un rôle essentiel en proposant des interprétations convaincantes et séduisantes. De même que dans les théories élaborées pour les semi-conducteurs inorganiques, les propriétés électroniques et optiques des solides organiques sont intimement liées ; elles proviennent d'interprétations basées sur la mécanique quantique, et les phénomènes macroscopiques sont conditionnés par ceux qui interviennent au niveau de la molécule et de son environnement, défauts et impuretés compris. Des quasi-particules (polarons, excitons par exemple) introduites dans les milieux inorganiques sont également utilisées pour interpréter les comportements électroniques et optiques des milieux organiques : elles y présentent des caractéristiques particulières liées à des concepts spécifiques aux milieux organiques (importance des interactions électrons-réseau notamment).

Dans un deuxième temps, la thématique des « polymères conducteurs » s'est enrichie avec l'apparition des premiers vrais composants organiques, pour finalement donner naissance à l'« électronique et optoélectronique organiques ». En effet, l'insertion des matériaux π -conjugués dans différents composants a définitivement scellé leur place de matériau incontournable au développement de cette thématique.

Les premiers composants organiques réellement apparus sont les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), avec des articles pionniers en 1987 pour les « petites molécules » telles que Alq3 [tan 87], et en 1990 pour les polymères π -conjugués : polyparaphénylène-vinylène [bur 90].

La naissance du photovoltaïque organique a ensuite été stimulée par le succès des OLEDs : alors que l'usage de photodiodes de type Schottky avec comme matériau semi-conducteur un polymère π -conjugué s'est révélé décevant pour dissocier les paires électron-trou [ant 94], dès 1992 une approche basée sur les systèmes polymères donneur-accepteur s'est révélée prometteuse pour générer et séparer les charges photo-induites [sar 92]. Rapidement, il est apparu que le bon système était un composite obtenu par mélange du donneur avec l'accepteur, qui produisait finalement un système de type hétérojonctions de volume [yu 95] et [hal 95] : les rendements initiaux, autour de 3 % en 2000, atteignent maintenant près de 8 % (annonce Solarmer de 7,9 % début 2010 : cf. le site solarmer.com, ou [lia 10]).

Pour sa part, la naissance du transistor organique est plus floue, avec selon G. Horowitz [hor 00] des premiers effets de champ relevés dans les organiques dès 1970 (mais à cette date, des composants photovoltaïques organiques avec des rendements inférieurs à 0,1 % avaient aussi été publiés [kao 81]!). En étant un peu cocardier, on peut dire que des propriétés intéressantes ont été relevées par un groupe français dès les années 1987, avec des phtalocyanines de lutécium [lav 87] ; cependant, et pour rester simple, les interprétations alors données sont physiquement très difficiles à admettre : le ballet d'électrons proposé (p. 69 de [lav 87]) ne pouvait pas être pris au sérieux [aut 89] alors que la démonstration de jonctions pn tout organiques venait d'être faite [mol2 88] ; le CNET avec notamment C. Clarisse a lui aussi participé à l'aventure [cla 87]. Mais ce sont surtout les groupes de R.H. Friend ([bur 88] et [bur 91]) et F. Garnier ([hor 90] et [gar 95]) qui ont alors largement contribué à l'émergence de cette thématique à laquelle on a modestement contribué [pic 94] ; son développement ne s'est réellement effectué qu'au début des années 2000 [hor 00], [dim 02], [sir 05] : cf. le chapitre 8.

Ainsi, ce n'est finalement que près d'un siècle après la découverte de la photoconductivité dans l'anthracène (en 1906 par Pocchetino) que s'est réalisé le « vieux rêve » de développer une électronique/optoélectronique à l'aide des milliers (voire des millions [pop 82]) de composés organiques que la synthèse organique permet de fabriquer à façon.

3. Ce que propose ce livre

Dans ce livre, on a essayé de rassembler les connaissances pratiquement indispensables à la compréhension des phénomènes propres aux composants organiques que les chimistes – physiciens – électroniciens se proposent actuellement de développer. Pour cela, nous avons fait le choix de proposer dans les chapitres 1 à 6 ce que l'on peut appeler les bases de l'électronique organique ; pour leur part, les chapitres 7 à 10 sont consacrés aux applications : développement des composants de l'électronique organique et précisions sur les débouchés plus pratiques (voire commerciaux).

Au début de la première partie du livre, nous avons pris le parti de nous appuyer sur les acquis de la physique du solide ordonné pour introduire notamment la structure de bande des milieux périodiques unidimensionnels (auxquels une chaîne de polymère peut être assimilée dans une première analyse). Nous avons ensuite introduit les concepts de niveaux localisés caractéristiques des milieux désordonnés (et initialement introduits dans le cas des semi-conducteurs inorganiques amorphes) : nous suivons en cela nos premières approches [mol 91 et mol 94], développées également par Reghu Menon, Yoon, Moses et Heeger [men 98]. Après avoir précisé les méthodes de détermination des niveaux énergétiques dans les systèmes moléculaires et macromoléculaires parfaits (sans

défauts de quelque nature que ce soit), l'effet des quasi-particules est ensuite introduit, notamment pour tenir compte des interactions charges-réseau ; nous insistons sur l'apport de ces quasi-particules à l'interprétation des mécanismes de transport. Le problème des interfaces est ensuite détaillé, tout comme celui de l'injection des charges dans les milieux assez résistifs comme le sont bien souvent les matériaux de l'électronique organique. La description des propriétés optiques est ensuite proposée en s'appuyant sur les propriétés photophysiques largement décrites ; le rôle des excitons est alors abordé et une description de leurs différentes formes est proposée ; enfin, le mécanisme du transfert de l'excitation entre molécules est alors étudié, et le rôle des agrégats est lui aussi discuté.

La deuxième partie du livre est consacrée aux développements pratiques, avec tout d'abord un chapitre plutôt technologique dans lequel sont décrites les méthodes de fabrication des composants en laboratoire ou par les premiers industriels du secteur ; les méthodes de caractérisation assez générales sont également abordées, avec une description plus pointue de la caractérisation optoélectronique des OLEDs ; le cas des transistors avec les mesures de mobilité, et le cas des cellules photovoltaïques sont traités dans les chapitres relatifs à ces composants. Nous montrerons ensuite dans les chapitres 8, 9 et 10, que l'origine du fonctionnement des différents composants peut être vue comme provenant de différents mécanismes d'excitation des systèmes π -conjugués. En effet, outre le dopage conventionnel (par transfert de charge, et peu exploitable pratiquement comme nous l'avons vu), d'autres types d'excitations peuvent modifier la densité de charges dans les organiques, et être exploitées très favorablement dans différents types de composants :

- excitation par effet de champ qui modifie localement (par interaction électrostatique) la concentration des charges dans une mince couche de transport (ce qui constitue bien en fait un dopage local) : structures TFT (*thin film transistor*) étudiées au chapitre 8, et représentées sommairement à la figure 0.1.

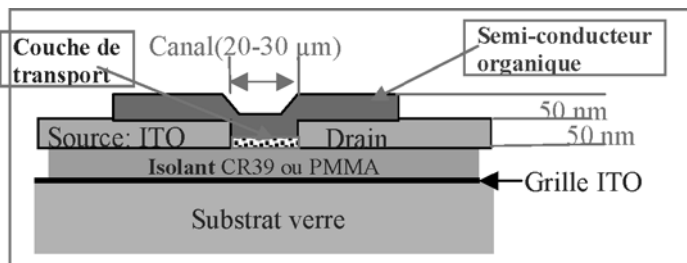


Figure 0.1. Structure sommaire d'un TFT.

- excitation électrique, avec injection de charges, de façon unipolaire (à une électrode) ou mieux bipolaire (injection de trous à l'anode et d'électrons à la cathode), avec des applications en électroluminescence (OLED) ou à l'éclairage : figure 0.2, où sont schématisées les étapes conduisant à l'émission radiative. Nous décrirons ensuite les méthodes qui conduisent à une amélioration du rendement lumineux (utilisation de matériaux phosphorescents) et du transport (couches spécifiques qui encadrent la couche émissive : par exemple, dans une structure p-i-n, couches n et p qui encadrent la couche émissive).

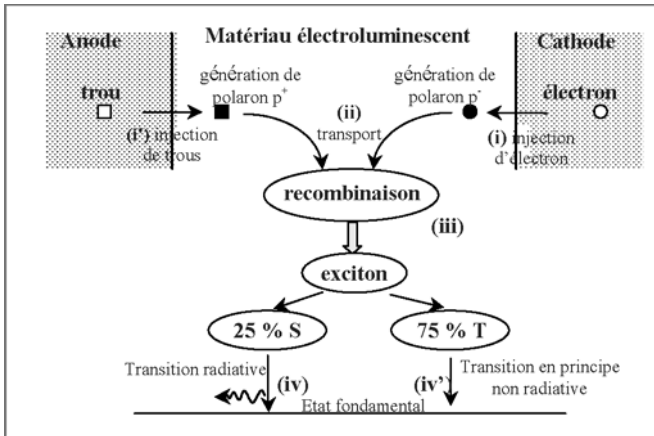


Figure 0.2. Les étapes de l'électroluminescence organique.

• excitation optique : par exemple, le rayonnement solaire peut générer des paires électrons-trous au sein du matériau organique. Ces particules liées l'une à l'autre par une forte interaction coulombienne dans les matériaux organiques (où la permittivité diélectrique est petite : $\epsilon_r \approx 3$), forment une quasi-particule (électron-trou) de type exciton ; nous décrivons alors les différentes étapes (figure 0.3) qui conduisent à la dissociation de cette quasi-particule (où la nature de l'interface matériau organique donneur - matériau organique accepteur joue un rôle essentiel), puis à la collection des charges. Nous verrons en particulier les différentes méthodes qui conduisent à une optimisation des performances de la cellule solaire organique ainsi réalisée.

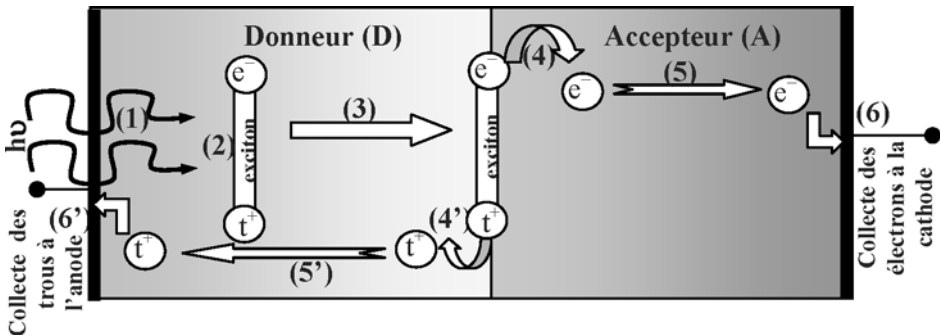


Figure 0.3. Les étapes de la conversion photovoltaïque organique : (1) absorption photonique, (2) photogénération d'excitons, (3) diffusion de l'exciton à l'interface D - A, (4 & 4') dissociation de l'exciton, (5 & 5') transport des charges, (6 & 6') collecte des charges aux électrodes.

Finalement, le manuscrit a été écrit avec l'objectif d'être « auto-suffisant » pour le lecteur, et de lui éviter alors de trop se disperser (dans un premier temps) vers des manuels/publications plus spécialisés. Ainsi, le manuel est destiné aux étudiants de troisième cycle et aux jeunes chercheurs du domaine, pour leur permettre d'aborder plus facilement un domaine pluridisciplinaire par nature... mais j'espère qu'il rendra aussi service aux chercheurs plus confirmés. C'est du moins ce que j'ai essayé de faire...

Chapitre 1

Rappels sur l'origine de la structure de bandes dans les milieux périodiques unidimensionnels

1. Introduction

En physique/électronique du solide, on étudie à partir de la théorie dualistique onde-corpuscule la propagation de l'onde de de Broglie associée aux électrons du solide : électrons externes des atomes constituant le solide qui confèrent à ce dernier ses propriétés spécifiques, notamment au niveau du transport (conductivités électrique et thermique).

De façon générale, on peut rappeler que la forme (en un point repéré par le vecteur \vec{r}) de la fonction d'onde associée à un électron d'énergie E est donnée par :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})e^{-j\omega t} = \psi(\vec{r})e^{-j\frac{E}{\hbar}t}, \quad (1)$$

où $\psi(\vec{r})$ est la fonction d'onde aux amplitudes qui vérifie l'équation de Schrödinger.

Si l'onde résultante $\Psi(\vec{r}, t)$ est une onde stationnaire, $\psi(\vec{r})$ est réelle.

Si l'onde résultante $\Psi(\vec{r}, t)$ est une onde progressive, $\psi(\vec{r})$ est de la forme :

$$\psi(\vec{r}) = f(\vec{r})e^{j\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (2)$$

où $f(\vec{r})$ est une fonction réelle, et $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{u}$ est le vecteur d'onde.

La configuration de potentiel la plus simple vue par des électrons dans un solide est celle dite de la cuvette à fond plat : elle est relative aux électrons libres, qui sont considérés comme étant simplement emprisonnés entre des murs de potentiel situés aux extrémités du solide (et sans autre interaction avec les constituants du solide). La prise en compte d'une interaction plus fine des électrons avec les atomes situés aux nœuds du réseau conduit à considérer que les électrons ne sont plus que semi-libres (on dit aussi quasi libres) dans le solide : selon la forme (et l'intensité) de l'interaction des électrons avec le réseau, on considérera que leur liaison est faible ou forte. À partir de la représentation de la liaison faible et de la liaison forte, on peut déduire au mieux la structure en bandes d'énergie dont découle habituellement la physique et l'électronique du solide cristallin (en général inorganique) : ces traitements sont faits dans des livres spécialisés : cf. par exemple A. Moliton, *Physique des matériaux pour l'électronique*, Hermès, 2007 (livre noté par la suite Phys-Mat_AM). Ici, on se limitera à rappeler de la façon la plus simple comment cette structure en bandes peut être mise en évidence.

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

2.1. L'électron libre : approximation d'ordre zéro

Les propriétés de conduction électrique d'un métal ont historiquement pu être interprétées à partir de la théorie la plus basique, celle des électrons libres, qui consiste à considérer que les électrons de conduction (libres) se déplacent dans une cuvette de potentiel à fond plat ; dans ce modèle, les électrons sont simplement enfermés dans un puits de potentiel dont les limites coïncident avec celles du solide : le potentiel est nul entre les deux parois du puits de hauteur infinie. À trois dimensions, le problème est celui de la boîte de potentiel.

De manière plus précise, pour rendre compte des propriétés électriques des semi-conducteurs et des isolants (où les électrons ne sont plus libres), et affiner celles des métaux, il faut avoir recours à des modèles de potentiels plus élaborés ; ils font intervenir de façon plus fine les interactions des électrons avec les noyaux des atomes situés aux nœuds du solide : le fond plat (associé à $V = V^0 = 0$) du puits de potentiel devient perturbé, ou même fortement modifié par le potentiel généré par ces noyaux. Avec un solide cristallin où les atomes sont répartis périodiquement dans certaines directions, ce potentiel est périodique, avec une profondeur qui dépend en fait de la nature du solide.

Selon la nature des liaisons, deux approches doivent en effet être considérées. Si la profondeur des puits est petite (liaison faible), un traitement du problème initial (électron libre) par la théorie des perturbations est possible. Si la profondeur des puits est assez grande (cristal covalent avec des électrons liés à des atomes donnés : liaison forte), une approche plus globale doit être menée (développement de Hückel pour les chimistes ; théorème de Floquet pour les physiciens).

2.2. Cas de la liaison faible

Cette approche consiste donc à affiner le modèle de la boîte de potentiel, dans lequel les électrons sont supposés être placés dans un potentiel nul avec un potentiel infini au niveau des parois afin d'emprisonner les électrons dans cette boîte de potentiel. Dans l'affinement de la liaison faible, on impose en plus aux électrons d'interagir avec un potentiel périodique interne généré par le réseau cristallin (potentiel coulombien en $1/r$ produit par les ions placés aux nœuds du réseau). Sur la figure 1.1, on a représenté une rangée périodique d'atomes espacés de a , avec des électrons appartenant à une orbitale de rayon R (figure 1.1-a) ; une représentation unidimensionnelle de l'énergie potentielle des électrons est donnée sur la figure 1.1-b, avec la condition $a < 2R$.

Selon la direction définie par la droite Ox joignant les noyaux des atomes, lorsque l'électron se rapproche du noyau, le potentiel diverge. En fait, l'étude du potentiel strictement selon Ox n'a pas de réalité physique, puisque les électrons que nous considérons ici sont les électrons de conduction situés sur les couches externes : selon une droite (D) ne passant pas par les noyaux, la distance électron-noyau ne tend plus vers zéro et les potentiels qui tendent vers des valeurs finies se raccordent. De plus, la condition $a < 2R$ abaisse (par fort surcroisement des deux courbes de potentiel) la barrière qui existe à mi-chemin de deux noyaux adjacents ; elle permet d'obtenir dans le solide un potentiel résultant qui présente de faibles fluctuations périodiques. La

représentation initiale du potentiel par une cuvette à fond plat (approximation d'ordre zéro pour les électrons libres) est alors remplacée par une cuvette à fond périodique ; en première approximation et à une dimension ($r \equiv x$), le potentiel peut être mis sous la forme :

$$V(x) = w(x) = w_0 \cos \frac{2\pi}{a} x. \tag{3}$$

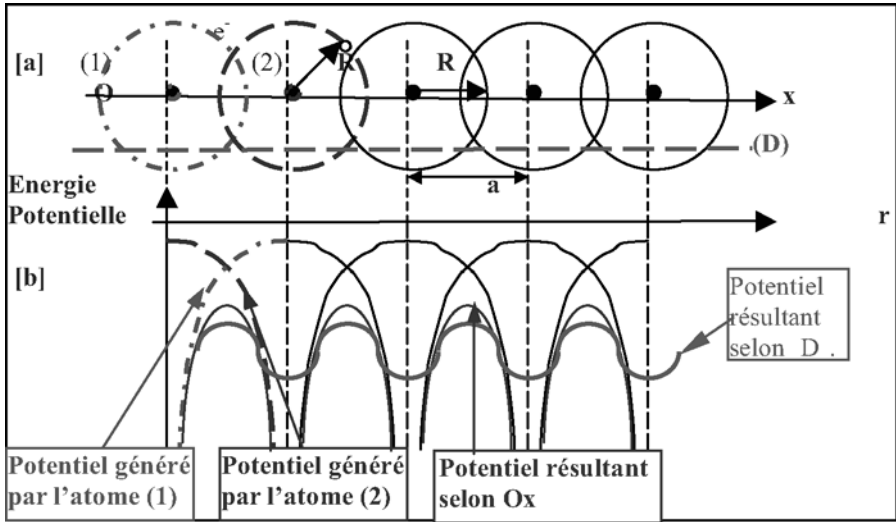


Figure 1.1. Cas de la liaison faible.

(a) Orbitales atomiques (orbitales s de rayon R) dans un réseau périodique (période a) vérifiant la condition $a < 2R$.

(b) Énergie potentielle résultante (courbe épaisse) vue par les électrons en représentation 1D.

Le terme w_0 , et donc la perturbation par le réseau cristallin, sont d'autant plus petits que la condition $a < 2R$ est bien vérifiée : de façon pratique, plus a est petit devant $2R$, plus la perturbation est faible, et plus le traitement du problème par la méthode des perturbations est justifié ; l'approximation correspondante (ordre 1 d'approximation avec

comme hamiltonien de perturbation $H^{(1)} = w_0 \cos \frac{2\pi}{a} x$) est celle de l'électron semi-libre

qui améliore celle de l'électron libre (qui ignore $H^{(1)}$). La théorie qui en découle, et qui correspond au cas de la liaison faible, s'applique bien à la liaison métallique : électron facilement délocalisé dans le réseau du fait de la faible valeur de w_0 .

2.3 Cas de la liaison forte

Cette approche correspond à un point de vue plus « chimique », qui consiste à déduire les propriétés du solide à partir des états propres des atomes qui le constituent, et de leur liaison chimique explicitée comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques. Ce raisonnement est en fait d'autant plus acceptable que les électrons considérés resteront localisés sur leur atome de rattachement : c'est l'approximation de la liaison forte d'autant plus justifiée que la condition $a \geq 2R$ est bien vérifiée

(figure 1.2-a) ; elle est généralement effectuée dans le cas des solides covalents, où les électrons de valence restent localisés entre deux atomes dont ils assurent la liaison liante.

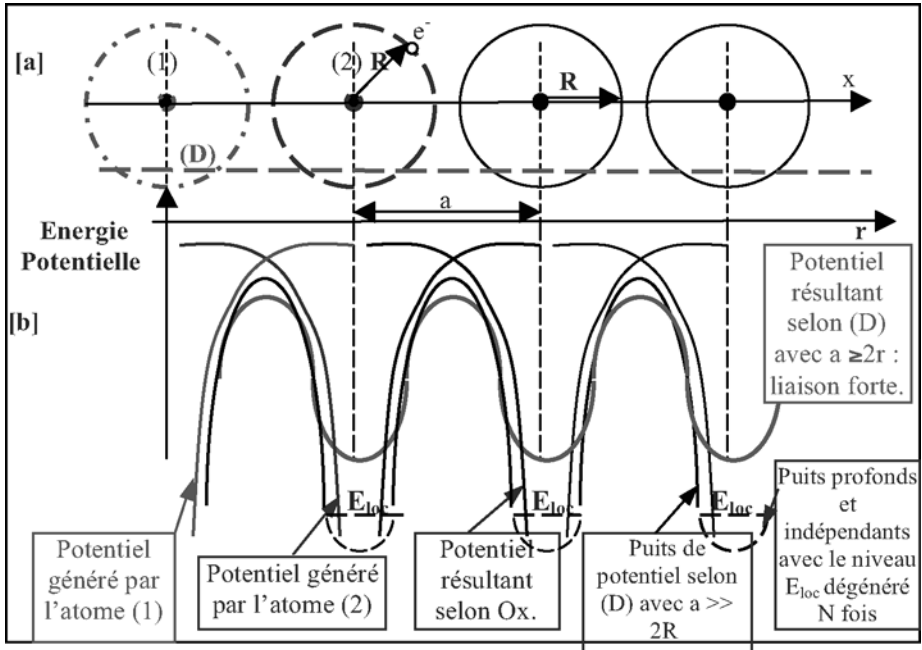


Figure 1.2. Cas de la liaison forte.

(a) Orbitales atomiques (orbitales s de rayon R) dans un réseau périodique (période a) vérifiant la condition $a \geq 2R$.

(b) Énergie potentielle résultante (courbe épaisse) vue par les électrons en représentation 1D.

Là encore, si on étudie la courbe de potentiel selon Ox , on obtient une fonction qui diverge lorsque les électrons se rapprochent des noyaux. Cette discontinuité est supprimée selon une droite (D) relative à des électrons de valence pour lesquels deux cas peuvent être envisagés (figure 1.2-b) :

- si $a \gg 2R$, des puits de potentiels très profonds apparaissent (car il n'y a pratiquement pas de surchappement entre les potentiels générés par deux noyaux adjacents). À la limite, si la chaîne à N atomes et à N électrons de valence est constituée par des liaisons suffisamment longues pour considérer que l'on a un système de N électrons indépendants (avec N puits de potentiels très profonds et indépendants les uns des autres), les niveaux d'énergie sont dégénérés d'ordre N (indiscernables les uns des autres puisqu'alors tous identiques, et notés E_{loc} sur la figure) ;
- si $a \geq 2R$, le rapprochement des atomes induit un faible surchappement des potentiels générés par les noyaux adjacents, et les puits de potentiel ne sont plus indépendants, ce qui lève la dégénérescence : les électrons d'une liaison peuvent interagir avec ceux d'une liaison voisine, et on obtient un éclatement des niveaux d'énergie en bande. On notera que les puits de potentiel résultants sont cependant beaucoup plus profonds que

dans le cas de la liaison faible ($a < 2R$), si bien que les électrons restent beaucoup plus localisés au voisinage de leur atome de rattachement. Compte tenu de la profondeur des puits, un simple traitement par la méthode des perturbations n'est plus possible contrairement au cas de la liaison forte. Il faut avoir recours au traitement par la méthode de Hückel ou à l'utilisation du théorème de Floquet pour résoudre le problème.

2.4. Choix entre approximation de la liaison faible et approximation de la liaison forte

Pour les métaux, leur comportement électrique est essentiellement conditionné par celui des électrons de conduction : comme nous l'avons souligné à la fin du paragraphe 2.2, ces électrons associés à une très forte délocalisation dans tout le réseau nécessitent une description dans le cadre de la liaison forte.

Pour leur part, les diélectriques (isolants) correspondent à une très forte localisation des électrons sur un ou deux atomes de rattachement : les diélectriques ne peuvent être décrits dans la théorie de la liaison forte.

Le cas des semi-conducteurs correspond à une localisation moindre des porteurs, qui peuvent en fait (pour les électrons les plus externes) être délocalisés sur l'ensemble du réseau : électrons semi-libres. Ainsi, selon la nature des électrons du semi-conducteur, il peut paraître plus légitime d'utiliser soit l'approximation de la liaison forte (électrons de valence des couches plus internes), soit l'approximation de la liaison faible (électrons de conduction).

3. Mise en évidence de la structure de bandes en liaison faible

3.1. Résultat préalable pour l'approximation d'ordre zéro

Bien que la description de la liaison faible corresponde essentiellement au traitement de la liaison métallique, il nous paraît malgré tout instructif de présenter les grandes lignes du raisonnement qui conduisent à expliquer l'origine des bandes pour ce cas, où le potentiel dans lequel se trouvent placés les électrons est représenté sur la figure 1.3 déduite de la figure 1.1.

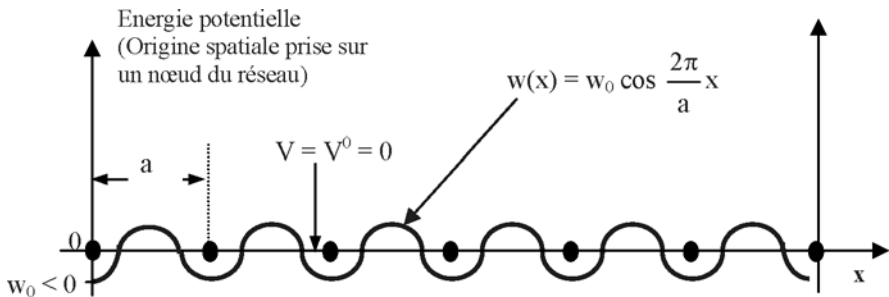


Figure 1.3. Courbe d'énergie potentielle $w(x) = w_0 \cos \frac{2\pi}{a} x$ montrant que $w_0 < 0$.

De façon préalable, on peut rappeler que dans le cas de l'électron libre (approximation d'ordre zéro), le potentiel correspond à celui de la cuvette à fond plat

(figure 1.2-a) ; elle est généralement effectuée dans le cas des solides covalents, où les électrons de valence restent localisés entre deux atomes dont ils assurent la liaison liante.

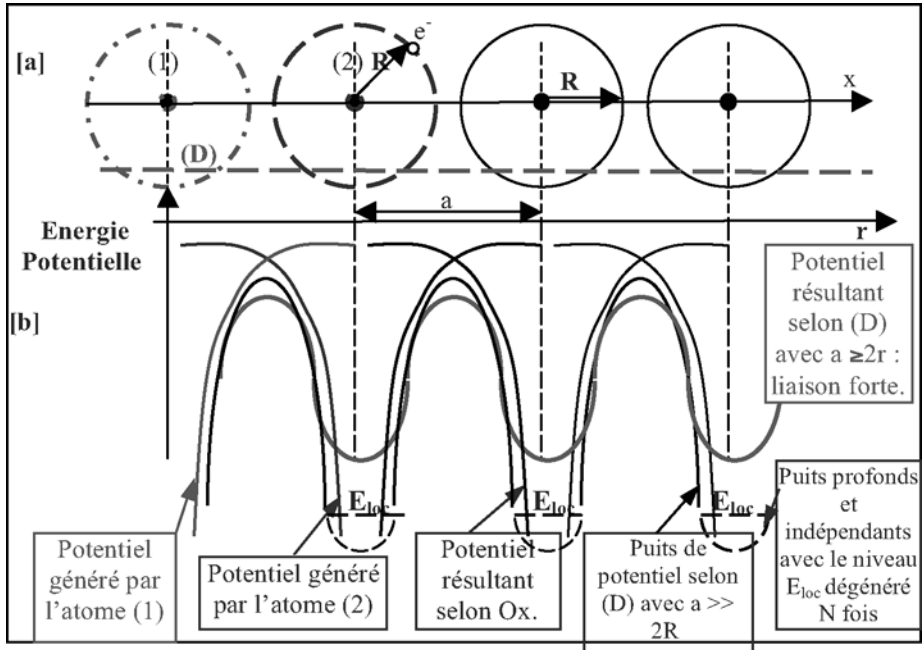


Figure 1.2. Cas de la liaison forte.

(a) Orbitales atomiques (orbitales s de rayon R) dans un réseau périodique (période a) vérifiant la condition $a \geq 2R$.

(b) Énergie potentielle résultante (courbe épaisse) vue par les électrons en représentation 1D.

Là encore, si on étudie la courbe de potentiel selon Ox , on obtient une fonction qui diverge lorsque les électrons se rapprochent des noyaux. Cette discontinuité est supprimée selon une droite (D) relative à des électrons de valence pour lesquels deux cas peuvent être envisagés (figure 1.2-b) :

- si $a \gg 2R$, des puits de potentiels très profonds apparaissent (car il n'y a pratiquement pas de surchappement entre les potentiels générés par deux noyaux adjacents). À la limite, si la chaîne à N atomes et à N électrons de valence est constituée par des liaisons suffisamment longues pour considérer que l'on a un système de N électrons indépendants (avec N puits de potentiels très profonds et indépendants les uns des autres), les niveaux d'énergie sont dégénérés d'ordre N (indiscernables les uns des autres puisqu'alors tous identiques, et notés E_{loc} sur la figure) ;
- si $a \geq 2R$, le rapprochement des atomes induit un faible surchappement des potentiels générés par les noyaux adjacents, et les puits de potentiel ne sont plus indépendants, ce qui lève la dégénérescence : les électrons d'une liaison peuvent interagir avec ceux d'une liaison voisine, et on obtient un éclatement des niveaux d'énergie en bande. On notera que les puits de potentiel résultants sont cependant beaucoup plus profonds que

Dans le cas de la liaison faible, on peut considérer que l'onde incidente associée à un électron n'est que faiblement perturbée par la chaîne linéaire, et son amplitude peut s'écrire à l'approximation d'ordre zéro sous la forme : $\Psi_{k_n}^0 = Ae^{ik_n x}$.

L'onde incidente dépendant du temps est alors $[\Psi_{k_n}^0(x,t)]_{inc.} = Ae^{i(k_n x - \omega t)}$: c'est l'expression d'une onde plane incidente progressive se déplaçant vers les $x > 0$.

Lorsque précisément $k = k_n$, cette onde est réfléchiée selon une onde se propageant vers les $x < 0$: $[\Psi_{k_n}^0(x,t)]_{refl.} = Ae^{i(k_n x + \omega t)}$.

Finalement, la superposition de ces ondes incidentes et réfléchies pour $k = k_n = n \frac{\pi}{a}$ conduit à l'établissement d'un régime d'ondes stationnaires qui peuvent prendre deux formes (solutions symétriques et antisymétriques) :

$$\Psi^+ \propto \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right) e^{-i\omega t} \text{ et } \Psi^- \propto \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) e^{-i\omega t}.$$

À ces deux solutions pour la fonction d'onde relative à des électrons vérifiant $k = k_n = n \frac{\pi}{a}$, il correspond deux types de probabilité de présence :

$$\rho^+ = \Psi^+ \Psi^{+*} \propto \cos^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \text{ et } \rho^- = \Psi^- \Psi^{-*} \propto \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right). \quad (8)$$

Pour une même valeur de k_n donnée, nous représentons sur la figure 1.5 les densités de probabilités de présence ρ^+ , ρ^- , et ρ relatives à des électrons décrits respectivement par l'onde stationnaire Ψ^+ , l'onde stationnaire Ψ^- , et l'onde progressive $[\Psi_{k_n}(x,t)] = Ae^{i(k_n x - \omega t)}$; compte tenu de sa forme, l'onde progressive correspond à $\rho =$ constante ; pour $k = k_n$, cette onde progressive ne pourrait en fait exister qu'en négligeant l'effet de réflexion sur le réseau de période spatiale a : approximation d'ordre zéro avec $V = V^0 = 0$; aussi, avec $V \neq V_0$, ce type d'onde ne peut exister que pour $k \neq k_n$.

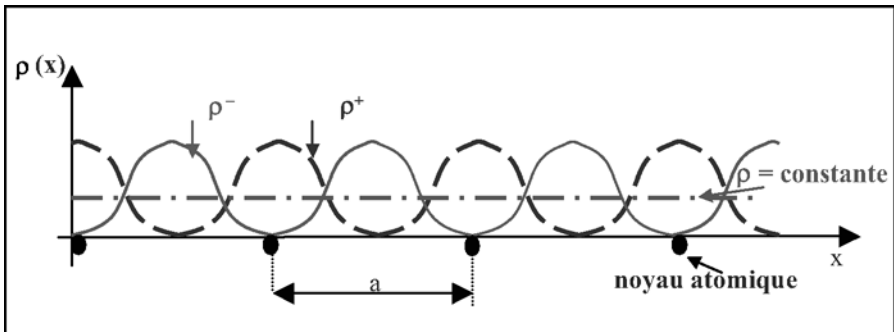


Figure 1.5. Densités de présence ρ^+ , ρ^- , ρ , associées respectivement aux ondes stationnaires Ψ^+ , Ψ^- , et à l'onde progressive.

Sur la représentation graphique de la figure 1.5, on voit que :

- à ρ^+ est associée une concentration maximum des électrons au voisinage des cœurs atomiques : cette configuration correspond à une énergie moyenne w^+ la plus basse (énergie coulombienne négative avec un module le plus grand puisque la distance électron-noyau est la plus petite) ;
- à ρ^- il correspond une concentration maximum des électrons à mi-chemin des noyaux, associée à une énergie w^- la plus haute (distance électron-noyau la plus grande en moyenne et potentiel coulombien petit en module) ;
- à $\rho = \text{constante}$ (égale répartition des électrons associée à une distance électron-noyau intermédiaire) il correspondrait une énergie intermédiaire (celle de l'approximation de l'électron libre).

Finalement, c'est l'existence pour une même valeur k_n de k ($k = k_n = n \frac{\pi}{a}$) de deux solutions physiques Ψ^+ et Ψ^- , qui génère deux valeurs pour l'énergie (figure 1.6 qui représente la courbe de dispersion de l'énergie $E = f(k)$) ; l'écart entre ces deux valeurs d'énergie correspond à un « gap » d'énergie $E_G = w^- - w^+$: c'est la bande interdite puisque l'on passe brutalement (pour la même valeur de $k = k_n$) de l'énergie w^+ à l'énergie w^- .

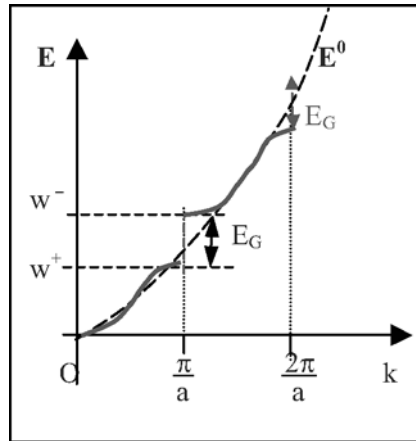


Figure 1.6. Courbe $E = f(k)$.

L'approximation d'ordre zéro, qui correspond à un potentiel de perturbation $w(x) = 0$ (on néglige totalement l'interaction des électrons avec le réseau : cuvette à fond plat) conduit à une énergie

$E^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. L'effet du réseau (par l'intermédiaire de la réflexion des ondes associées aux

électrons sur les atomes de la chaîne périodique) se traduit pour chaque valeur de $k = k_n = n \frac{\pi}{a}$ par l'existence de deux solutions pour l'énergie, avec $w^+ < w^-$ comme décrit dans le texte.

3.3. Estimation simple de la largeur de la bande interdite

Les fonctions Ψ^+ et Ψ^- , normées sur un segment $L = Na$ (c'est-à-dire correspondant à une chaîne 1D contenant $N + 1 \approx N$ atomes), sont telles que :

$$\int_0^{L=Na} |\Psi^+(x)|^2 dx = 1, \text{ soit } \Psi^+(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right)$$

$$\int_0^{L=Na} |\Psi^-(x)|^2 dx = 1, \text{ soit } \Psi^-(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right).$$

Le gap énergétique est donc égal à $E_G = w^- - w^+ = - (w^+ - w^-)$, soit :

$$E_G = - (\langle \Psi^+ | w(x) | \Psi^+ \rangle - \langle \Psi^- | w(x) | \Psi^- \rangle)$$

$$= - \frac{2w_0}{L} \int_0^L \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) [\cos^2\frac{\pi}{a}x - \sin^2\frac{\pi}{a}x] dx = - \frac{2w_0}{L} \int_0^L \cos^2\left(\frac{2\pi}{a}x\right) dx .$$

Finalement, on obtient $E_G = - w_0$, valeur positive car w_0 doit être négatif (courbe d'énergie potentielle minimum sur les noyaux où l'origine est prise : figure 1.3).

Avec ainsi $E_G = |w_0|$, on peut conclure que plus w_0 est grand, c'est-à-dire plus les interactions électron-réseau sont fortes, plus la bande interdite est large.

4. Mise en évidence de la structure de bandes en liaison forte pour un système unidimensionnel : théorème de Floquet

4.1. Forme du potentiel résultant

Considérons une chaîne infinie d'atomes espacés de a (période du réseau 1D) et vérifiant $a \geq 2R$ (figure 1.7-a). Numérotons les atomes de la figure... (0), (1), (2), ... (s - 1), (s)... , de telle sorte qu'en choisissant l'origine sur le noyau de l'atome (0), le noyau de l'atome s soit à la distance $r_s = s.a$ de l'origine.

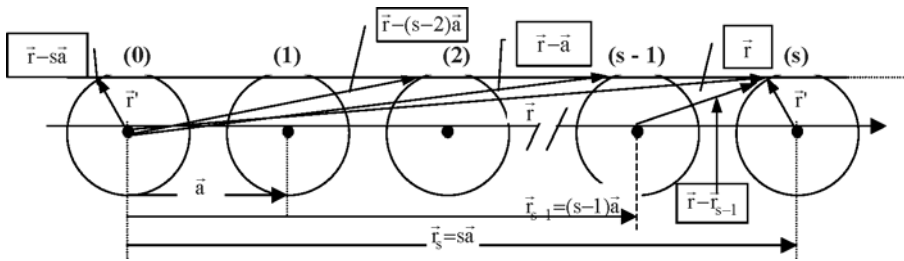


Figure 1.7- a. Repérage des atomes dans une chaîne 1D infinie.

Dans cette géométrie, le potentiel généré par l'atome (s) au point de l'espace repéré par \vec{r} , soit $v_s(\vec{r})$, est le même que celui généré par l'atome (0) au point \vec{r}' et noté de même $v_0(\vec{r}')$. En posant $\vec{r}_s = s\vec{a}$, et en remarquant que $\vec{r}_s + \vec{r}' = \vec{r}$, on a finalement $v_s(\vec{r}) = v_0(\vec{r}') = v_0(\vec{r} - \vec{r}_s)$.

Outre l'action de l'atome (s), un électron placé en \vec{r} subira l'action des atomes voisins, l'atome (s-1) générant en \vec{r} le potentiel $v_{s-1}(\vec{r}) = v_0(\vec{r} - \vec{r}_{s-1})$, et ainsi de suite.

Le potentiel résultant en \vec{r} peut donc en définitive s'écrire pour la chaîne de longueur infinie :

$$V(\vec{r}) = \sum_{s=-\infty}^{s=+\infty} v_s(\vec{r}) = \sum_{s=-\infty}^{s=+\infty} v_0(\vec{r} - \vec{r}_s). \quad (9)$$

Dès maintenant, on peut remarquer que ce potentiel résultant $V(\vec{r})$ est périodique avec la période \vec{a} , puisque la symétrie du problème dans ce cas de la chaîne infinie impose que le potentiel résultant en \vec{r} soit le même que celui calculé en $\vec{r} - \vec{a} \dots$, $\vec{r} - s\vec{a} \dots$:

quel que soit s entier positif ou négatif, on a : $V(\vec{r}) = V(\vec{r} - \vec{a}) = V(\vec{r} - s\vec{a})$. (9')

Le potentiel $V(\vec{r})$ dans lequel se trouve plongé chaque électron étant une fonction périodique, la fonction d'onde correspondante sera une fonction de Bloch. On utilisera ce résultat au paragraphe suivant pour établir le théorème de Floquet.

4.2. Forme de la fonction d'onde

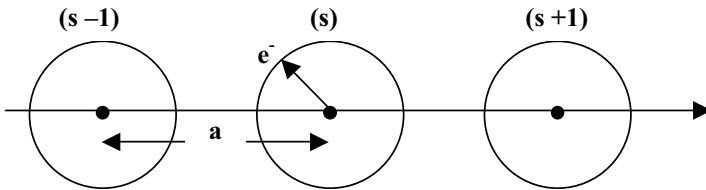


Figure 1.7-b. Système d'atomes pratiquement indépendants.

Si les atomes sont très éloignés les uns des autres (figure 1.7-b) pour que, sur une période a du réseau, l'électron de valence rattaché au noyau s ne ressente pas l'effet des noyaux voisins, le potentiel ressenti par un électron placé en \vec{r} se réduira à :

$v_s(\vec{r}) = v_0(\vec{r} - \vec{r}_s)$, et on a alors : $V(\vec{r}) \approx v_0(\vec{r} - \vec{r}_s)$.

De même, dans ce cas, la fonction d'onde de l'électron correspondra à celle obtenue avec le seul atome s , c'est-à-dire que la fonction d'onde sera la fonction d'onde atomique $\psi_s(\vec{r})$.

Si on rapproche les atomes, l'effet des atomes voisins se fera sentir sur l'électron placé en \vec{r} et la forme de la fonction d'onde proposée pour décrire l'état de cet électron correspond à celle proposée pour décrire les orbitales moléculaires dans la méthode LCAO (combinaison linéaire des orbitales atomiques) :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_s c_s \psi_s(\vec{r}), \quad (10')$$

où $\psi_s(\vec{r})$ est la fonction d'onde de l'électron situé en \vec{r} et appartenant à l'atome s .

On voit ainsi que la forme (10') de solution choisie pour la fonction d'onde est semblable à celle (9) suivie par le potentiel dans lequel est placé l'électron.

Un raisonnement similaire à celui mené avec le potentiel permet de dire que la fonction d'onde $\psi_s(\vec{r})$ relative à l'électron positionné en \vec{r} et appartenant à l'atome s est identique à celle d'un même électron placé en \vec{r}' sur l'atome 0 :

$$\psi_s(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}'), \text{ soit avec encore } \vec{r} = \vec{r}_s + \vec{r}', \psi_s(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r} - \vec{r}_s).$$

En définitive, et de façon analogue au potentiel (équation 9), on peut écrire :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{s=-\infty}^{+\infty} c_s \psi_0(\vec{r} - \vec{r}_s). \quad (10)$$

4.3. Effet de la périodicité du potentiel sur la forme de la fonction d'onde. Théorème de Floquet

On peut maintenant considérer que la fonction d'onde d'un électron placé en \vec{r} et appartenant à la chaîne périodique infinie peut s'écrire :

- soit sous la forme de la combinaison linéaire (10) : $\psi(\vec{r}) = \sum_{s=-\infty}^{+\infty} c_s \psi_0(\vec{r} - \vec{r}_s)$; cette

écriture correspond à un développement de Hückel de la fonction d'onde ;

- soit sous la forme d'une fonction de Bloch, le potentiel auquel l'électron est soumis étant périodique ; on a ainsi (cf. le § 3.1) :

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u(\vec{r}), \text{ avec } u(\vec{r}) = u(\vec{r} + \vec{a}). \quad (11)$$

D'une part, la forme de Bloch appliquée à la fonction d'onde calculée en $\vec{r} + \vec{a}$ permet d'écrire :

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{a}) = e^{i\vec{k}(\vec{r} + \vec{a})} u(\vec{r} + \vec{a}) = e^{i\vec{k}\vec{a}} e^{i\vec{k}\vec{r}} u(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{a}} \psi_k(\vec{r}). \quad (12)$$

De plus, en développant $\psi_k(\vec{r})$ contenue dans (12) selon Hückel (10), on obtient une première expression pour $\psi_k(\vec{r} + \vec{a})$:

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{a}) = e^{i\vec{k}\vec{a}} [\dots + c_0 \psi_0(\vec{r}) + c_1 \psi_0(\vec{r} - \vec{a}) + \dots + c_s \psi_0(\vec{r} - s\vec{a}) + \dots]. \quad (13)$$

D'autre part, le développement de type Hückel directement effectué sur $\psi_k(\vec{r} + \vec{a})$ donne :

$$\begin{aligned} \psi_k(\vec{r} + \vec{a}) = & \dots + c_0 \psi_0(\vec{r} + \vec{a}) + c_1 \psi_0(\vec{r} + \vec{a} - \vec{a}) + \dots \\ & + c_s \psi_0(\vec{r} + \vec{a} - s\vec{a}) + c_{s+1} \psi_0(\vec{r} + \vec{a} - [s+1]\vec{a}) + \dots \end{aligned} \quad (14)$$

L'identification terme à terme entre (13) et (14) donne par exemple :

$$\begin{aligned} e^{i\vec{k}\vec{a}} c_0 \psi_0(\vec{r}) &= c_1 \psi_0(\vec{r}), \text{ soit } c_1 = c_0 e^{i\vec{k}\vec{a}} \\ e^{i\vec{k}\vec{a}} c_1 \psi_0(\vec{r} - \vec{a}) &= c_2 \psi_0(\vec{r} + \vec{a} - 2\vec{a}), \text{ soit } c_2 = c_1 e^{i\vec{k}\vec{a}} \end{aligned}$$

$$e^{i\vec{k}\vec{a}} c_s \psi_0(\vec{r} - s\vec{a}) = c_{s+1} \psi_0(\vec{r} + \vec{a} - [s+1]\vec{a}), \text{ soit } c_{s+1} = c_s e^{i\vec{k}\vec{a}}.$$

De façon générale, on a donc :

$$c_s = c_{s-1} e^{i\vec{k}\vec{a}} = c_{s-2} e^{i\vec{k}\cdot 2\vec{a}} = \dots = c_0 e^{i\vec{k}\cdot s\vec{a}} = c_0 e^{i\vec{k}\cdot \vec{r}_s}. \quad (15)$$

On est ainsi conduit à la forme finale de la fonction d'onde (théorème de Floquet), que l'on peut écrire sous les deux formes équivalentes (avec par notation $\psi(\vec{r}) \equiv \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$) :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_s c_s \psi_s(\vec{r}), \text{ soit avec } c_s = c_0 e^{i\vec{k}\cdot \vec{r}_s} :$$

$$\psi(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = c_0 \sum_s e^{i\vec{k}\cdot \vec{r}_s} \psi_s(\vec{r}), \quad (16)$$

ou bien :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{s=-\infty}^{+\infty} c_s \psi_0(\vec{r} - \vec{r}_s) = c_0 \sum_{s=-\infty}^{+\infty} e^{i\vec{k}\cdot \vec{r}_s} \psi_0(\vec{r} - \vec{r}_s), \text{ avec } \vec{r}_s = s\vec{a}. \quad (17)$$

4.4. Étude en liaison forte de l'énergie d'un système unidimensionnel

4.4.1. Mise en équation du problème (avec $x \equiv r$: problème 1D)

Considérons l'atome n° s et son entourage. Autour de cet atome, le potentiel résultant est $V(x)$ (courbe en pointillés de la figure 1.8), alors que le potentiel serait $U_0(x)$ si on supposait que les atomes étaient suffisamment éloignés les uns des autres pour les considérer comme indépendants.

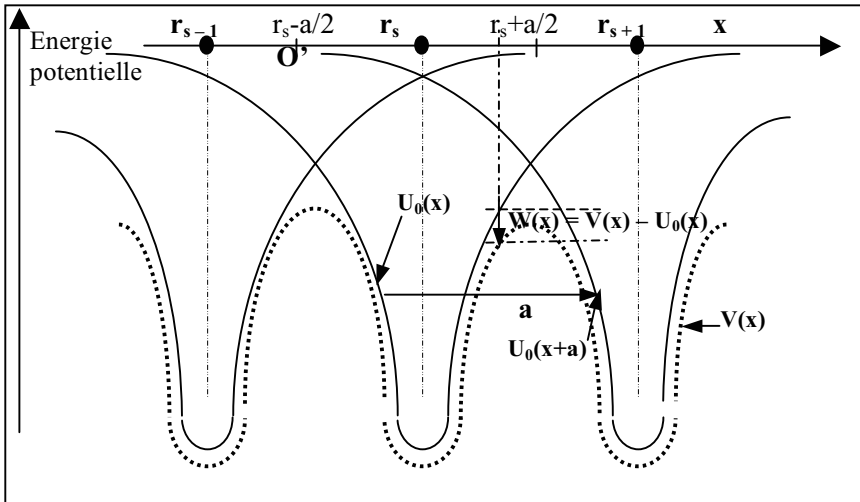


Figure 1.8. Mise en évidence de la fonction $W(x) = V(x) - U_0(x)$.

Comme le montre la figure 1.8, le potentiel $U_0(x)$ généré en x par le seul atome s est le même que le potentiel $U_0(x + a)$ généré par l'atome $(s + 1)$ en $(x + a)$: on a donc $U_0(x) = U_0(x + a)$, et le potentiel U_0 , produit par les atomes pris isolément (indépendamment) sur la chaîne, est périodique.

On constate également que pour $x \in \left] r_s - \frac{a}{2}, r_s + \frac{a}{2} \right[$, on a $V(x) \approx U_0(x)$, et ce d'autant mieux que l'on se situe au plus près de r_s (à mi-chemin de $r_s - a/2$ et $r_s + a/2$).

On pose alors $W(x) = V(x) - U_0(x)$ où $W(x)$ est petit ; de plus, comme $V(x) < U_0(x)$, on a $W(x) < 0$.

Écrivons alors successivement l'équation de Schrödinger :

- pour un électron décrit par la fonction d'onde $\psi_k(x)$ et placé en x dans le potentiel résultant $V(x)$ (où $\psi_k(x)$ et $V(x)$ tiennent compte de l'effet des atomes voisins) :

$$E\psi_k(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_k(x) + V(x)\psi_k(x). \quad (18)$$

- pour un électron appartenant à l'atome isolé de numéro s : la fonction d'onde de l'électron positionné en x sur cet atome isolé est la fonction $\psi_s(x) = \psi_0(x - sa)$, alors que le potentiel est $U_0(x) = U_0(x - sa)$; en notant E_0 son énergie, on a :

$$E_0\psi_0(x - sa) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_0(x - sa) + U_0(x)\psi_0(x - sa). \quad (19)$$

Multiplions les deux membres de cette équation par $c_0 e^{ikr_s}$ (avec $r_s = sa$) et sommons sur s :

$$E_0 \sum_s c_0 e^{ikr_s} \psi_0(x - r_s) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \left[\sum_s c_0 e^{ikr_s} \psi_0(x - r_s) \right] + U_0(x) \sum_s e^{ikr_s} \psi_0(x - r_s) ;$$

compte tenu de (17), cette équation s'écrit :

$$E_0\psi_k(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_k(x) + U_0(x)\psi_k(x). \quad (20)$$

En effectuant la différence [(18) - (20)], on obtient :

$$(E - E_0)\psi_k(x) = [V(x) - U_0(x)]\psi_k(x). \quad (21)$$

Le potentiel $V(x)$ étant périodique, on a $V(x) = V(x - r_s)$, si bien que :

$$W(x) = [V(x) - U_0(x)] = [V(x - r_s) - U_0(x - r_s)] = W(x - r_s). \quad (22)$$

On notera que $W(x - r_s)$ est une fonction périodique de période a , et par conséquent indépendante de s , si bien que ce paramètre peut être « rentré » ou « sorti » du signe \sum_s indifféremment.

Finalement, (21) donne en développant $\psi_k(x)$ selon Floquet (17) :

$$(E - E_0)\psi_k(x) = c_0 \sum_s e^{ikr_s} W(x - r_s)\psi_0(x - r_s). \quad (23)$$

4.4.2. Calcul de l'énergie par intégration sur la chaîne supposée constituée par N atomes

Multiplions l'équation (23) par $\psi_k^*(x)$ et intégrons la sur toute la rangée de N atomes numérotés de 0 à $(N - 1)$; on obtient directement :

$$(E - E_0) \langle \psi_k(x) | \psi_k(x) \rangle = c_0 \sum_s e^{ikr_s} \int \psi_k^*(x) W(x - r_s) \psi_0(x - r_s) dx \quad (24)$$

À l'aide de (17), calculons $\langle \psi_k(x) | \psi_k(x) \rangle$ qui apparaît dans (24) :

$$\langle \psi_k(x) | \psi_k(x) \rangle = |c_0|^2 \sum_{s=0}^{s=N-1} \sum_{t=0}^{t=N-1} e^{i(ks-kt)a} \langle \psi_0(x - r_s) | \psi_0(x - r_t) \rangle.$$

Comme $\langle \psi_0(x - r_s) | \psi_0(x - r_t) \rangle = \delta_s^t$ (avec $\delta_s^t = 1$ si $s = t$, $\delta_s^t = 0$ si $s \neq t$), on a :

$$\langle \psi_k(x) | \psi_k(x) \rangle = |c_0|^2 \sum_{s=0}^{s=N-1} \sum_{t=0}^{t=N-1} e^{i(ks-kt)a} \delta_s^t = |c_0|^2 \sum_{s=0}^{s=N-1} e^{i(ks-ks)a} = |c_0|^2 \cdot N.$$

La condition de normalisation de la fonction $\psi_k(x)$: $\langle \psi_k(x) | \psi_k(x) \rangle = 1 = |c_0|^2 \cdot N$, permet d'obtenir :

$$c_0 = \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (25)$$

De (24) on peut alors déduire [avec selon (17) : $\psi_k^*(x) = c_0^* \sum_t e^{-ikr_t} \psi_0^*(x - r_t)$] :

$$(E - E_0) = |c_0|^2 \sum_s e^{ikr_s} \sum_t e^{-ikr_t} \int \psi_0^*(x - r_t) W(x - r_s) \psi_0(x - r_s) dx, \text{ soit avec (25) :}$$

$$E - E_0 = \frac{1}{N} \sum_{s,t} e^{ik(s-t)a} \int \psi_0^*(x - ta) W(x - sa) \psi_0(x - sa) dx.$$

Cette expression peut aussi s'écrire :

$$E = E_0 + \frac{1}{N} \sum_{s,t} e^{ik(s-t)a} \langle \psi_0(x - ta) | W(x - sa) | \psi_0(x - sa) \rangle. \quad (26)$$

Utilisons les conditions de Hückel qui ne retiennent que les couplages avec les premiers voisins :

$$\begin{aligned} \langle \psi_0(x - ta) | W(x - sa) | \psi_0(x - sa) \rangle \\ = \langle \psi_t(x) | W | \psi_s(x) \rangle = \begin{cases} -\alpha \text{ pour } s = t \text{ (avec } \alpha > 0 \text{ car } W < 0) \\ -\beta \text{ pour } s = t \pm 1 \\ 0 \text{ dans les autres cas} \end{cases} \end{aligned} \quad (27)$$

Comme $W < 0$, si les orbitales ψ_t et ψ_s sont de même signe on a $-\beta < 0$; $-\beta$ est l'intégrale de résonance (appelée aussi intégrale de transfert) entre l'électron s et l'électron t .

Dans cette approximation, l'expression (26) de l'énergie suite à la sommation sur s (qui varie de $s_0 = 0$ à $s_{N-1} = N - 1$) donne :

$$E = E_0 + \frac{1}{N} \left[\sum_t e^{ik(s_0-t)a} \langle \psi_t | W | \psi_{s_0} \rangle + \sum_t e^{ik(s_1-t)a} \langle \psi_t | W | \psi_{s_1} \rangle + \dots \right. \\ \left. \dots + \sum_t e^{ik(s_{N-1}-t)a} \langle \psi_t | W | \psi_{s_{N-1}} \rangle \right] \quad (28)$$

Chaque terme de la somme entre crochets qui comporte N termes (puisque s prend N valeurs) donne en fait une même contribution, chacune étant de la forme :

$$\sum_t e^{ik(s_j-t)a} \langle \psi_t | W | \psi_{s_j} \rangle \\ = \underbrace{e^{ik(0)a}}_{s_j = t} (-\alpha) + \underbrace{e^{ik(-1)a}}_{s_j = t-1} (-\beta) + \underbrace{e^{ik(+1)a}}_{s_j = t+1} (-\beta) = -\alpha - \beta e^{-ika} - \beta e^{ika} \quad (29)$$

Finalement le crochet de l'expression (28) est égal $N [-\alpha - \beta e^{-ika} - \beta e^{ika}]$, et l'énergie E a pour expression :

$$E = E_0 - \alpha - \beta e^{-ika} - \beta e^{ika} = E_0 - \left[\alpha + 2\beta \left(\frac{e^{ika} + e^{-ika}}{2} \right) \right] = E_0 - [\alpha + 2\beta \cos ka],$$

que l'on peut écrire :

$$E = E_0 - \alpha - 2\beta \cos ka. \quad (30)$$

La représentation graphique $E = f(k)$ est donnée sur la figure 1.9 (courbe de dispersion de l'énergie) ; on peut voir que l'amplitude de la variation de E en fonction de k vaut 4β : les bandes permises sont d'autant plus larges que β est grand (forte intégrale de transfert entre électrons d'atomes plus proches voisins).

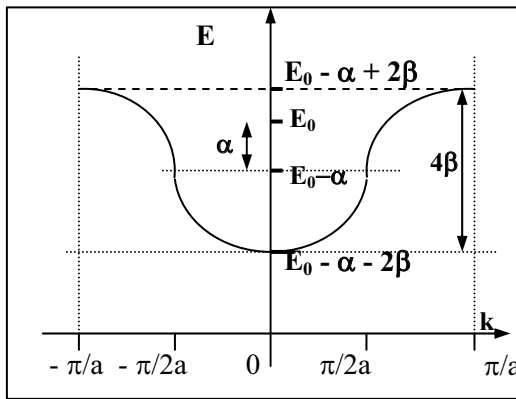


Figure 1.9. Courbe de dispersion $E = f(k)$ dans l'approximation de la liaison forte et des approximations de Hückel.

5. Conditions d'apparition des bandes (sans ou avec bandes interdites)

5.1. Signification physique des termes ($E_0 - \alpha$) et β

À partir de (19) : $E_0 \psi_0(x - sa) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_0(x - sa) + U_0(x) \psi_0(x - sa)$, et des expressions (27), on a :

$$\begin{cases} E_0 = \langle \psi_0(x - sa) | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_0(x) | \psi_0(x - sa) \rangle \\ -\alpha = \langle \psi_0(x - sa) | W(x - sa) | \psi_0(x - sa) \rangle \end{cases} \quad (19')$$

(une des conditions (27) de Hückel)

si bien qu'avec $W(x - sa) = W(x)$ (périodicité de W : expression (22)) :

$$\begin{aligned} E_0 - \alpha &= \langle \psi_0(x - sa) | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_0(x) + W(x) | \psi_0(x - sa) \rangle \\ &= \langle \psi_s(x) | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_0(x) + W(x) | \psi_s(x) \rangle, \text{ soit :} \\ (E_0 - \alpha) &= \langle \psi_s(x) | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x) | \psi_s(x) \rangle, \end{aligned} \quad (31)$$

puisque $V(x) = U_0(x) + W(x)$.

De par les expressions des termes entre « bracket », on peut donc dire que :

- le terme E_0 représente l'énergie d'un électron situé sur un atome s donné et placé dans un potentiel généré par cet atome donné seul (potentiel $U_0(x)$: eqn 19') ;
- le terme $(-\alpha)$ représente l'énergie d'un électron (situé sur un atome s donné) placé sous la seule influence des atomes voisins de cet atome (potentiel $W(x)$: eqn (27)) ;
- le terme $(E_0 - \alpha) = E'_0$ représente l'énergie d'un électron situé sur un atome s donné et placé dans le potentiel résultant général $V(x)$: eqn 31 (potentiel $V(x) = U_0(x) + W(x)$) généré par cet atome donné (potentiel $U_0(x)$) et ses atomes voisins (potentiel $W(x)$) : zone I de la figure 1.10.

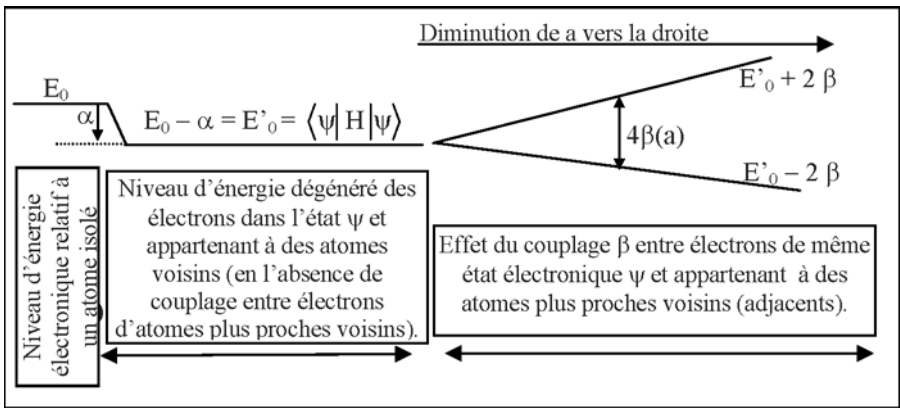


Figure 1.10. Schématisation de l'effet du couplage entre électrons de même état électronique (dans la zone II, a diminue et l'interaction entre atomes augmente comme $\beta(a)$).

Pour sa part, β a été défini tel que (équations (27)) :

$$-\beta = \langle \psi_0(x - ta) | W(x - sa) | \psi_0(x - sa) \rangle = \langle \psi_t | W | \psi_s \rangle, \text{ avec } s = t \pm 1 :$$

ce terme correspond donc à l'énergie de couplage de l'électron d'un atome s donné avec les électrons dans le même état mais appartenant aux atomes t immédiatement voisins ($t = s \pm 1$) ; ce couplage se fait par l'intermédiaire du potentiel de perturbation $W(x)$ produit par les atomes voisins ; c'est lui qui produit la levée de dégénérescence (zone II de la figure 1.10) qui correspond à la bande d'énergies permises (figure 1.9).

Comme la perturbation W due aux atomes voisins augmente lorsque l'on rapproche les atomes (diminution du pas a du réseau), on a un élargissement de la bande permise lorsque le pas a diminue, et $\beta = \beta(a)$ [zone II de la figure 1.10].

Par ailleurs, ce terme $-\beta$ peut aussi être vu comme l'énergie de la population électronique associée à l'intégrale de recouvrement $S_{t,s} = \langle \psi_t | \psi_s \rangle$.

5.2. Formation d'une bande d'énergie permise sans gap

Dans le cas de la liaison forte, on a une représentation plus chimique (que dans la liaison faible) de la liaison entre les atomes ; l'espacement entre les atomes est conséquent, si bien que localement le potentiel périodique varie suffisamment afin que les orbitales atomiques spécifiques à chaque atome conservent une identité : ces orbitales se lient alors l'une à l'autre sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (théorème de Floquet).

Si un seul type d'orbitales atomiques existe, l'énergie évolue sous la forme d'une bande permise, de hauteur 4β pour une chaîne d'atomes (où β traduit le couplage entre atomes adjacents) : figure 1.9.

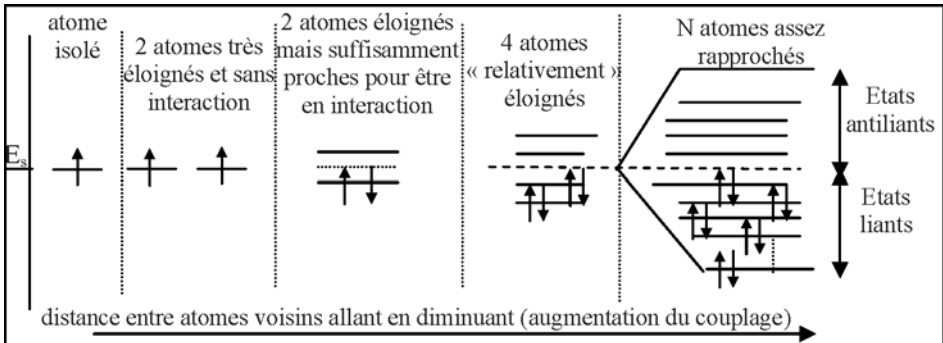


Figure 1.11. Niveaux d'énergie d'une chaîne d'atomes, chaque atome contribuant aux liaisons par un électron s ; formation d'une bande d'énergie, sans gap.

Si les seules orbitales atomiques considérées sont de type s (fonction d'onde à symétrie sphérique correspondant à un état s : cf. l'annexe au § 6), les états de bas de bande correspondent à des combinaisons liantes entre orbitales, alors que les états de haut de bande correspondent à des orbitales de type antiliantes (figure 1.11, avec un électron relatif à une orbitale s par atome) : en effet, dans l'expression (17) de la fonction d'onde pour la chaîne linéaire d'atomes (théorème de Floquet), l'amplitude de la fonction d'onde est modulée par le terme en $\exp(ikr_p) \equiv \exp(ik_p ta)$ où $r_p = ta$; pour $p = 0$, $k_p = 0$ et la longueur d'onde $\lambda_p = 2\pi/k_p$ tend vers l'infini (et il n'y a donc pas de points nodaux si

bien que l'état est liant), alors que pour $k_p = \pi/a$, on a $\lambda_p = 2a$ et les orbitales atomiques entre deux atomes adjacents sont en opposition de phase (avec des points nodaux entre chaque atome caractéristiques du caractère antiliant) : cf. Phys-Mat_AM, chapitre 7.

Si la chaîne atomique est constituée par N atomes, on obtient N niveaux en tout, soit $N/2$ niveaux liants ; comme on peut loger deux électrons par niveau (en tenant compte du spin), les N électrons fournis par les N atomes rempliront les $N/2$ niveaux liants (alors que les $N/2$ niveaux antiliants restent vides) : figure 1.11.

On pourra également remarquer que pour une largeur de bande permise donnée égale à 4β , lorsque N augmente les niveaux doivent être de plus en plus serrés.

5.3. Conditions d'apparition des bandes interdites

Pour qu'un système de bande interdite apparaisse (zone II de la figure 1.12), il faut que l'éclatement en bandes se fasse à partir de deux (ou plus) niveaux distincts (zone I de la figure 1.12) : c'est ce que l'on réalise (de façon sommaire) sur la figure 1.12, qui correspond à un système constitué par une chaîne atomique dont chaque atome présente deux états ψ et ϕ distincts (tels que $E_0^\psi = \langle \psi | H | \psi \rangle$ et $E_0^\phi = \langle \phi | H | \phi \rangle$) : le gap E_G peut ainsi apparaître dans un cristal constitué par des atomes faisant intervenir différents types d'électrons (dans des états atomiques différents, s et p par exemple) ; la valeur de ce gap provient alors de la différence d'énergie entre ces différentes orbitales atomiques.

En effet, dans la zone II de la figure 1.12, lorsque l'on rapproche les atomes, chaque niveau dégénéré éclate en bande permise, chacune étant relative dans un premier temps à l'état de départ : lorsque l'éclatement est suffisamment important (a suffisamment petit) pour que les états se mélangent (à partir du point M), les deux bandes permises sont alors séparées par une bande interdite. Dans le chapitre 2 et pour le carbone (milieu 3D), on décrira plus précisément ce phénomène.

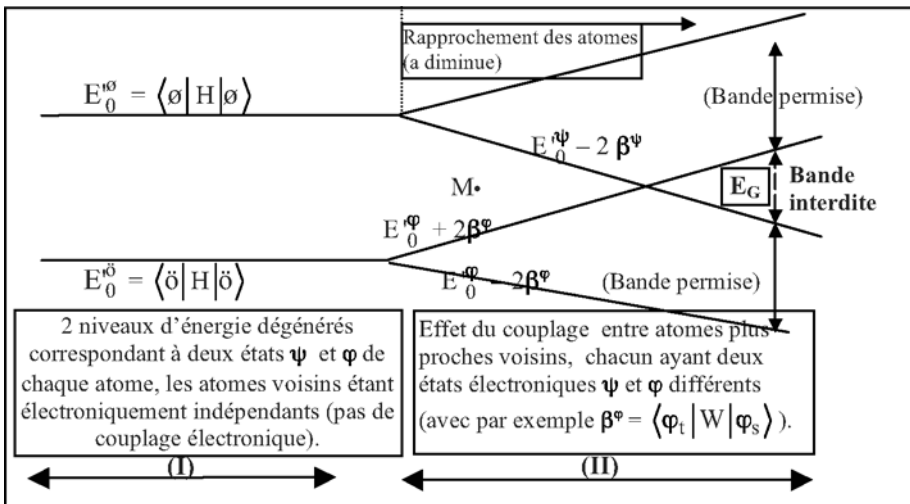


Figure 1.12. Schématisation en première approche de l'apparition de la bande interdite par considération d'électrons dans deux états ψ et ϕ différents pour chaque atome.

5.4. Remarque : exemples de systèmes où l'ouverture d'un gap peut ainsi se produire

- On peut citer les trois exemples suivants (pour le détail, cf. ch. 7 de Phys-Mat_AM) :
- si lors de la formation de l'état condensé, les deux types d'orbitales (orbitales s et p par exemple) fusionnent pour s'hybrider, on a encore formation d'orbitales liantes et antiliantes : c'est la différence d'énergie entre les bandes liantes et antiliantes correspondantes qui génère le gap d'énergie ; ce problème à 3D (orbitales hybrides sp^3 par exemple) est alors relatif à celui du cristal de diamant (cf. le chapitre 2) ;
 - apparition d'un gap dans un cristal de période $2a$ constitué par des atomes de différentes natures chimiques (cristal de type AB constitué par une distribution alternée d'atomes de type A et B distants de a) ;
 - dans un cristal constitué par un seul type d'atomes A mais dont la maille est dissymétrique (cristal distordu) suite à une alternance des longueurs de liaison, on ouvre un gap au milieu de la bande (cf. le cas du polyacétylène au chapitre 2).

6. Exercice : justification rapide du théorème de Bloch

La fonction d'onde d'un électron semi-libre placé dans un potentiel périodique (de période a tel que la dimension du cristal soit $L = Na$) est recherchée sous la forme $\psi_k(x) = e^{ikx}u(x)$, où e^{ikx} est la forme de solution à l'ordre zéro (électron libre) ; pour préciser la condition que doit vérifier la fonction $u(x)$:

1- Écrire la condition qu'impose la périodicité du potentiel d'interaction sur la probabilité de présence des électrons ; en déduire que la fonction d'onde doit vérifier la relation $\psi(x + a) = C\psi(x)$, relation dans laquelle on précisera C , et que l'on écrira N fois.

2- De la comparaison de l'expression ainsi obtenue avec celle décrivant les conditions aux limites périodiques (CLP), déduire la condition sur $u(x)$.

1- La périodicité de l'énergie potentielle entraîne la périodicité de la probabilité de présence d'un électron (puisque l'électron perçoit la même interaction suite à un déplacement égal à la période du réseau) ; on peut donc écrire :

$$|\psi(x)|^2 = |\psi(x + a)|^2 \quad (1)$$

ce qui impose à la fonction d'onde de vérifier une relation du type :

$$\psi(x + a) = e^{i\lambda} \psi(x) \quad (2)$$

que l'on peut écrire :

$$\psi(x + a) = C\psi(x) \quad (2')$$

en posant :

$$C = e^{i\lambda} . \quad (2'')$$

La relation (2') écrite N fois permet alors d'obtenir :

$$\psi(x + Na) = C^N \psi(x) \quad (3)$$

2 - Par ailleurs, les CLP (conditions périodiques de Born Von Karman) s'écrivent pour un matériau 1D de longueur $L = Na$:

$$\psi(x + Na) = \psi(x), \quad (4)$$

dont l'identification avec (3) conduit finalement à $C^N = 1$; C apparaît ainsi comme la racine $N^{\text{ième}}$ de l'unité, soit :

$$C = \exp\left(i \frac{2\pi n}{N}\right), \quad (5)$$

avec $n = 0, 1, 2, \dots, N - 1$.

La comparaison de (5) avec (2'') montre que λ doit donc être de la forme $\lambda = \frac{2\pi}{N} n$.

Finalement, la recherche de $\psi(x)$ sous la forme $\psi_k(x) = e^{ikx} u(x)$, (6)

légitime puisque la solution à l'ordre zéro est $\psi_k^0(x) = e^{ikx}$, conduit à écrire :

$$\left. \begin{aligned} \psi_k(x+a) &= e^{ik(x+a)} u(x+a) = e^{ikx} e^{ika} u(x+a) \\ &\stackrel{(2'')}{=} C \psi_k(x) = e^{i \frac{2\pi}{N} n} \psi_k(x) \\ &\stackrel{(7)}{=} e^{i \frac{2\pi}{N} n} e^{ikx} u(x) \end{aligned} \right\} \Rightarrow u(x) = u(x+a)$$

avec $ka = \frac{2\pi}{N} n$, soit k de la forme $k_n = \frac{2\pi}{Na} n = \frac{2\pi}{L} n$.

7. Annexe : rappels sur les orbitales atomiques et moléculaires

7.1. Les orbitales atomiques s et p

Dans l'approximation qui conduit à la configuration atomique (décrite par les nombres quantiques n, l, m, \dots), on considère que chaque électron de l'atome étudié se déplace dans un potentiel à symétrie sphérique qui résulte :

- du potentiel du noyau qui varie en $1/r$;
- du potentiel supposé sphérique en première approximation et qui représente globalement l'action des autres électrons.

L'état électronique est alors représenté par une fonction d'onde $\psi_{n, l, m}$ qui dépend des trois nombres quantiques n, l, m alors que l'énergie ne dépend que de n et de l (le degré de dégénérescence est alors égal au nombre de valeurs que peut prendre m).

7.1.1. Orbitales s

Pour $l = 0$, les orbitales atomiques sont appelées orbitales s et les fonctions d'onde ne dépendent que de n : $\Psi_{n, l, m} = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi) = R_{n, l} \Theta_{l, m} \Phi_m = R_{n, 0} \Theta_{0, 0} \Phi_0$,

avec : $\Theta_{0, 0} = \frac{\sqrt{2}}{2}$ et $\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$.

Ces fonctions d'onde ne dépendent ni de θ , ni de φ ; seul $R(r)$ prend des valeurs différentes lorsque le nombre quantique principal n varie. L'orbitale s possède donc la symétrie sphérique (figure 1.13).

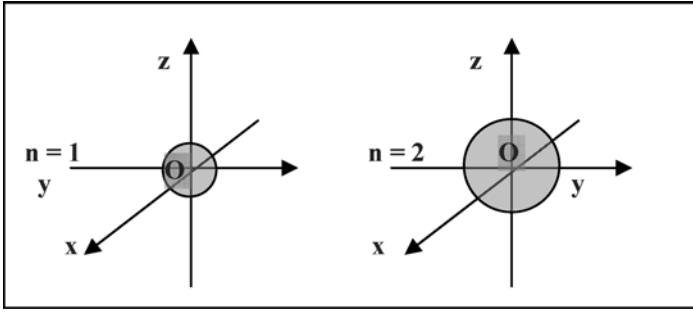


Figure 1.13. Représentation des orbitales s.

7.1.2. Orbitales p

Pour $l = 1, m = -1, 0, 1$ et les orbitales sont appelées orbitales p :

$$m = 0 : \Theta_{1,0} = (\sqrt{6}/2) \cos \theta \quad \text{et} \quad \Phi_0 = 1/\sqrt{2\pi}$$

$$m = 1 : \Theta_{1,1} = (\sqrt{3}/2) \sin \theta \quad \text{et} \quad \Phi_1 = (1/\sqrt{\pi}) \cos \phi$$

$$m = -1 : \Theta_{1,-1} = (\sqrt{3}/2) \sin \theta \quad \text{et} \quad \Phi_{-1} = (1/\sqrt{\pi}) \sin \phi$$

Si $R(r)$ représente la fonction $R_{n,1}$, invariable lorsque m varie, les fonctions d'onde décrivant les trois états p précédents sont de la forme :

$$\Psi_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} R(r) \cos \theta \tag{1}$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} R(r) \sin \theta \cos \phi \tag{2}$$

$$\Psi_{-1} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} R(r) \sin \theta \sin \phi \tag{3}$$

Avec $R(r) = R(r_f)$ telle que r_f ait une valeur définie par la relation $\int_0^{r_f} |R(r)|^2 r^2 dr = 95\%$ ces fonctions (1), (2), (3) représentent conventionnellement les orbitales.

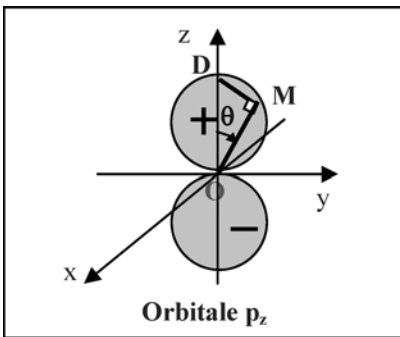


Figure 1.14. Forme de l'orbitale p_z ; Les signes + et - correspondent au signe de Ψ_0 qui est celui de $\cos \theta$.

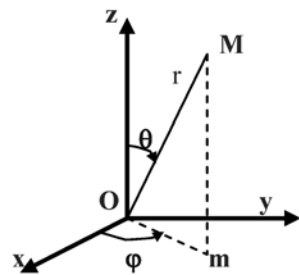


Figure 1.15. Choix habituel des coordonnées sphériques.

Étudions par exemple la forme de l'orbitale p_z (figure 1.14) : cette forme est associée au lieu des

points M décrits par $\Psi = OM$, où $\Psi = \Psi_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} R(r) \cos \theta = \|\overline{OM}\| = OM$.

Soit D le point de l'axe Oz, pour lequel $\cos \theta = 1$, et qui est donc tel que $OD = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} R(r)$.

On a alors $OM = OD \cos \theta$:

- si $\theta \in [0, \pi/2]$, alors on a $OM > 0$. Le lieu des points M lorsque θ varie est donc une sphère située au-dessus du plan (xOy) ;
- si $\theta \in [\pi/2, \pi]$, $\cos \theta < 0$, et le lieu des points M est une sphère symétrique située sous le plan (xOy).

Par ailleurs, les signes des orbitales Ψ_0 , Ψ_1 et Ψ_{-1} , peuvent être obtenus directement en fonction des signes pris par les variables x, y, z. Pour cela, on utilise la correspondance entre coordonnées sphériques et coordonnées cartésiennes donnée par (figure 1.15) :

$$\begin{cases} \frac{x}{r} = \sin \theta \cos \varphi \\ \frac{y}{r} = \sin \theta \sin \varphi \\ \frac{z}{r} = \cos \theta \end{cases}$$

(par exemple, si $\cos \theta < 0$, $\rightarrow z < 0$ et Ψ_0 aussi : cf. figure 1.14).

Avec $f(r) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{R(r)}{r} > 0$ (et $r \approx r_f$), les fonctions Ψ_0 , Ψ_1 et Ψ_{-1} peuvent alors être écrites de la façon suivante :

$$\Psi_1 = X = x f(r) = \Psi_{px} \quad (\Psi_{px} > 0 \text{ ou } < 0 \text{ selon que } x > 0 \text{ ou } x < 0)$$

$$\Psi_{-1} = Y = y f(r) = \Psi_{py} \quad (\Psi_{py} > 0 \text{ ou } < 0 \text{ selon que } y > 0 \text{ ou } y < 0)$$

$$\Psi_0 = Z = z f(r) = \Psi_{pz} \quad (\Psi_{pz} > 0 \text{ ou } < 0 \text{ selon que } z > 0 \text{ ou } z < 0)$$

Finalement, la forme des orbitales s et p peut alors être schématisée selon la figure 1.16 (avec r

fixé à la valeur r_f telle que $\int_0^{r_f} r^2 |R(r)|^2 dr = 95 \%$).

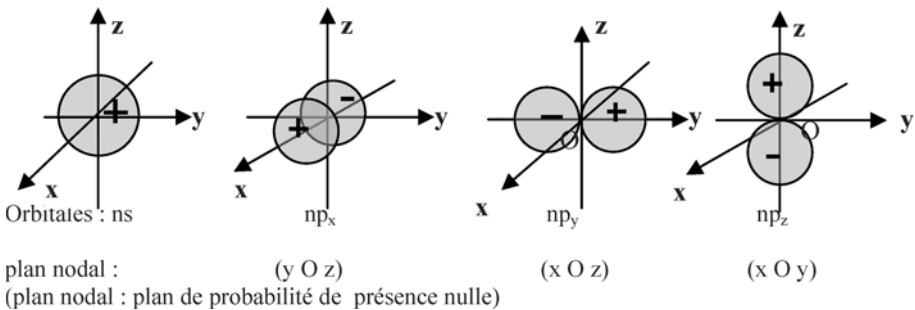


Figure 1.16. Représentation des orbitales atomiques ns et np.

En conclusion, on peut remarquer que les orbitales s ne sont pas directionnelles, contrairement aux orbitales p.

7.2. Les orbitales moléculaires

Les orbitales atomiques précédemment représentées sont relatives à un électron : ce sont celles qui sont employées pour la construction des orbitales moléculaires lorsque cet électron sera partagé avec un atome voisin : liaison de covalence (liaison forte décrite par le théorème de Floquet).

De façon pratique (cas par exemple de l'ion moléculaire H_2^+), on peut montrer simplement (cf. Phys-Mat_AM) que si la fonction d'onde φ_1 représente l'état d'un électron localisé sur un atome A_1 alors que φ_2 représente l'état du même électron localisé sur l'atome A_2 , alors l'état électronique correspondant au partage de cet électron entre l'atome A_1 et l'atome A_2 (situation correspondant au positionnement de l'électron entre A_1 et A_2) est décrit par :

$$\varphi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2.$$

Ici c_1 et c_2 sont des constantes qui doivent vérifier :

- soit $c_1 = c_2 = c_L$ (état liant correspondant à l'énergie $E_L = -\alpha - \beta$: énergie la plus basse correspondant au niveau liant car α et β sont positifs), d'où pour la fonction

normalisée correspondante : $\varphi = \Psi_L = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2)$;

- soit $c_1 = -c_2 = c_A$ (état antiliant correspondant à l'énergie $E_A = -\alpha + \beta$: énergie plus élevée et donc moins stable), d'où pour la fonction normalisée correspondante: $\varphi = \Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2)$.

Dans ce cas, on a deux électrons que l'on suppose placés dans le même potentiel que celui de H_2^+ , car en première approximation on peut négliger le potentiel d'interaction entre les deux électrons.

De même dans la molécule d'hydrogène H_2 , on peut considérer que chaque électron dispose des états orbitaux Ψ_L et Ψ_A , l'énergie la plus basse correspondant aux deux électrons chacun sur une orbitale liante : dans cet état où les électrons sont localisés entre les deux noyaux (où leur densité de présence est élevée), l'énergie du système est minimisée car les électrons bénéficient du potentiel attractif (énergie potentielle négative) produit par le recouvrement avec les potentiels coulombiens dus aux noyaux chargés positivement : cette charge liante localisée entre les deux noyaux (et qui correspond à un maximum de densité électronique entre les deux noyaux) est à la base du concept de covalence.

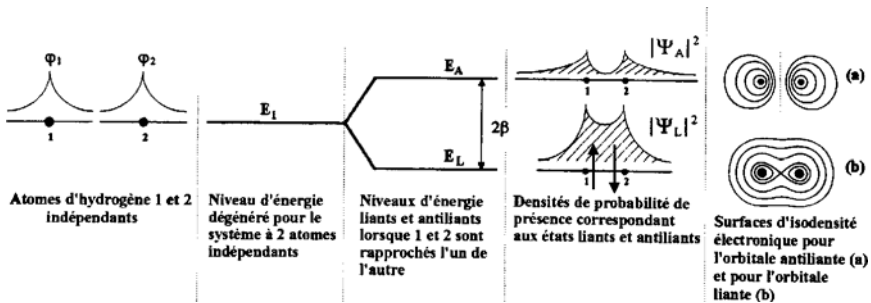


Figure 1.17. États d'énergie et états électroniques de H_2 .

Finalement, tout se passe comme si on avait fondu l'un dans l'autre les états de chaque atome d'hydrogène pour augmenter localement la densité électronique entre les deux noyaux : l'état liant est encore obtenu à l'aide de la combinaison linéaire additive entre les deux orbitales individuelles de chaque atome. Schématiquement, on a la figure 1.17.

La fonction d'onde, écrite de façon générale (état liant ou antiliant) $\Psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2$ apparaît comme une Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques, d'où le nom de CLOA pour cette méthode de recherche des orbitales moléculaires (LCAO pour les Anglo-Saxons).

Remarque :

La fonction Ψ_L est symétrique alors que la fonction Ψ_A est antisymétrique, et on a à placer sur le niveau considéré deux électrons dans ce cas de l'atome d'hydrogène :

- sur le niveau E_L , les spins des deux électrons doivent être antiparallèles afin de distinguer ces deux électrons (non distingués au point de vue orbital puisque la fonction d'onde orbitale Ψ_L reste inchangée si on permute les 2 électrons) : $S = 0$ (états singulets) ;
- sur le niveau E_A , les spins des deux électrons peuvent être parallèles puisqu'ils sont déjà distingués au niveau orbital (Ψ_A change de signe si on permute les deux électrons) : les 2 valeurs $S = 0$ ou 1 sont alors possibles (états singulets ou triplets).

7.3. Cas des liaisons σ et liaisons π

7.3.1. Liaisons σ

Elles correspondent aux orbitales moléculaires qui admettent comme axe de symétrie la droite joignant les deux atomes liés par covalence.

À partir d'orbitales s (état fondamental de l'hydrogène) on a par exemple (figure 1.18) :

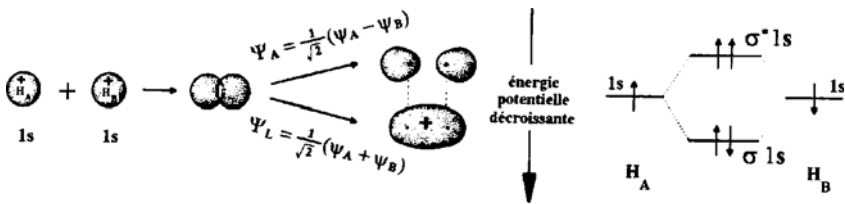


Figure 1.18. Orbitales $\sigma 1s$ et $\sigma^* 1s$.

Si l'axe (Ox) est l'axe sur lequel deux atomes A et B sont disposés et si on considère les orbitales $2p_x$ de ces atomes, on aura (figure 1.19) :

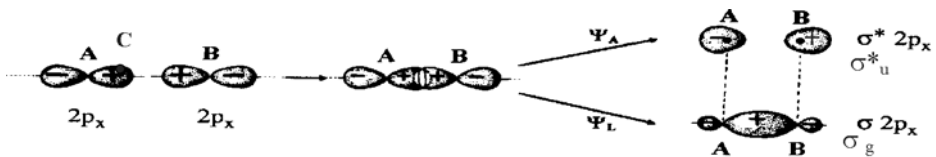


Figure 1.19. Orbitales $\sigma 2p$ et $\sigma^* 2p$.

$$\text{avec } \Psi_L = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{A2p_x} + \Psi_{B2p_x}) \quad \text{et} \quad \Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{A2p_x} - \Psi_{B2p_x}).$$

7.3.2. Liaisons π

Elles correspondent aux orbitales moléculaires qui admettent un plan de symétrie passant par la droite Ox joignant les atomes et perpendiculaire à la direction Oy (orbitales $\pi 2p_z$) ou à la direction Oz (orbitales $\pi 2p_y$) : figure 1.20.

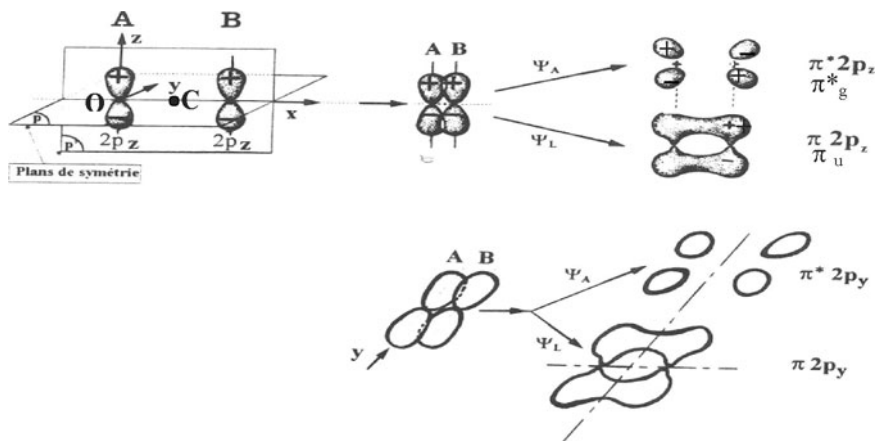


Figure 1.20. Orbitales $\pi 2p_z$, $\pi^* 2p_z$, $\pi 2p_y$, $\pi^* 2p_y$.

Remarque. Les orbitales moléculaires sont dites paires (et notées g pour « *gerade* » en allemand) lorsque à la suite de l'opération de symétrie par rapport au centre C de symétrie de la molécule, le signe de l'orbitale ne change pas ; lorsque le signe change, elles sont notées u pour « *ungerade* ». Ainsi, les orbitales liantes σ sont paires et notées σ_g , alors que les orbitales antiliantes σ^* sont impaires et notées σ^*_u ; les orbitales liantes π sont impaires et notées π_u , alors que les orbitales antiliantes π^* sont paires et notées π^*_g .

Chapitre 2

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

1. Introduction

L'étude des milieux tridimensionnels (3D) périodiques dans l'approximation des liaisons faibles se conduit de la même façon que dans le cas 1D (chapitre 1), avec la courbe de dispersion $E = f(\mathbf{k})$ qui doit alors être tracée selon les différentes directions (k_x , k_y , k_z pour un cristal cubique). Si ces directions ne sont pas équivalentes, avec une énergie interdite dont la valeur est différente selon les directions considérées, le gap résultant du matériau est de la forme $E_G = (E_C)_{\min} - (E_V)_{\max}$: $(E_C)_{\min}$ correspond au minimum de la bande de conduction relativement à toutes les directions de \vec{k} à considérer ; de même, $(E_V)_{\max}$ correspond au maximum de la bande de valence relativement à ces différentes directions (cf. chapitre 4 de Phys-Mat_AM).

En fait, cette approximation de la liaison faible ne convient essentiellement qu'aux métaux ; aussi, dans ce chapitre finalement dédié à l'étude des niveaux électroniques des solides organiques 3D qui se révèlent n'être intrinsèquement que des isolants ou des semi-conducteurs, nous ne détaillerons que le cas de l'approximation de la liaison forte. Nous allons ainsi appliquer cette approximation aux cas suivants (en étendant en fait aux milieux organiques π -conjugués cette approximation présentée dans un premier temps dans le cas plus classique des milieux inorganiques : carbone diamant notamment) :

- réseau périodique 3D, avec à chaque nœud du réseau un atome qui contribue aux propriétés électroniques par l'intermédiaire d'un seul électron dans l'état s ; nous traiterons en particulier le réseau cubique, avec la détermination de la hauteur de la bande permise (bande de valence) ;
- réseau périodique 3D, avec à chaque nœud du réseau un atome qui contribue aux propriétés électroniques par l'intermédiaire d'électrons en état d'hybridation ; nous considérerons en particulier la structure électronique du type carbone diamant, où chaque atome de carbone se trouve au centre d'un tétraèdre et en état d'hybridation sp^3 ; nous verrons apparaître l'origine de la structure de bande, avec génération de la bande interdite qui sépare la bande des états liants de la bande correspondant aux états antiliants ;
- cas des milieux π -conjugués « parfaits » : par parfait, on entend un milieu non chargé (pas de charges excédentaires) et sans défauts : pas d'impuretés, pas de défauts de structure électronique (défauts topologiques associés à des quasi-particules : solitons) ou géométrique (liaison pendante, effet du désordre qui sera juste évoqué) : ces contributions seront spécifiquement étudiées au chapitre 3 suivant. Dans le présent chapitre, on se limitera donc à établir le « pendant » pour les polymères π -conjugués puis

les systèmes à petites molécules (utilisées en électronique organique), du schéma de bandes rigides habituellement utilisé dans la physique classique des semi-conducteurs inorganiques intrinsèques et sans défauts : on prendra juste en compte la distorsion de réseau qui conduit à la structure électronique stable du polyacétylène (qui présente alors une alternance de simple et double liaisons de longueurs fixes, donc « parfaites »), sans détailler les effets du désordre précisés ensuite au chapitre 3.

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)

2.1. Généralisation à 3D de l'expression de l'énergie permise

L'expression (30) du chapitre 1, relative à l'énergie E d'un électron en liaison forte dans un milieu unidimensionnel peut également être mise sous la forme :

$$E = E_0 - \alpha - \beta \sum_{t=-1,+1} e^{-ikta} ; \quad (1)$$

la sommation ainsi effectuée fait intervenir les deux atomes plus proches voisins de l'atome considéré et situés par conséquent de part et d'autre de cet atome.

Une façon simple d'écrire l'expression (1) lorsqu'on l'étend à un modèle à plusieurs dimensions est alors la suivante :

$$E = E_0 - \alpha - \beta \sum_m e^{-i\vec{k}\vec{a}_m} , \quad (2)$$

où \vec{a}_m représente les vecteurs joignant l'atome de référence à ses « m » plus proches voisins.

Dans le cas du réseau cubique (figure 2.1), les vecteurs \vec{a}_m obtenus avec les plus proches voisins ont pour composantes :

$$\begin{cases} (\pm a, 0, 0) \text{ sur les } x \\ (0, \pm a, 0) \text{ sur les } y \\ (0, 0, \pm a) \text{ sur les } z \end{cases}$$

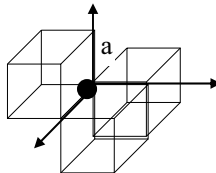


Figure 2.1. Structure géométrique du réseau cubique.

L'énergie prend alors la forme :

$$E = E_0 - \alpha - 2\beta [\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a]$$

où k_x, k_y, k_z sont les composantes de \vec{k} dans les trois directions Ox, Oy, Oz .

a - Au centre de la zone, $k = k_0 = 0$ (soit $k_x = k_y = k_z = 0$) ; l'énergie est minimale et vaut :

$$E = E_0 - \alpha - 6\beta = E(k_0). \quad (3)$$

Au voisinage du centre de la zone ($k \approx k_0 \approx 0$), soit $k_x \approx k_y \approx k_z \approx 0$ et $\cos k_x a \approx 1 - \frac{(k_x a)^2}{2}$ (idem avec k_y et k_z) ; l'énergie peut alors s'écrire :

$$\begin{aligned} E &= E_0 - \alpha - 6\beta + \beta a^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \\ &= E(k_0) + \beta k^2 a^2. \end{aligned} \quad (4)$$

b - Nous allons maintenant comparer cette expression à celle obtenue à partir d'un développement de Mac Laurin de E autour de k_0 :

$$E_{(k)} = E_{(k_0)} + (k - k_0) \left(\frac{\partial E}{\partial k} \right)_{k_0} + \frac{(k - k_0)^2}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)_{k_0}. \quad (5)$$

Comme au centre de la zone on a une tangente horizontale (cf. figure 1.9), $\left(\frac{\partial E}{\partial k} \right)_{k_0} = 0$,

et que la masse effective peut être définie par : $m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)}$ (6), on obtient à partir de

(5) et pour $k \approx k_0 = 0$:

$$E_{(k)} = E_{(k_0)} + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k - k_0)^2. \quad (7)$$

Au voisinage du centre de la zone, où $k_0 \approx 0$, on a alors :

$$E_{(k)} = E_{(k_0)} + \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2 \quad (7')$$

Remarque. La masse m d'un électron dans un réseau vérifie l'équation fondamentale de la dynamique : $F_T = q(E_{\text{appl}} + E_{\text{int}}) = m \gamma$, où E_{appl} est un champ appliqué (par l'expérimentateur) et γ l'accélération de l'électron ; comme le champ interne E_{int} (qui dérive du potentiel interne généré en particulier par les noyaux) est mal connu, on définit une masse effective m^* par la relation $F_{\text{ext}} = qE_{\text{appl}} = m^* \gamma$; le calcul du travail de la force extérieure permet d'obtenir la relation (6) : cf. Phys-Mat_AM.

2.2. Expressions de la masse effective, de la largeur de bande et de la mobilité

L'identification des coefficients en k^n ($n = 0$ et $n = 2$) des expressions (4) et (7') conduit à :

$$\begin{cases} E_{(k_0)} = E_0 - \alpha - 6\beta \\ \beta a^2 = \frac{\hbar^2}{2m^*}, \text{ soit } m^* = \frac{\hbar^2}{2\beta a^2}. \end{cases} \quad (8)$$

La largeur de bande peut être déduite à partir de l'amplitude de la variation d'énergie dans la première zone de Brillouin (zone de variation de k sur la figure 1.9 à 1D) :

- pour $k_x = k_y = k_z = 0$: $E = E(k_0) = E_0 - \alpha - 6\beta$
- pour $k_x = k_y = k_z = \frac{\pi}{a}$: $E = E(\frac{\pi}{a}) = E_0 - \alpha + 6\beta$

L'amplitude de la variation (4β à 1D) de E , qui est la largeur de la bande permise, devient à 3D :

$$\Delta E = E(\frac{\pi}{a}) - E(k_0) = B = 12 \beta \quad (9)$$

Le résultat du cas traité ici (réseau cubique simple) peut être généralisé par l'introduction du nombre de coordinence Z (égal au nombre de sites de type « le plus proche voisin », nombre égal à 6 dans le cas du réseau cubique : figure 2.1) ; l'expression (9) devient :

$$B = 2 Z \beta \quad (10)$$

Par ailleurs, la mobilité étant de la forme $\mu = \frac{q\tau}{m^*}$, l'introduction de β déduit de (10)

($\beta = B/2Z$) dans (8) donne : $m^* = \frac{\hbar^2}{Ba^2} Z$ (8') ; en reportant dans μ , on obtient :

$$\mu = \frac{q\tau a^2 B}{\hbar^2 Z} \quad (11)$$

On peut donc en conclure que les semi-conducteurs à bandes permises étroites sont des semi-conducteurs à faible mobilité : cela est obtenu lorsque $\Delta E = B$ est petit, c'est-à-dire selon (10) lorsque :

- soit β est petit : faible couplage entre atomes ;
- soit Z est petit : milieu de faible dimensionnalité.

3. Cristal covalent 3D dans le modèle moléculaire (atomes en état d'hybridation sp^3 aux nœuds du réseau)

3.1. Position du problème

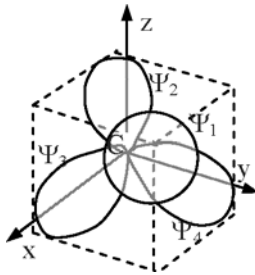


Figure 2.2. Orbitales équivalentes $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$, de l'hybridation sp^3 .

On va étudier le cas du carbone diamant pour lequel les atomes de carbone sont en hybridation sp^3 . Aussi, dans le dernier paragraphe de ce chapitre qui constitue une annexe, on décrit rapidement les différents niveaux d'hybridation du carbone : on peut ainsi montrer que lorsqu'un atome de carbone équi-répartit ses liaisons dans l'espace, on est en hybridation sp^3 , et les orbitales de l'atome de carbone C qui sert de référence sont

exprimées à l'aide des 4 fonctions $|\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle, |\Psi_3\rangle, |\Psi_4\rangle$, représentées à la figure 2.2 et déterminées par ailleurs (cf. § 8.2.3 ainsi que Phys-Mat_AM).

Pour analyser physiquement la formation des états électroniques et des niveaux d'énergie dans le carbone diamant, on va alors considérer les différentes étapes suivantes reportées sur la figure 2.3.

3.2. Au départ, on considère des atomes de carbone isolés

Au départ, les atomes de carbone sont caractérisés [figure 2.3-a et zone (1) de la figure 2.3-b] par les deux niveaux E_s et E_p des orbitales des atomes de carbone isolés dans la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$ (atomes C, C', C''... de la figure 2.4 qui sont supposés être, dans un premier temps, à très grande distance les uns des autres).

Au fur et à mesure que l'on rapproche les atomes de type C', C'', C''' et C'''' de l'atome C de référence, des bandes se forment (bandes s et p : figure 2.3-a) à la suite du recouvrement des fonctions d'onde orbitales (par exemple, les orbitales s donnent des combinaisons liantes vers le bas et des combinaisons antiliantes vers le haut).

3.3. Au point critique M (figure 2.3-a)

Les deux bandes s et p se rencontrent au point critique M, si bien que les états s et p peuvent se mélanger (on dit s'hybrider) : cette hybridation étant énergétiquement favorable, on obtient les états hybrides sp^3 décrits par les fonctions $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$ pour l'atome C (figure 2.2) ; de même, les états hybridés de l'atome C' (figure 2.4) seront représentés par des fonctions $\Psi'_1, \Psi'_2, \Psi'_3, \Psi'_4$, et ainsi de suite au niveau des notations pour les atomes C'', C''' et C'''' (états sp^3 de ce dernier atome C'''' décrits par des fonctions $\Psi_1''''', \Psi_2''''', \Psi_3''''', \Psi_4'''''$).

L'ensemble de ces états (zone (2) de la figure 2.3-b) représentés par les fonctions $\Psi_{i=1,2,3,4}, \Psi'_{i=1,2,3,4}$, etc. (soit $4N$ états si le système contient N atomes) correspondent au même niveau d'énergie $E_{sp^3} = E_h$.

Le calcul de E_h peut être effectué simplement, puisque par exemple (pour les notations, voir l'annexe au dernier paragraphe de ce chapitre) :

$$\begin{aligned} E_h = \langle \Psi_1 | H | \Psi_1 \rangle &= \langle \frac{1}{2} (S + \varphi_{2p_x} + \varphi_{2p_y} + \varphi_{2p_z}) | H | \frac{1}{2} (S + \varphi_{2p_x} + \varphi_{2p_y} + \varphi_{2p_z}) \rangle \\ &= \frac{1}{4} \{ \langle S | H | S \rangle + \langle \varphi_x | H | \varphi_x \rangle + \langle \varphi_y | H | \varphi_y \rangle + \langle \varphi_z | H | \varphi_z \rangle \} \\ &= \frac{1}{4} \{ E_s + 3 E_p \}, \end{aligned}$$

avec aussi :

$$E_h = \langle \Psi_2 | H | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_3 | H | \Psi_3 \rangle = \langle \Psi_4 | H | \Psi_4 \rangle = \langle \Psi'_1 | H | \Psi'_1 \rangle = \dots = E'_0.$$

(E_p et E_s représentent respectivement les niveaux d'énergie des états 2p et 2s : zone (1) figure 2.3-b).

$$\text{On a alors : } E_p - E_h = E_p - \frac{1}{4} \{ E_s + 3 E_p \} = \frac{1}{4} (E_p - E_s). \quad (12)$$

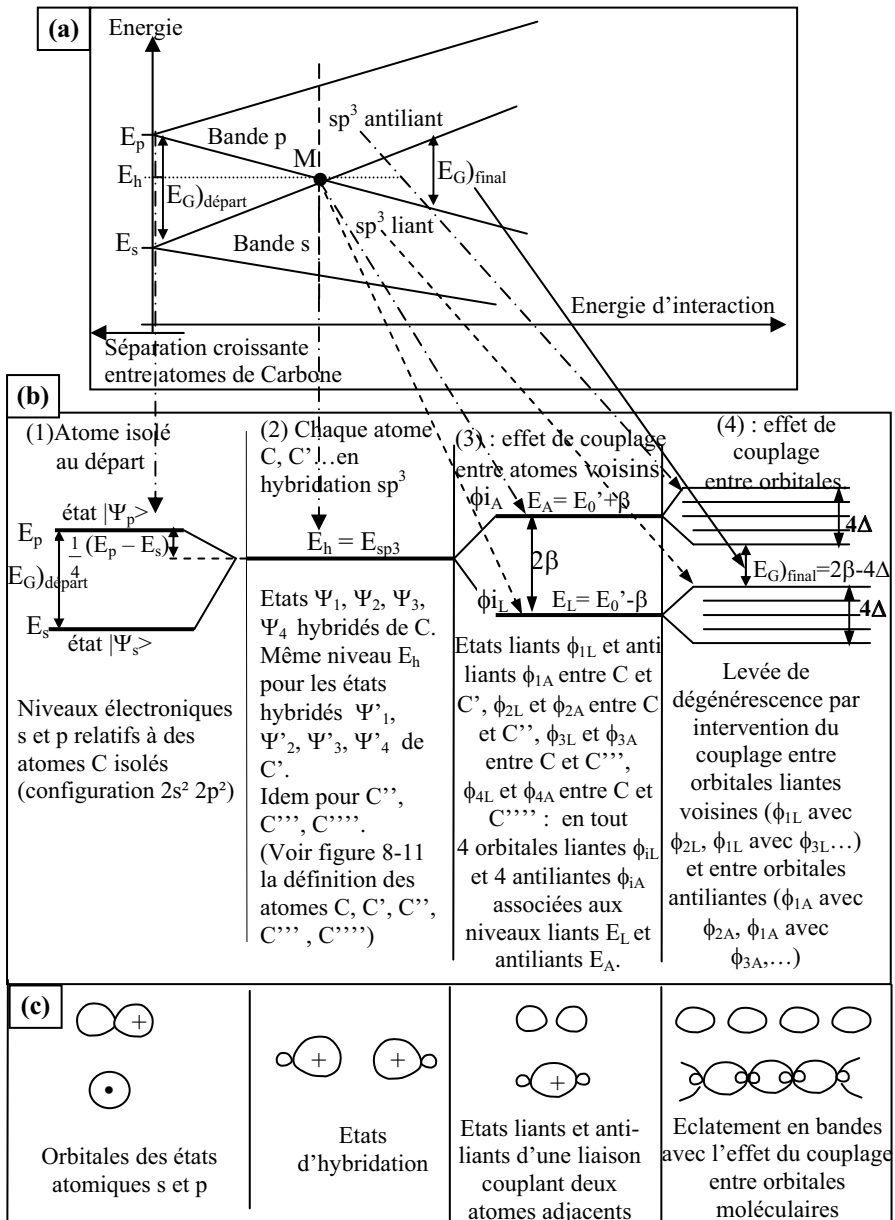


Figure 2.3. (a) formation des bandes par rapprochement des atomes de carbone ; (b) évolution des niveaux d'énergie électronique sous l'influence des couplages successifs, et (c) schématisation selon une direction de l'évolution des orbitales auxquelles sont associés les niveaux d'énergie.

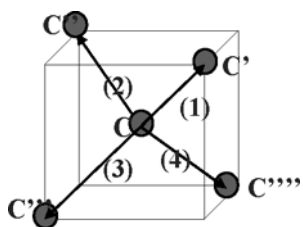


Figure 2.4. Repérage des différents atomes et des couplages possibles (hybridation sp^3).

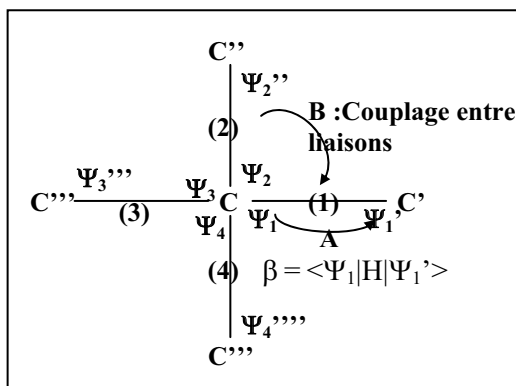


Figure 2.5. Représentation des couplages A et B successivement considérés (la présente figure est obtenue par projection de la figure 2.18 dans un plan).

3.4. Étude ensuite dans un premier temps de l'effet du seul couplage de type A (figure 2.5) entre les atomes de carbone immédiatement voisins

On considère le seul couplage selon (1), (2), (3), (4), c'est-à-dire entre C – C', C – C'', C – C''', C – C''', sans se soucier de l'effet des autres liaisons qui lient les atomes de référence à leurs autres plus proches voisins ; les états liants et antiliants apparaissent ainsi : zone (3) de la figure 2.3-b.

3.5. Dans un dernier temps, étude de l'effet supplémentaire du couplage B (cf. figure 2.5) des orbitales moléculaires entre elles

C'est le couplage entre (1) et (2), entre (2) et (3), etc. qui générera l'apparition des bandes d'énergie : zone (4) de la figure 2.3-b où $-\Delta$ est de la forme $-\Delta = \langle \Psi_1 | H | \Psi_2 \rangle$; une approche quantitative est proposée par ailleurs : § 8.3 de Phys-Mat_AM.

4. Les solides organiques π -conjugués

4.1. Généralités : intérêt des matériaux π -conjugués en optoélectronique

Pour réaliser des composants électroniques ou optoélectroniques, il est nécessaire d'utiliser des matériaux qui ne doivent pas se limiter à rester passifs, comme c'est le cas de certains solides organiques utilisés en tant qu'isolants. En effet, ces derniers matériaux, qui sont des diélectriques comme le polyéthylène – $(CH_2)_n$ –, présentent des bandes interdites très larges (au moins 5 eV, énergie située bien en dehors du spectre optique et peu favorable au transport électronique) : cela est dû au fait que l'écart énergétique entre les orbitales moléculaires liantes σ et antiliantes σ^* joignant les entités CH_2 est important, à cause de l'important recouvrement axial que présentent ces orbitales, étant donné leur géométrie [ngu 94] : l'importante valeur du coefficient de couplage β (figure 2.5) conduit en effet à un gap important (figure 2.3-b).

Au contraire, l'écart énergétique entre une orbitale moléculaire liante π et l'orbitale antiliante correspondante π^* est relativement faible, car les recouvrements mis en jeu sont des recouvrements latéraux d'importance limitée : le gap résultant pour des solides moléculaires ou polymères contenant de telles orbitales est typiquement compris entre 1 et 3 eV ; cela permet alors d'envisager des propriétés optiques et de transport électronique qui se prêtent particulièrement bien à des applications dans le domaine de l'optoélectronique.

Aussi, deux types de matériaux organiques sont principalement considérés en électronique/optoélectronique organiques : les polymères π -conjugués, et les petites molécules qui contiennent des liaisons π . De façon générale, chaque type présente des avantages et des inconvénients.

- Les polymères ont souvent une bonne stabilité thermique et ils sont surtout réputés pour leur aptitude à être facilement déposés (à la tournette) sur de grandes surfaces ; en contrepartie, ils nécessitent l'usage de solvants, qui rendent délicat la réalisation de structures multicouches polymères de bonne qualité. Dans le cadre de ce chapitre, nous nous limiterons à présenter l'origine de la structure électronique de deux types de polymères π conjugués : le polyacétylène (figure 2.6) dont l'état d'énergie fondamentale est dégénéré (à cause des deux conformations équivalentes possibles : figure 2.7-a), et le polyparaphénylène – $(C_6H_4)_n$ – (et noté par abréviation PPP : figure 2.8-a) dont le niveau d'énergie fondamentale est non dégénéré (figure 2.7-b) ; le polyparaphénylène vinylène (noté PPV : figure 2.8-b) est l'autre archétype des polymères π conjugués non dégénérés.

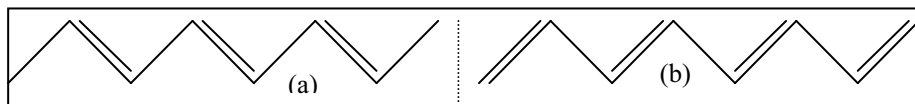


Figure 2.6. Les deux formes (a) et (b) énergétiquement équivalentes du polyacétylène – $(CH)_x$ –

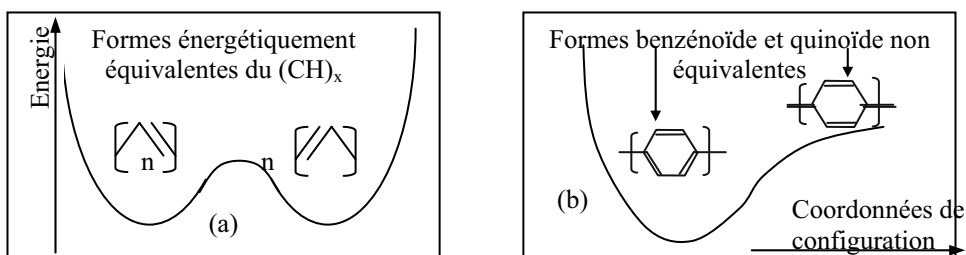


Figure 2.7. (a) Polymère $(CH)_x$ dégénéré et (b) polymère (PPP).

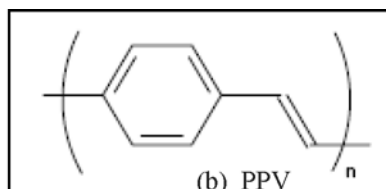
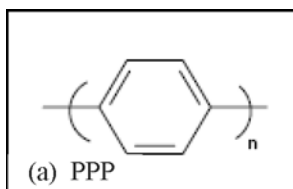


Figure 2.8. (a) structure du polyparaphénylène (PPP) ; (b) le polyparaphénylène vinylène (PPV).

• Les matériaux moléculaires nécessitent, pour les dépôts, des bancs d'évaporation sous vide de mise en œuvre délicate, mais actuellement bien maîtrisée. Ces matériaux moléculaires sont facilement purifiables, ce qui réduit les réactions/diffusions aux électrodes. Ils sont aussi parfois plus ordonnés que les polymères, si bien que les mobilités des charges peuvent y être plus élevées : cas des cristaux moléculaires. Ici, on se limitera en fait (au paragraphe 6) à présenter de façon assez qualitative la structure de bande de deux molécules classiquement utilisées : le 8-tris-hydroxyquinoline-aluminium appelé Alq3, et le fullerène C_{60} dont l'originalité est de présenter notamment une répartition sphérique des électrons π .

4.2 Définition des matériaux conjugués [ngu 94] : rappels pour physiciens ou électroniciens !

De la façon la plus simple, un système est dit conjugué lorsqu'il est constitué par un ensemble alterné de simple et de double liaisons, comme c'est le cas pour les formes du butadiène ou du benzène représentées sur la figure 2.9-a (où les liaisons avec les atomes d'hydrogène sont omises pour condenser la figure). Chaque atome de carbone d'un tel système conjugué a trois voisins, avec lesquels il forme 3 liaisons σ équivalentes provenant de l'hybridation trigonale sp^2 de trois orbitales atomiques : $2s$, $2p_x$, $2p_y$ par exemple (Figure 2.9-b relative aux atomes de carbone C_1 et C_2 du butadiène) : cf. annexe de ce chapitre.

La quatrième orbitale de valence du carbone, $2p_z$, est perpendiculaire au plan des liaisons σ . C'est le recouvrement latéral de ces orbitales atomiques $2p_z$ qui donne naissance aux liaisons π . En fait (figure 2.10-a), le recouvrement entre C_1 et C_2 d'une part et entre C_3 et C_4 d'autre part est prépondérant (localisation des doubles liaisons), mais le recouvrement entre C_2 et C_3 n'est pas négligeable (délocalisation) ; cela conduit à une définition améliorée selon laquelle un système conjugué est un ensemble d'atomes qui a des orbitales p qui se recouvrent latéralement.

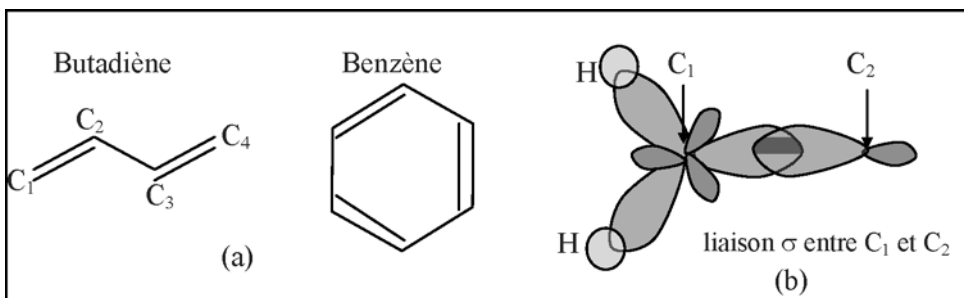


Figure 2.9. (a) exemple de structures conjuguées ; (b) liaison hybridée σ entre C_1 et C_2 .

Au niveau de C_2 (figure 2.10-a), on voit qu'une seule orbitale p doit assurer la liaison avec deux atomes voisins (C_1 , C_3): il n'y a donc ni assez d'orbitales p (une seule alors qu'il en faudrait deux) ni assez d'électrons (un seul électron alors qu'il en faudrait deux) pour assurer deux liaisons π saturées (2 électrons par liaison saturée).

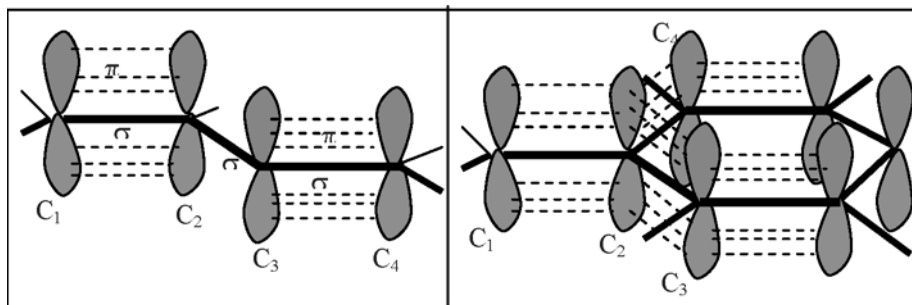


Figure 2.10. Liaisons σ et π du butadiène (a) et du graphite (b).

De même, dans le cas du graphite (figure 2.10-b), au niveau de C_2 on voit qu'une seule orbitale p doit assurer la liaison avec trois atomes voisins (C_1 , C_3 , C_4) : il n'y a donc ni assez d'orbitales p (une seule alors qu'il en faudrait trois) ni assez d'électrons (un seul électron alors qu'il en faudrait trois) pour assurer trois liaisons π saturées. C'est le caractère non saturé de ces liaisons délocalisées qui génère la conductivité du graphite [moo 93], associée à la délocalisation du nuage électronique entre l'ensemble des atomes constituant les plans réticulaires du graphite.

Remarque 1 : une liaison délocalisée peut être définie comme une liaison commune à trois atomes (ou plus), avec équidistribution des électrons dans la liaison.

Remarque 2 : on peut constater qualitativement (cf. aussi l'annexe) que les recouvrements latéraux (liaisons π : figure 2.10) sont plus faibles que les recouvrements axiaux (liaisons σ : figure 2.9-b) : comme indiqué précédemment, l'écart énergétique entre une orbitale moléculaire liante π et l'antiliante correspondante π^* est donc plus petit que l'écart $\sigma - \sigma^*$.

5. Structure de bande des polymères π -conjugués

5.1. Exemples de structures chimiques de polymères π -conjugués

Sur la planche de la figure 2.11, et à titre d'exemple, on présente la structure chimique des principaux polymères employés dans les composites constituant les actuelles cellules solaires organiques (cf. aussi par exemple [veen 07]).

Ces polymères π -conjugués présentent au point de vue conduction (étudiée par la suite) soit un caractère n (accepteur) soit un caractère p (donneur) ; de façon simplifiée, ils appartiennent à 4 grandes familles :

- famille des polyparaphénylènes ;
- famille des polythiophènes ;
- famille des polycarbazones ;
- famille des copolymères à base de polyfluorène.

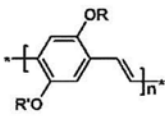
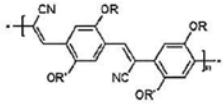
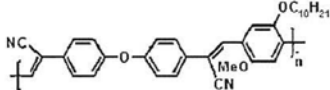
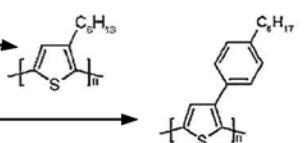
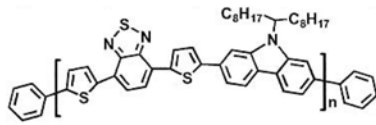
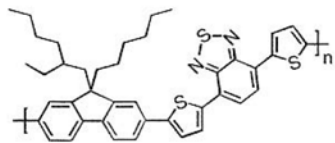
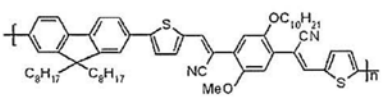
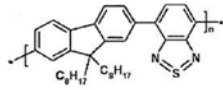
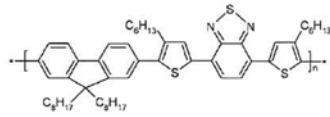
Type de polymère π -conjugué	Structure chimique	Caractère donneur/accepteur
Poly(para-phenylenevinyle)s MEH-PPV, MDMO-PPV, M3EH-PPV		Donneur
CN-PPV		Accepteur
PCNEPV		Accepteur
Poly-3-hexylthiophène Phényl-octyl-polythiophène		Donneur, Donneur
Polycarbazole PCDTBT (un dérivé du poly-(2,7- carbazole)		Donneur
Copolymères à base de polyfluorènes		
PFDTBT (Polyfluorène) poly-fluorène-di-thienyl- benzothiadiazole		Donneur
PF1CVTP		Accepteur
F8BT		Accepteur
F8TBT		Accepteur

Figure 2.11. Structures chimiques de polymères π -conjugués utilisés dans les composites des cellules solaires organiques.

5.2. Structure de bande d'un polymère π -conjugué dégénéré ; exemple de l'archétype des « polymères conducteurs » : le polyacétylène

Ce polymère est celui à partir duquel la recherche sur les polymères conducteurs s'est développée à partir de la fin des années 1970 [Sko 86].

5.2.1. Structure de période a (liaison π délocalisée)

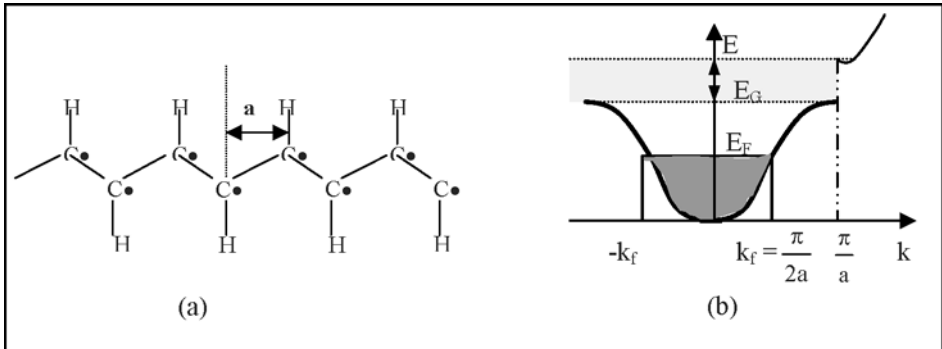


Figure 2.12. (a) configuration du polyacétylène avec une période a ;
(b) schéma de bande de la configuration (a).

(le schéma de bande représenté est le schéma le plus classique qui correspond à l'approximation de la liaison faible ; en liaison forte, on obtient une représentation similaire [mol1 88], que nous avons déjà donnée sur la figure 1.9).

De façon générale, dans la construction des orbitales moléculaires (cf. annexe de ce chapitre), on rappelle que les états $2s^2 2p^2$ issus du carbone transitent par un état excité $2s 2p_x 2p_y 2p_z$: l'hybridation sp^2 consiste alors à mélanger un état s avec deux états p (par exemple configuration $2s 2p_x 2p_y$) pour donner naissance à trois orbitales hybrides équivalentes, et de laisser inchangée la quatrième orbitale ($2p_z$ ici) représentative de l'état des électrons symbolisés pour l'instant par un point noir sur la figure 2.12-a.

On peut considérer ainsi que les unités CH sont liées entre elles par des liaisons σ provenant d'une hybridation trigonale sp^2 (figure 2.9-b). Ces liaisons σ qui assurent la rigidité de l'édifice donnent naissance à des bandes d'orbitales liantes σ et antiliantes σ^* séparées par un gap élevé (compte tenu de l'importance de l'interaction des orbitales hybridées) ; la description du schéma de bande effectuée pour les orbitales sp^3 (§3 de ce chapitre, ou voir de façon plus complète le chapitre 8 de Phys-Mat_AM), peut être reproduite de la même façon ici pour les orbitales sp^2 : les orbitales liantes σ sont totalement remplies par les $3N$ électrons sp^2 fournis par les N unités CH, et les orbitales σ^* sont totalement vides, si bien que le transport électronique associé à ces bandes est nul.

Par ailleurs, compte tenu de la géométrie du polyacétylène (figure 2.12-a) et relativement aux électrons $2p_z$, on peut considérer la chaîne du polymère comme étant celle d'un milieu unidimensionnel, de période a dans un premier temps : avec N atomes

de carbone dans la chaîne, on a N électrons p_z qui ne remplissent qu'à moitié la première bande (qui peut contenir jusqu'à $2N$ électrons : cf. chapitre 1) : figure 2.12-b. Il en résulte que, selon cette structure, le polyacétylène devrait se comporter comme un métal (dernière bande à moitié remplie), ce qui n'est pas le cas.

Pour rendre compte de la réalité, on doit faire intervenir la distorsion de Peirls, qui produit une dimérisation du système.

5.2.2. Structure conjuguée (période $2a$, avec alternance de simple et double liaisons : liaisons localisées)

À 1D, la structure dimérisée (figure 2.13-a) est en fait énergétiquement favorisée (distorsion de Peierls) : ainsi qu'on peut le montrer (§7.5 de Phys-Mat_AM), l'énergie E_{deform} que coûte la déformation est moindre que le gain (E_{relax}) en énergie électronique suite à l'ouverture du gap. Les liaisons σ inchangées (par rapport à la configuration de la figure 2.12) maintiennent la rigidité du système, alors que la bande permise ne peut plus accueillir que N électrons (puisque la bande est de taille deux fois moindre : figure 2.13-b) : les N électrons de type p_z fournis par les N atomes C de la chaîne restent alors bloqués dans cette bande et le polyacétylène à l'état intrinsèque est un semi-conducteur, avec une largeur de bande interdite E_G de l'ordre de 1,5 eV.

Les niveaux associés à des défauts (soliton), ou à un dopage électronique, seront précisés dans le chapitre 4 suivant.

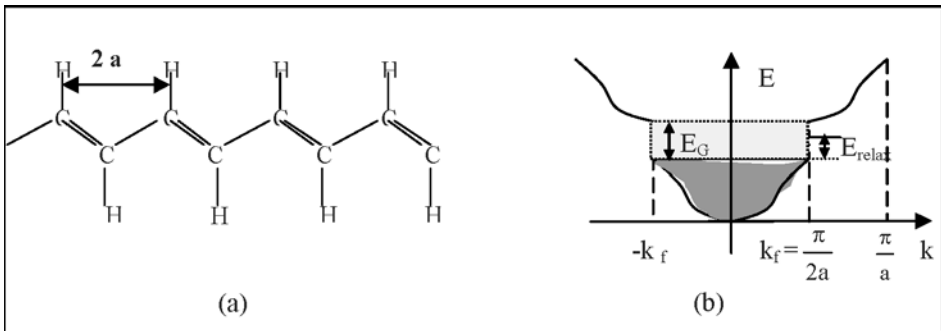


Figure 2.13. (a) Configuration du polyacétylène avec une période $2a$;
(b) schéma de bande de la configuration (a) ;
cf. aussi la représentation de la figure 7-20 de Phys-Mat_AM (liaison forte).

5.3. Schémas de bande d'un polymère π -conjugué non dégénéré : cas du polyparaphénylène

5.3.1. Démarche du raisonnement

Pour fixer les idées, on va traiter dans le cadre de la théorie de Hückel le cas du PPP (polyparaphénylène $-(C_6H_4)_n-$), qui correspond à un enchaînement de cycles benzéniques.

La forme du schéma de bande sera établie en considérant dans un premier temps une chaîne isolée de polymère. On se placera dans le cas de la liaison forte (liaison intramoléculaire de type covalente) qui convient le mieux aux milieux organiques ; les liaisons intermoléculaires ne seront pas considérées dans le premier stade du raisonnement qui ne fera intervenir qu'une chaîne isolée. Comme dit précédemment, les recouvrements entre orbitales π étant plus faibles qu'entre orbitales σ , les écarts énergétiques $\pi - \pi^*$ sont plus faibles que les écarts $\sigma - \sigma^*$. On limite ainsi l'étude des bandes à celles issues des orbitales moléculaires $\pi - \pi^*$ et qui correspondent aux bandes HOMO (pour « *Highest Occupied Molecular Orbital* ») et aux bandes LUMO (pour « *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* ») ; ces bandes (qui correspondent ici à l'intervalle d'énergie dans lequel sont distribués respectivement les états liants et antiliants) sont donc en fait les analogues des bandes de valence (BV : dernière bande pleine) et de conduction (BC : première bande vide ou très partiellement occupée) traditionnellement introduites en physique du solide avec le schéma de bande de la liaison faible. Pour leur part (et comme précédemment), les liaisons σ contribuent uniquement à la constante de force liant entre eux les atomes de la chaîne [su 79].

Finalement, l'obtention du schéma de bande définitif sera mené en trois étapes :

- dans un premier temps, on déterminera de la façon la plus simple les états énergétiques d'un cycle benzénique isolé ; le problème sera traité dans le cadre des milieux périodiques 1D et s'appuiera sur les résultats obtenus dans le chapitre 1 : théorème de Floquet (on pourra également se reporter à la description des orbitales π -p et π^* -p donnée au §7.8.4 de Phys-Mat_AM) ;
- dans un deuxième temps, on fera intervenir l'interaction des états de ce cycle avec ceux de la chaîne de polymère : cette interaction produira l'éclatement en bande π et π^* (mécanisme identique à celui obtenu au §3 de ce chapitre et relatif au couplage des orbitales moléculaires) ;
- enfin, dans un troisième temps, on fera intervenir de façon simpliste pour l'instant un effet de désordre ou celui dû à des échanges interchaînes ; en s'appuyant sur le bon sens ou plus rigoureusement sur le comportement établi dans le cadre des semi-conducteurs amorphes (chapitre 4), on verra quelle forme on peut en définitive proposer pour le schéma de bande.

5.3.2. Orbitales et états énergétiques d'un cycle benzénique isolé

5.3.2.1. Orbitales d'un cycle benzénique isolé

Les orbitales moléculaires relatives à un cycle isolé (considéré comme un polyène conjugué cyclique) peuvent être obtenues dans le cadre de la combinaison linéaire des orbitales atomiques à l'aide du théorème de Floquet (équation (10) du chapitre 1) : pour un système périodique (de période d), les orbitales moléculaires sont de la forme :

$$\Psi_k(\vec{r}) = c_0 \sum_s e^{ik \cdot \vec{r}_s} \Psi_s(\vec{r}), \text{ où ici les fonctions } \Psi_s(\vec{r}) \text{ sont les orbitales atomiques de type}$$

p_z des 6 atomes de carbone du benzène (repérés par leur numéro s sur lequel la sommation est effectuée) ; k est déterminé à l'aide des conditions cycliques de Born Von Karman : $\Psi_k(r) = \Psi_k(r+L)$, où $L = Nd$ est la longueur de la chaîne périodique (qui

contient ici $N = 6$ liaisons de longueur d ; on en déduit $e^{ikL} = 1$, ce qui conduit pour k à des valeurs de la forme $kNd = 2\pi(p)$, soit :

$$k_p = 2\pi \frac{p}{Nd} = \pi \frac{p}{3d}, \text{ avec } p \text{ qui varie par valeur entière de } -3 \text{ à } +3$$

(et correspondant aux valeurs de k comprises entre $-\frac{\pi}{d}$ et $+\frac{\pi}{d}$ dans la première zone).

Établissons la forme des fonctions d'onde :

- les fonctions d'onde peuvent être des ondes progressives (une moitié de ces ondes correspondant à une propagation dans un sens seront notées de type ψ_{k_p} , l'autre moitié correspondant à une propagation dans l'autre sens seront notées de type $\psi_{k_{-p}}$).

On a ainsi pour $p = 1$, $k_1 = \frac{\pi}{3d}$, $\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_s = \frac{\pi}{3d} sd = \frac{\pi}{3}s$; avec la sommation effectuée sur les 6 atomes, de $s = 1$ à $s = 6$, on a :

$$\psi_{k_1} = c_0 \left[\sum_s e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}_s} p_{zs} \right] = c_0 \left[\sum_s e^{i \frac{\pi}{3d} sd} p_{zs} \right] = c_0 \left[\sum_s e^{i \frac{\pi}{3} s} p_{zs} \right]$$

De même, pour $p = -1$, on a $k_{-1} = -\frac{\pi}{3d}$, $\vec{k}_{-1} \cdot \vec{r}_s = -\frac{\pi}{3d} sd = -\frac{\pi}{3}s$, et

$$\psi_{k_{-1}} = c_0 \left[\sum_s e^{i\vec{k}_{-1} \cdot \vec{r}_s} p_{zs} \right] = c_0 \left[\sum_s e^{-i \frac{\pi}{3d} sd} p_{zs} \right] = c_0 \left[\sum_s e^{-i \frac{\pi}{3} s} p_{zs} \right]$$

- ce peut être aussi, et comme nous allons le vérifier, des ondes stationnaires obtenues en prenant directement la partie réelle (cf. par exemple le §7.6.3 de Phys-Mat_AM) et la partie imaginaire des fonctions d'onde données par le théorème de Floquet. Pour le niveau $E_p = \pm 1$, on va voir que ces solutions stationnaires donnent des solutions antinodales (partie réelle en cosinus) ou nodales (partie imaginaire en sinus) en position para.

En effet, la fonction $\psi_1 = \psi_{k_1} + \psi_{k_{-1}}$, combinaison linéaire des deux solutions particulières précédentes, est aussi solution, tout comme la fonction $\psi_{-1} = \psi_{k_1} - \psi_{k_{-1}}$. Ces dernières fonctions sont de la forme suivante :

$$\psi_1 = c_0 \left[\sum_{s=1}^{s=6} \left(e^{i \frac{\pi}{3} s} p_{zs} + e^{-i \frac{\pi}{3} s} p_{zs} \right) \right] = 2c_0 \sum_{s=1}^6 \left[\left(\cos \frac{\pi}{3} s \right) p_{zs} \right] \propto \text{Re}(\psi_{k_1})$$

$$\psi_{-1} = c_0 \left[\sum_{s=1}^6 \left(e^{i \frac{\pi}{3} s} p_{zs} - e^{-i \frac{\pi}{3} s} p_{zs} \right) \right] = 2ic_0 \sum_{s=1}^6 \left[\left(\sin \frac{\pi}{3} s \right) p_{zs} \right] \propto \text{Im}(\psi_{k_1})$$

On peut alors donner la forme de ψ_1 , qui fait intervenir les coefficients $\left(\cos \frac{\pi}{3}s\right)$ suivants :

s	1	2	3	4	5	$6 \equiv 0$
$\frac{\pi}{3}s$	$\frac{\pi}{3}$	$2\frac{\pi}{3}$	π	$4\frac{\pi}{3}$	$5\frac{\pi}{3}$	2π
$\cos \frac{\pi}{3}s$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1

On en déduit au coefficient de normalisation près :

$$\psi_1 = C_1 (p_{z1} - p_{z2} - 2p_{z3} - p_{z4} + p_{z5} + 2p_{z6}) \stackrel{s=6 \equiv 0}{=} c_0 (2p_{z0} + p_{z1} - p_{z2} - 2p_{z3} - p_{z4} + p_{z5})$$

On trouve de même (pour la solution physique) :

$\psi_{-1} = C_{-1} (p_{z1} + p_{z2} - p_{z4} - p_{z5})$: c'est une solution avec des nœuds en $s = 0$ et $s = 3$, c'est-à-dire en position para des cycles benzéniques.

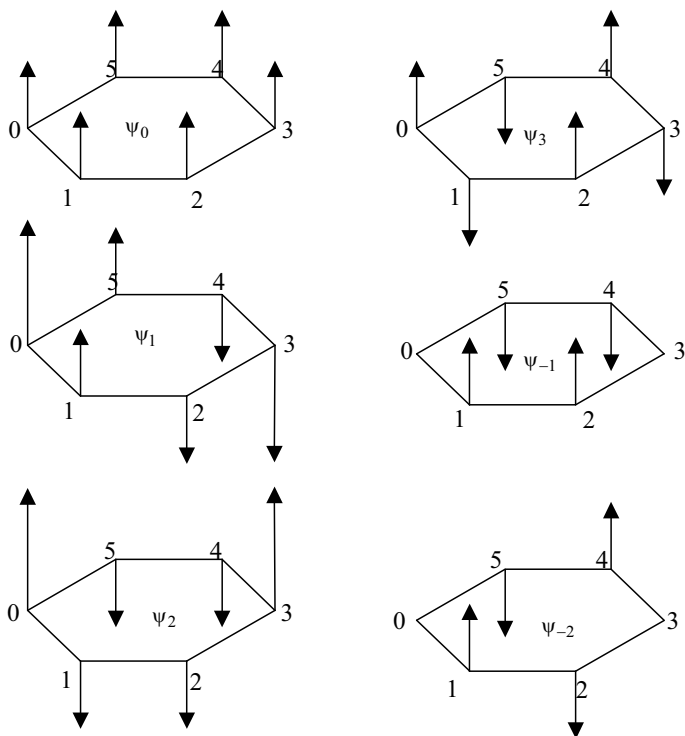


Figure 2.14. Représentation schématique des orbitales d'un cycle isolé.

Les calculs pour $p = 0, +2, -2, 3$ donnent quant à eux :

$$\Psi_0 = C_0(p_{z0} + p_{z1} + p_{z2} + p_{z3} + p_{z4} + p_{z5})$$

$$\Psi_2 = C_2(2p_{z0} - p_{z1} - p_{z2} + 2p_{z3} - p_{z4} - p_{z5})$$

$$\Psi_{-2} = C_{-2}(p_{z1} - p_{z2} + p_{z4} - p_{z5}) \text{ (solution avec des nœuds en position para)}$$

$$\Psi_3 = C_3(p_{z0} - p_{z1} + p_{z2} - p_{z3} + p_{z4} - p_{z5})$$

Les représentations schématiques de ces fonctions sont reportées sur la figure 2.14.

5.3.2.2. États énergétiques d'un cycle benzénique isolé

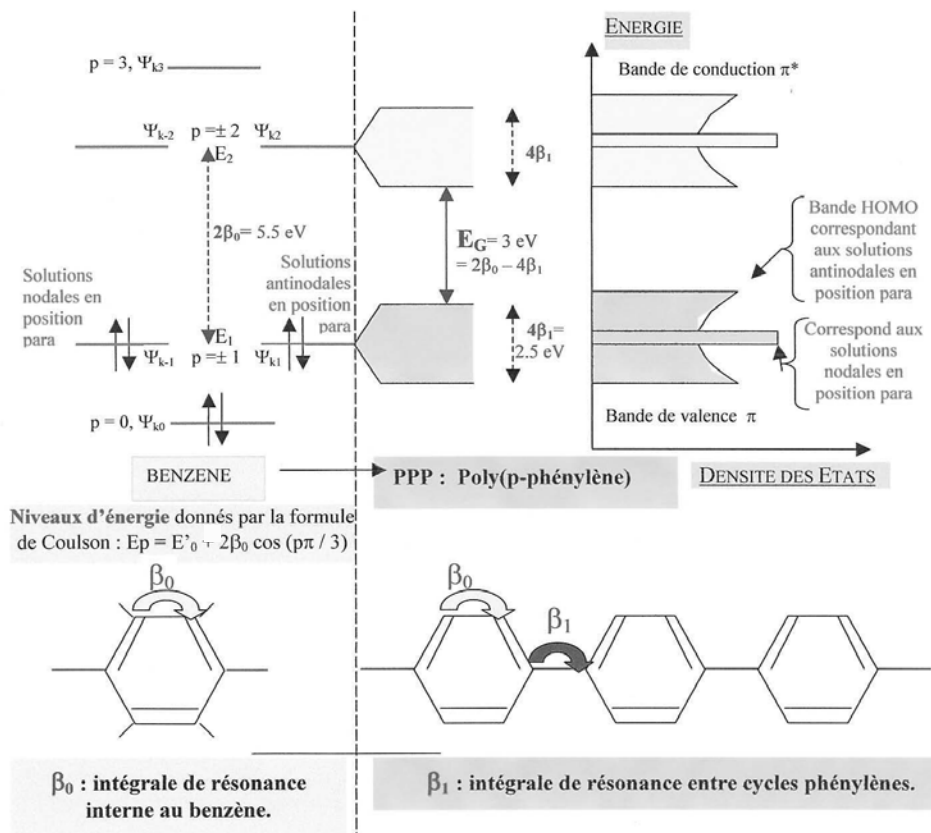


Figure 2.15. Niveaux d'énergie d'une molécule de benzène (à gauche) et d'une chaîne de PPP (à droite).

Aux six valeurs possibles de p correspondent six fonctions $\Psi_k(\vec{r}) = \Psi_{k_p}(\vec{r})$ associées aux six niveaux énergétiques (parfois dégénérés) de la forme $E_p = E'_0 - 2\beta_0 \cos(k_p d)$ (relation 30 du chapitre 1, où le pas du réseau est ici la distance d égale à la longueur

d'une liaison, et où $E_0' = E_0 - \alpha$ (§5.1 du chapitre 1) ; avec ici $k_p = p \frac{\pi}{3d}$, les valeurs

de l'énergie $E_p = E_0' - 2\beta_0 \cos(p \frac{\pi}{3})$ sont reportées sur la partie gauche de la figure 2.15

(où sont donc indiqués les niveaux énergétiques et les fonctions d'onde associées pour un cycle benzénique isolé) :

- E_0' est l'intégrale coulombienne qui représente l'énergie d'un électron $2p_z$ d'un atome de carbone alors que β_0 est l'intégrale de transfert (appelée aussi intégrale d'échange ou de résonance) entre deux atomes de carbone adjacents du cycle ;

- compte tenu du spin, les trois niveaux les plus bas sont occupés et l'écart énergétique entre l'orbitale occupée la plus haute (HOMO) et l'orbitale inoccupée la plus basse (LUMO) est égal à $2\beta_0$; expérimentalement, ce gap est évalué à environ 5,5 eV (soit avec $E(\text{eV}) = 1,24/\lambda (\mu\text{m}) : \lambda \approx 230 \text{ nm}$).

5.3.3. Effet du couplage des orbitales de cycles adjacents de la chaîne du polymère (interactions intra-chaînes) : génération des bandes π et π^*

Si on considère maintenant la chaîne de polymère, par l'intermédiaire de l'intégrale de transfert β_1 inter-cycle qui traduit le couplage entre les cycles adjacents situés en position para, il apparaît un éclatement en bande des orbitales HOMO et LUMO de type antinodales (fonctions des niveaux E_1 et E_2) : on obtient des bandes π et π^* , chacune de largeur $4\beta_1$ (cf. figure 1.9) ; l'évolution du schéma de bande est indiquée en se déplaçant vers la droite de la figure 2.15 (on peut aussi noter que les niveaux d'énergie correspondant aux solutions nodales des niveaux E_1 et E_2 restent eux par contre discrets).

La variation de la fonction densité des états est finalement représentée sur la partie droite de la figure 2.15, où il apparaît clairement la contribution des bandes π et π^* éclatées (avec éventuellement la présence de niveaux discrets correspondant aux solutions nodales si on privilégie les solutions stationnaires).

D'une part, la largeur du gap du PPP a été expérimentalement évaluée à 3 eV ; d'autre part, elle est donnée par la relation $E_G = 2\beta_0 - 4\beta_1$, si bien que l'on peut en déduire la largeur des bandes π et π^* estimée ainsi à $4\beta_1 = 2,5 \text{ eV}$. Ces largeurs sont voisines de celles déterminées par spectroscopie de perte d'énergie des électrons.

Cette description assez simplifiée des niveaux d'énergie dans le PPP est par ailleurs effectuée de façon rigoureuse par J.L. Brédas : [sko 86] et références citées.

5.3.4. Effet des interactions inter-chaînes et du désordre (début de « l'imperfection »)

Nous devons par ailleurs souligner que les résultats ainsi obtenus l'ont été en ne faisant intervenir que les interactions intra-chaînes décrites dans ces modèles unidimensionnels : il est évident que les interactions interchaînes qui apparaissent dans un raisonnement 3D vont modifier le résultat (zone 4 de la figure 2.3), notamment au niveau des processus de transport [zup 93]. Des intégrales de transfert interchaînes de l'ordre de 0,1 eV ont été obtenues dans le cas du PPV [gom 93], polymère de même nature conjuguée que le PPP ; les mobilités de transport interchaînes (qui conditionnent bien entendu la mobilité résultante) sont ainsi particulièrement réduites. Par ailleurs, l'effet de la longueur de la chaîne (effet bathochrome avec l'allongement de la chaîne :

décalage vers le rouge de l'émission) qui varie au sein d'un même PPP synthétisé, donnera un effet d'élargissement dans la distribution des états π et π^* situés en bordure de bandes. En définitive, en se basant sur les résultats obtenus avec les semi-conducteurs amorphes et discutés au chapitre 4, on peut considérer (cf. Pflüger dans [sko 86] et [mol 98]) que ces effets suppriment la discontinuité brutale en bord de bande obtenue lors du raisonnement dans le strict cadre du modèle de la chaîne isolée : on obtient ainsi des queues de bandes (figure 2.16) semblables à celles observées dans le cas des semi-conducteurs amorphes, comme a :Si.

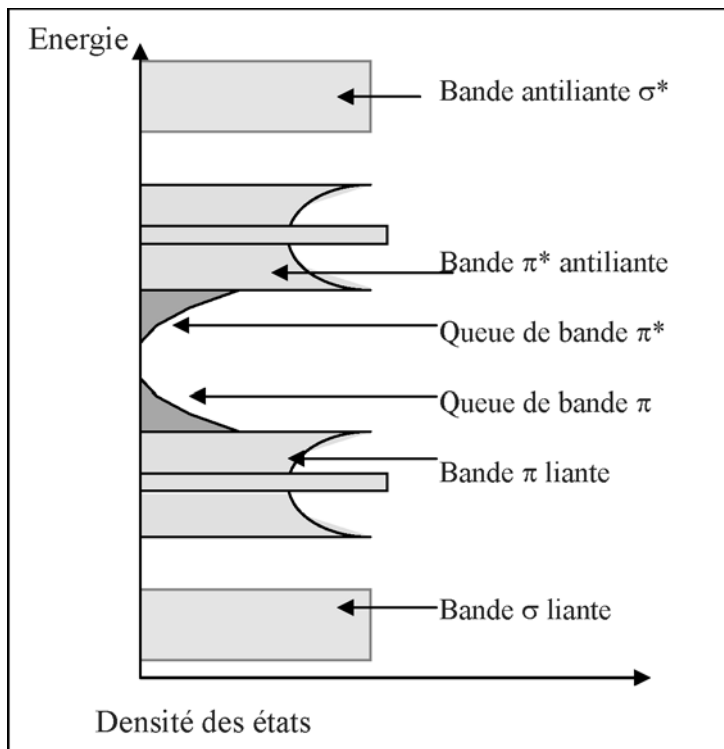


Figure 2.16. Schéma de bande résultant pour un polymère π -conjugué.

De plus, comme nous le verrons au chapitre 4, des états de milieu de bande interdite peuvent être rajoutés pour tenir compte de la présence de liaisons pendantes : celles-ci peuvent notamment apparaître lors d'un traitement thermique (durant la synthèse par exemple) ou sous l'influence d'un rayonnement. Nous introduirons ces niveaux dans le schéma de bande définitif que l'on peut obtenir après le dopage électronique du PPP (chapitre 3).

6. Structure électronique des systèmes dits à « petites molécules » (solides moléculaires)

6.1. Exemples de petites molécules

Comme indiqué au §4.1, on se limitera ici à présenter de façon assez qualitative la structure de bande de deux molécules classiquement utilisées :

- le 8-tris-hydroxyquinoline-aluminium, appelé Alq3 (figure 2.17-a) : c'est un complexe organométallique, dans lequel le métal central (cation) est lié aux ligands quinolates par l'intermédiaire de plusieurs liaisons de coordination. Pour que ces complexes soient utilisables de façon pratique en électroluminescence, ils doivent pouvoir être obtenus sous forme de film par évaporation sous vide ; cela impose certaines règles [miy 97] : pas de charge résultante pour le complexe et nombre de coordination saturé. Ces règles sont bien vérifiées dans Alq3 qui est le complexe le plus généralement utilisé : même si son rendement de fluorescence est limité, il donne en effet naissance à des films de bonne stabilité utilisables en électroluminescence ; de plus, il se comporte comme un bon transporteur d'électrons.

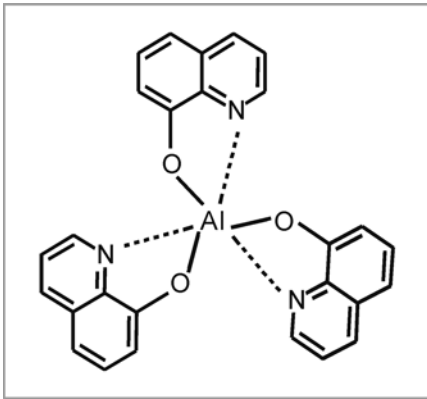


Figure 2.17-a. Structure de Alq3.

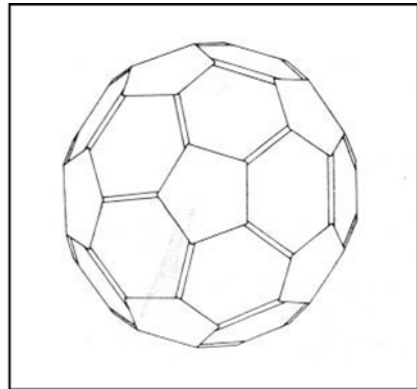


Figure 2. 17-b. Molécule de C₆₀ avec répartition des liaisons.

- le fullerène C₆₀ (figure 2.17-b) dont l'originalité est de présenter une répartition sphérique des électrons π : la molécule est constituée par 20 hexagones et 12 pentagones afin que tous les atomes de carbone soient dans le même état d'hybridation sp^2 (« modifié » par la répartition sphérique), avec exactement le même environnement.

D'autres petites molécules sont classiquement utilisées ; citons ainsi pour l'instant :

- le pentacène (figure 2.18-a) utilisé dans les transistors de type OTFT (*Organic Thin Film Transistor*) ;
- la phtalocyanine de cuivre (CuPc : figure 2.18-b) introduite dans les cellules solaires à base de petites molécules ;
- le pérylène (Pe : figure 2.18-c), petite molécule de type n associée aux molécules de type p de CuPc dans les cellules organiques ;
- la bathocupuroïne (BCP : figure 2.18-d) qui sert comme couche de blocage des trous dans les structures de diodes électroluminescentes organiques (OLEDs).

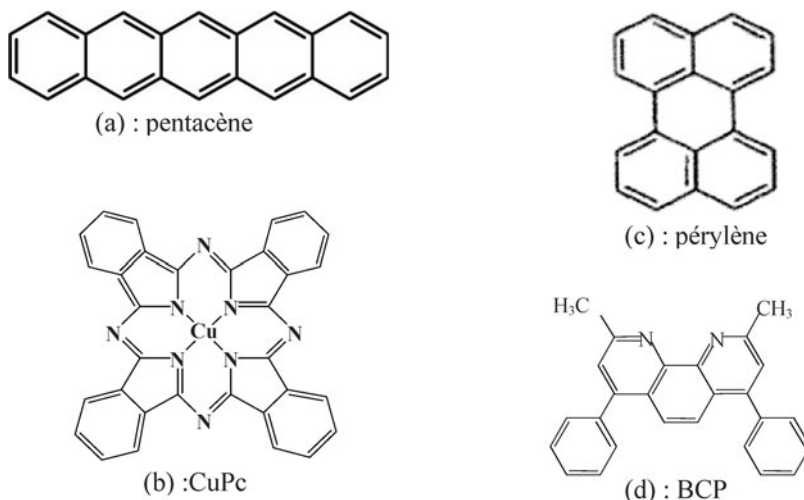


Figure 2.18. Molécules de (a) pentacène, (b) CuPc, (c) pérylène, et (d) BCP.

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)

Alors que dans les polymères, les entités moléculaires (monomères) sont liées entre elles par des liaisons fortes (intégrales de transfert β_1 de la figure 2.15 qui conduisent à l'éclatement en bandes), dans le cas des composés moléculaires la cohésion des films est assurée par les seules faibles forces de Van der Waals qui lient les molécules entre elles. Le couplage qui en résulte entre orbitales est lui-même faible (faible recouvrement des orbitales entre molécules adjacentes du milieu). Finalement, plus les distances intermoléculaires sont grandes (liaison faible de type Van der Waals), plus les électrons des deux entités moléculaires interagissent faiblement, et moins les niveaux dégénérés auxquels appartiennent initialement (en l'absence d'interaction) les électrons de valence sont déplacés : le résultat est que les bandes obtenues dans le solide moléculaire sont étroites, et ce d'autant plus que ces interactions intermoléculaires sont faibles.

Par ailleurs, on peut indiquer de façon générale mais qualitative l'évolution du gap en fonction de la taille du système de molécules : ainsi, lorsqu'on considère des « petites molécules » (à l'état isolé) de taille croissante, en passant par exemple du benzène à l'anthracène (trois cycles accolés), puis au tétracène (4 cycles accolés), le nombre de niveaux discrets occupés augmente et on obtient pour la HOMO une succession d'états d'énergie de plus en plus nombreux (pop 82). Finalement, la séparation (le gap) entre les bandes HOMO et LUMO diminue avec le nombre croissant de cycles ; comme dans les polymères (où les niveaux d'énergie sont cependant de plus en plus « tassés » lorsqu'on augmente la longueur de la chaîne), le terme bande correspond ici seulement à un intervalle d'énergie dans lequel sont répartis les niveaux HOMO ou LUMO, sans que pour autant on ait une description des états strictement identique à celle issue du modèle de Bloch pour lequel on a un pseudo-continuum des niveaux d'énergie.

L'état, neutre ou ionisé, des molécules qui constituent le solide conditionne également la largeur du gap : l'effet de la polarisation du solide par les molécules ionisées contribue à diminuer ce gap [pop 82].

Sans entrer dans les détails des calculs qui restent une affaire de spécialistes, nous allons en fait nous limiter ici à indiquer la structure de bande électronique pour deux types de solides moléculaires :

- L'un est l'Alq3 qui se présente sous une forme plutôt amorphe à l'état solide, et qui est surtout utilisé dans le domaine de l'électroluminescence ;
- L'autre est le fullerène C60 qui, à l'état de film solide (appelé fullerite à l'état non dopé, alors qu'à l'état dopé on parle de fulleride), cristallise dans le système cfc (cubique à face centrée) ; il est plutôt utilisé dans les composants photovoltaïques du fait de sa forte affinité électronique.

6.3. Distribution des niveaux d'énergie dans Alq3

6.3.1. Généralités

Dans le cas de Alq3, il a été expérimentalement observé que les spectres optiques de Alq3, déposé par évaporation sous vide pour donner un film (état solide), et en solution (Alq3 dilué dans le DMF), sont pratiquement identiques ; cela montre concrètement que les interactions externes (intermoléculaires) sont négligeables dans le film (solide) et que l'éclatement correspondant en bandes est réduit. Inversement, si ces interactions intermoléculaires étaient suffisamment fortes, les porteurs seraient fortement délocalisés dans le milieu, avec par exemple des électrons ou des trous qui se déplaceraient facilement d'une molécule à une autre dans le réseau (avec une augmentation de la mobilité qui serait liée à un élargissement conséquent des bandes permises).

La considération d'une molécule de taille assez grande comme Alq3, constituée par trois ligands liés au cation métallique central, nécessite de considérer les interactions internes à la molécule et qui ont lieu entre les ligands. L'étude a été menée dans le cadre d'une méthode de détermination semi-empirique des orbitales moléculaires et des niveaux d'énergie associés, généralement réservée « au traitement simplifié de systèmes de petite taille pouvant servir de système de référence » [riv 89].

6.3.2. Résultats quantitatifs proposés pour Alq3 par Burrows et al. [bur 96]

Ils ont déterminé les états d'énergie correspondant à une molécule isolée de Alq3, qu'ils considèrent comme également caractéristiques du milieu en couche mince (ils négligent donc les interactions externes, associées aux faibles interactions de Van der Waals), comme précédemment indiqué.

Les énergies dans les bandes HOMO et LUMO ont été ainsi estimées en utilisant la méthode semi-empirique ZINDO qui nécessite l'utilisation d'un certain nombre de configurations. Le calcul indique alors que les trois plus petites transitions optiques correspondent aux longueurs d'onde $\lambda = 377, 369$ et 362 nm (dont les énergies correspondantes sont $3,28 - 3,35$ et $3,42$ eV) : elles correspondent bien au pic d'absorption relevé expérimentalement à 385 nm. En fait le calcul a été mené pour les deux formes isomères de Alq3, pour lesquelles le résultat est peu différent : cela permet de penser que le film obtenu par sublimation correspond aux deux isomères et que ce film est stable sans recristallisation notable.

Ces calculs indiquent en outre que les transitions électroniques $\pi - \pi^*$ sont localisées sur les ligands quinolates (figure 2.19) : les orbitales π pleines (orbitales HOMO) sont situées sur le groupement phénoxyde du ligand alors que les orbitales π^* inoccupées (orbitales LUMO) sont situées sur le groupement pyridine du ligand. Les trois plus petites transitions sont du type donneur - accepteur, du donneur phénoxyde vers l'accepteur pyridine.

Ce modèle a été testé, et en définitive conforté, par l'étude des variations des transitions qui se font effectivement en accord avec le type de substituant sur les ligands (par exemple, des accepteurs sur le groupement phénoxyde décalent l'émission vers le bleu, en accord avec l'abaissement ainsi induit du niveau d'énergie du plus haut niveau occupé).

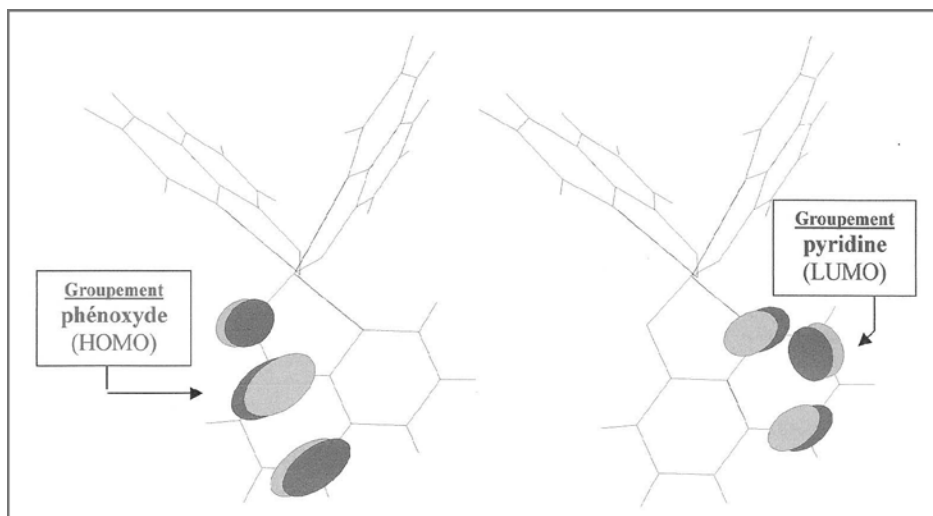


Figure 2.19. Localisation des orbitales pleines (HOMO) et vides (LUMO) dans une molécule d'Alq3.

6.4. États et niveaux électroniques des fullerènes

6.4.1. Généralités concernant la structure [had 86]

La molécule de C_{60} , de forme sphérique, est constituée par 12 pentagones qui ne sont jamais côte à côte, et par 20 hexagones (figure 2.17-b). Les côtés de chaque pentagone correspondent à des liaisons de valence simples (avec mise en commun d'un électron par chaque atome de carbone) de longueur $1,45 \text{ \AA}$; les pentagones sont reliés entre eux par des liaisons doubles (avec mise en commun de deux électrons par carbone) de longueur $1,40 \text{ \AA}$. Chaque atome de carbone se partage ainsi entre un pentagone et deux hexagones, et finalement la structure de la molécule de C_{60} présente une forte symétrie de rotation, qui est celle d'un icosaèdre (I_h) avec six axes de rotation d'ordre 5, 10 axes d'ordre 3, quinze axes d'ordre 2, et une symétrie d'inversion : cette structure correspond à celle des dômes dessinés et réalisés par l'architecte américain Buckminster Fuller, d'où l'appellation de fullerènes.

L'existence de la double liaison conduit à deux effets :

- d'une part, la conjugaison entre les pentagones produit une délocalisation des électrons π , ce qui réduit les répulsions électrons-électrons et augmente la polarisabilité : le système est plus stable, ce qui génère une affinité électronique plus élevée, estimée (par spectroscopie de photoélectrons) entre 2,5 et 2,8 eV. Cette valeur élevée de l'affinité électronique fait du C_{60} un bon candidat pour le transport des électrons ou comme accepteur en photovoltaïque ;
- d'autre part, compte tenu du caractère non planaire de la structure, en toute rigueur les atomes de carbone doivent être considérés comme présentant une hybridation partiellement sp^2 et partiellement sp^3 : les électrons des orbitales π ne sont pas d'origine purement de type p à cause de la faible forme en pyramide associée à chaque atome de carbone ; une « petite rehybridisation » du système serait nécessaire, avec introduction d'un faible caractère 2s (estimé à environ 10 %) dans l'orbitale π .

6.4.2. Niveaux électroniques de la molécule de C_{60} calculés dans l'approximation de Hückel

Une façon simple (mais approchée compte tenu de la dernière remarque du paragraphe précédent) de déterminer les niveaux électroniques consiste à considérer que la structure de la molécule peut être décrite par trois liaisons σ et un électron dans une liaison π par atome de carbone : on peut alors « faire le saut » pour dire que la détermination de la structure électronique de la molécule de C_{60} peut se ramener à la recherche des états électroniques des 60 électrons π du système.

La méthode de Hückel, est basée sur une méthode variationnelle qui conduit à l'établissement d'un système de t équations permettant de déterminer les t niveaux d'énergie (éventuellement dégénérés) associés aux t électrons du système (avec $t = 1 \dots 60$ ici).

De façon générale, on pose (approximation de Hückel) :

- $-\alpha = H_{tt}$;
- $-\beta = H_{ts} \delta_{ts}$, où $\delta_{ts} = 1$ si $s = t \pm 1$ et $\delta_{ts} = 0$ dans les autres cas, ce qui fait que seules les intégrales de résonance entre premiers voisins sont prises non nulles ;
- que les intégrales de recouvrement entre orbitales adjacentes peuvent être aussi négligées.

Au paramètre $-\alpha$ près qui n'intervient pas dans les variations de l'énergie, on obtient finalement pour le niveau d'énergie E_t [tro 96] :

$$(E_t)_{t=1, \dots, 60} = -\beta \left[\begin{array}{c} \text{matrice des} \\ \text{plus proches} \\ \text{voisins.} \end{array} \right]$$

(la matrice des plus proches voisins est la matrice dont les éléments sont $(\delta_{ts})_{ts}$, où les indices de la parenthèse désignent la ligne et la colonne de l'élément $\delta_{ts} = 1$ si t et s sont premiers voisins).

Le calcul des valeurs propres de cette matrice conduit au schéma énergétique (gradué en unités β) représenté sur la figure 2.20 ; les noms donnés aux niveaux d'énergie sont

dérivés de l'appellation attribuée (compte tenu de leur symétrie) dans la théorie des groupes aux orbitales moléculaires correspondantes.

Il y a 3 orbitales moléculaires vacantes à $0,139 \beta$ (niveau t_{1u}) et trois autres à $0,382 \beta$ (niveau t_{1g}), si bien que l'on peut s'attendre à ce que la molécule fixe jusqu'à 12 électrons dans des conditions appropriées. L'écart entre les niveaux h_u et t_{1u} peut être estimé à $\Delta E = 0,76 \beta$ (alors que l'écart entre h_u et t_{1g} est juste égal à β) : le gap est intermédiaire entre celui de l'anthracène ($\Delta E = 0,83 \beta$) et celui du tétracène ($\Delta E = 0,59 \beta$).

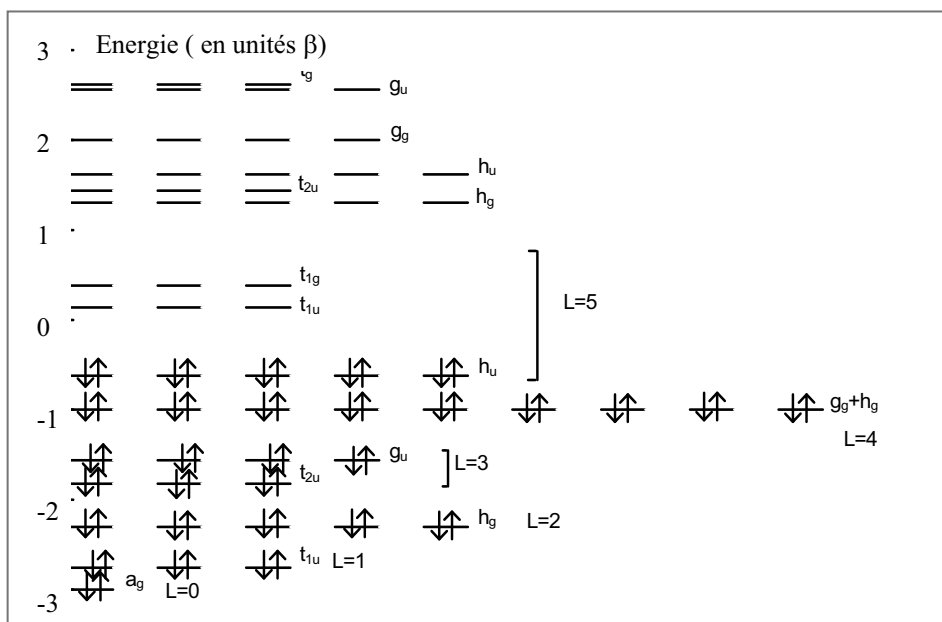


Figure 2.20. Niveaux d'énergie associés aux orbitales moléculaires de Hückel du C_{60} .

6.4.3. Schéma de bande du C_{60} solide (fullerite)

La structure du C_{60} à l'état solide est celle d'un cristal plastique : à la température ambiante, les centres de gravité des molécules de C_{60} occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées (c.f.c.), avec la caractéristique supplémentaire que, en fonction du temps, chaque molécule tourne autour d'elle-même, avec un axe de rotation qui s'oriente constamment de façon aléatoire et indépendamment des autres molécules ; la perception qu'a une molécule de sa voisine se réduit à celle d'une sphère uniformément chargée.

Alors que la cohésion des molécules boules est assurée par les fortes liaisons de covalence, la cohésion du cristal n'est là encore assurée que par les faibles forces de Van der Waals qui existent entre chaque molécule de C_{60} (figure 2.21-a). Le recouvrement des orbitales étant faible, les bandes d'énergie issues des niveaux des molécules de C_{60} seront là encore très étroites :

la bande dérivée du niveau HOMO, h_u , est la bande de valence ; elle est complètement pleine. La bande dérivée du niveau LUMO, t_{1u} , est la bande de conduction, et elle est

complètement vide. Le C_{60} solide (ou fullerite) est donc un isolant, ou plutôt un semi-conducteur puisque le gap a été estimé entre 1,5 eV et 1,9 eV (figure 2.22). En toute rigueur, la transition entre ces deux bandes du même type u est interdite, mais la règle de sélection est détruite par le couplage électron-phonon, si bien que cette transition est malgré tout observée (cf. le chapitre sur les processus optiques).

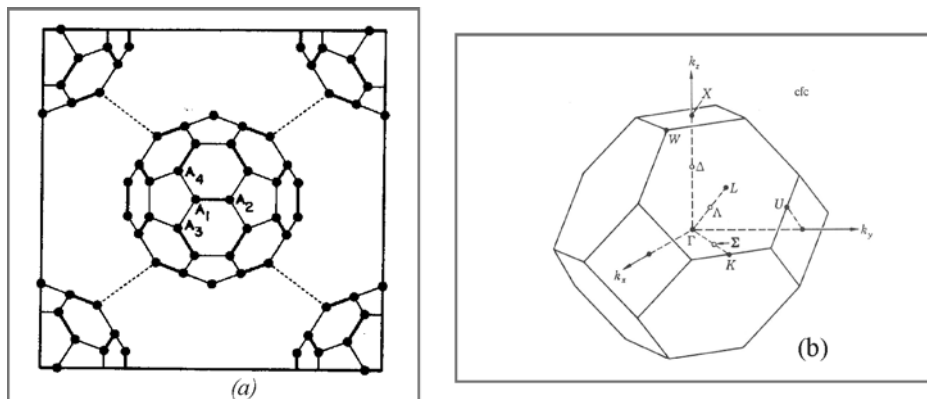


Figure 2.21. (a) Projection dans un plan (001) des positions atomiques du C_{60} à l'état solide et de structure cfc. Les lignes continues (soit épaisses et reliant 2 hexagones comme A_1A_2 , soit minces et « courtes » comme A_1A_4) représentent les liaisons fortes de covalence intramoléculaires. Les lignes en pointillés représentent les faibles liaisons intermoléculaires de type Van der Waals. (b) Zone de Brillouin de la structure cfc en accord avec la figure 6-3 de Phys-Mat_AM.

La « structure de bande » présentée sur la figure 2.22 est donc qualitative : elle rend d'autant mieux compte de la réalité que les bandes dans le solide sont étroites et tendent vers les niveaux moléculaires discrets ; expérimentalement, il a été effectivement observé [kel 92] que les spectres d'absorption relevés avec des films de C_{60} présentent une très forte similitude avec ceux de l'état moléculaire, ce qui souligne la faiblesse des interactions entre molécules dans le solide : la similarité des spectres obtenus pour l'état solide et en solution conduit à attribuer les bandes de l'état solide à l'aide du schéma des transitions optiques déduit du diagramme d'énergie associé aux orbitales moléculaires.

Néanmoins, des déterminations de la structure de bande du C_{60} à l'état solide ont été menées : leur intérêt est de préciser en particulier les caractéristiques du C_{60} en tant que semi-conducteur. Les méthodes de calcul utilisées sont alors soit des méthodes de champ self-consistant (SCF), soit des méthodes dites de la fonctionnelle de la densité, avec en particulier l'approximation LDA (*Local Density Approximation*) ; on peut se reporter à [tro 96] pour avoir une présentation de cette méthode.

Nous retiendrons simplement les trois résultats essentiels suivants :

- le gap peut être direct (au point X de la zone de Brillouin : intersection de l'axe k_z avec la face supérieure de l'octaèdre tronqué qui définit la zone de Brillouin du réseau cfc ; figure 2.21-b établie par ailleurs au §6.3 de Phys-Mat_AM) ;
- ce gap a été trouvé égal à 1,18 eV par [tro 92], mais il est plutôt estimé entre 1,5 et 1,9 eV ;
- la plus grande largeur de la bande de valence (en X) est de l'ordre de 0,42 à 0,58 eV.

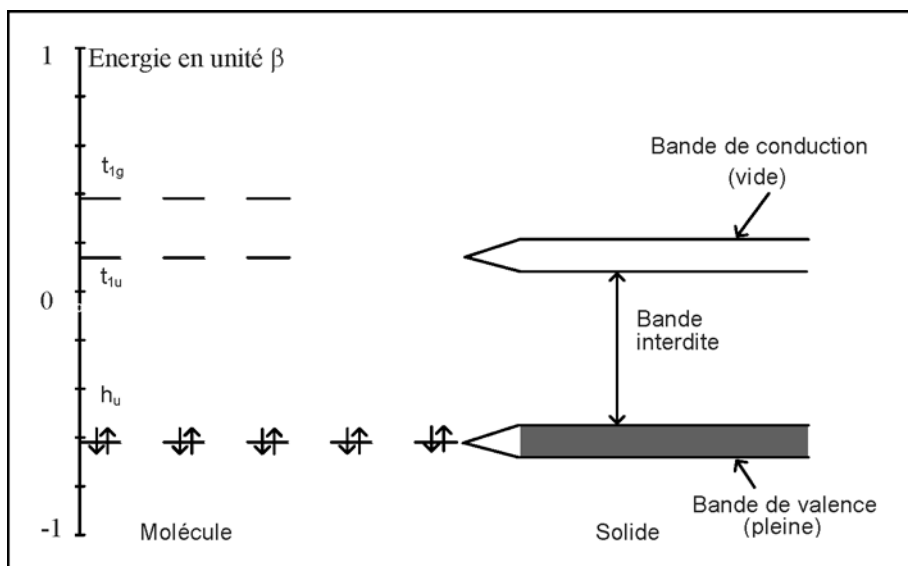


Figure 2.22. Schéma de bande du C_{60} solide dans l'approximation de Hückel.

7. Conclusion : niveaux d'énergie et transport électronique

Les différentes formes des schémas qui décrivent la répartition des niveaux d'énergie électronique des solides organiques sont en grande partie issues des conclusions du chapitre 1 : pour une chaîne de N atomes et dans l'approximation de la liaison forte, les valeurs propres de l'énergie peuvent être mises sous la forme : $E_p = -\alpha - 2\beta \cos(2\pi p/N)$, avec p qui prend N valeurs entières (que l'on prend telles que $-N/2 \leq p \leq N/2$), ce qui donne N valeurs pour E . Il en résulte que (cf. par ex. figure 7-23 de Phys-Mat_AM) :

- lorsque N est petit, l'écart énergétique est grand entre deux valeurs successives de p ;
- au contraire, lorsque N est grand, l'écart énergétique entre niveaux successifs est petit.

Dans le cas limite où $N \rightarrow \infty$, l'argument $\theta_p = 2\pi p/N$ du cosinus tend vers une variable pseudo continue entre $-\pi$ et $+\pi$, et le spectre électronique est de la forme $E_p = -\alpha - 2\beta \cos \theta_p$:

l'écart d'énergie entre deux valeurs propres successives de l'énergie tend vers zéro avec une largeur du spectre qui est donc proportionnelle à β .

Les valeurs propres du spectre sont appelées « bande d'énergie », par référence au cas des électrons libres ou semi-libres (liaison faible pour laquelle $\Delta E \approx 10^{-7}$ eV $\rightarrow 0$ pour ces états délocalisés).

Cependant, dans le cas général où la chaîne est de longueur finie, θ_p varie par valeurs discrètes et le spectre d'énergie est lui aussi discret : l'écart d'énergie entre deux niveaux successifs est d'autant plus important que N est petit, si bien que le spectre d'états d'énergie « pseudo-continus » (N très grand) se transforme en un spectre d'états d'énergie discrets (N petit).

Ce spectre d'états d'énergie discret apparaît donc d'autant mieux que le système est de faible dimension : alors que pour les systèmes macromoléculaires (N grand) on peut

espérer que le spectre des états d'énergie soit bien assimilable à une bande d'énergie, les spectres des milieux moléculaires (de plus petite dimension) risquent de conduire à une succession d'états d'énergie discrets, d'autant plus que les faibles liaisons intermoléculaires (de type Van der Waals) ne contribuent que très faiblement à leur élargissement.

De façon qualitative, pour les exemples concrets successivement étudiés, on peut retenir :

- dans le cas du polyacétylène (polymère dégénéré), constitué par une chaîne de grande dimension, un raisonnement dans l'approximation de la liaison faible ou de la liaison forte montre que, avec N grand, la bande d'énergie est pratiquement continue ; comme par ailleurs elle n'est qu'à moitié remplie (1 électron π par atome de carbone), le matériau devrait être *a priori* conducteur. C'est la transition de Peierls (associée à une dimérisation du système avec alternance des simples et doubles liaisons), qui, en produisant l'ouverture d'un gap, explique en fait le caractère intrinsèquement isolant/semi-conducteur ;
- dans le cas du polyparaphénylène (polymère non dégénéré), la structure chimique est typiquement constituée par l'enchaînement de 10 à 20 cycles benzéniques environ. Chaque cycle produit des niveaux discrets largement espacés ($\Delta E \approx 5,5$ eV entre la LUMO et la HOMO du benzène) ; c'est l'effet du couplage (de l'interaction forte : liaison de covalence) entre orbitales des cycles adjacents qui produit l'éclatement en bandes π et π^* des orbitales HOMO et LUMO : le gap entre la bande π et la bande π^* étant d'environ 3 eV, la largeur des bandes π et π^* est de l'ordre de 2,5 eV ;
- dans le cas de Alq₃, on a une « petite molécule » : cette molécule est toutefois de taille relativement importante, avec interaction de groupements entre eux ; la détermination des niveaux d'énergie a été effectuée pour une molécule isolée à l'aide d'une méthode semi-empirique ZINDO qui prend en compte un « certain » nombre de configurations (15 dans le cas présent, où il est inclus la contribution des 15 sites occupés les plus hauts et des 15 sites vides les plus bas). Les calculs montrent que les niveaux HOMO sont localisés sur les groupements phénoxydes, alors que les niveaux LUMO sont localisés sur les groupements pyridines. Par ailleurs, la faible intensité des interactions intermoléculaires de type Van der Waals ne parvient pas à produire un éclatement en bandes (même étroites) des niveaux moléculaires discrets : la similitude des spectres obtenus avec Alq₃ sous forme de film et en solution montre que la condensation produite par l'état solide n'est pas suffisante pour ouvrir sous forme de bandes (de largeur significative) les niveaux discrets de l'état moléculaire (dilué). Le problème de la continuité ou non des niveaux d'énergie susceptibles d'accueillir les porteurs injectés aux interfaces se pose alors en électroluminescence : si les écarts entre niveaux d'énergie discrets successifs sont grands, les nombreux porteurs que l'on cherche à injecter dans le matériau risquent de ne pas avoir de niveaux d'accueil, ce qui peut bloquer l'injection. Cependant, vu la taille de la molécule, on peut penser que le nombre de niveaux d'énergie est conséquent, et que l'écart entre niveaux énergétiques est suffisamment faible pour ne pas bloquer l'injection des porteurs. En réalité, ce problème a fait l'objet de nombreuses controverses et nous y reviendrons dans le chapitre consacré aux OLEDs ;
- avec les fullerènes (C₆₀) on a une molécule de taille conséquente, dont les niveaux d'énergie discrets peuvent être déterminés par la méthode classique de Hückel appliquée au système d'électrons π .

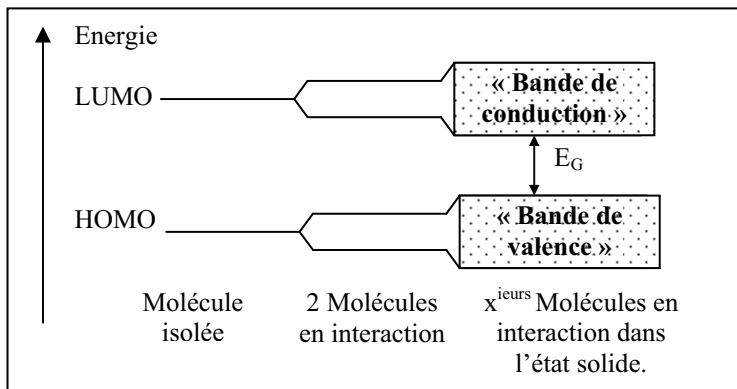


Figure 2.23. Formation de la structure de bande de l'état solide pour un système moléculaire : les niveaux HOMO et LUMO des molécules individuelles sont élargis par les interactions avec les molécules voisines. Ces interactions étant faibles, les bandes sont étroites et les mobilités faibles.

Finalement, les interactions intermoléculaires dans l'état solide des milieux moléculaires étant faibles, les niveaux discrets n'éclatent qu'en bandes très étroites (figure 2.23 qui est une généralisation de la figure 2.22).

Les mécanismes de transport (chapitre 4) et les processus optiques, qui conditionnent essentiellement les propriétés optoélectroniques, dépendent étroitement de la forme et de la nature des niveaux/bandes d'énergie de chaque milieu :

- si on a une structure en bande « pseudo-continue », et si les bandes permises sont suffisamment larges, la conduction pourra se faire aisément entre les niveaux extrêmement proches les uns des autres à l'intérieur de la bande. C'est rarement le cas avec les solides organiques ;
- au contraire, si les niveaux sont répartis de façon plus discrète, le transport des charges qui correspond au transit des porteurs par ces niveaux d'énergie nécessitera le recours à des mécanismes permettant le franchissement des différentes barrières (énergétiques) : la mobilité des porteurs est alors réduite tout comme la conductivité. Comme nous venons de le redire (figure 2.23), il en va de même lorsque les bandes permises sont très étroites.

Cependant, la structure de bande est en général beaucoup plus compliquée que celle représentée sur la figure 2.23 ; des niveaux supplémentaires provenant de différentes origines peuvent également être générés : niveaux discrets associés à des liaisons pendantes, niveaux localisés associés au désordre (de structure, de composition...), niveaux polaroniques introduits par des charges qui se localisent dans le réseau (bande polaronique avec un transport spécifique), niveaux pièges. Nous allons préciser dans le chapitre 3 la structure électronique réelle des solides organiques, avant d'aborder les propriétés de transport.

8. Annexe : l'hybridation des orbitales atomiques

8.1. Notion d'hybridation

Considérons un atome de carbone, de configuration atomique $1s^2 2s^2 2p^2$. Il devrait se comporter comme un élément divalent comme dans CO_2 , mais cette configuration ne permet pas d'expliquer la formation de CH_4 (hybridation tétragonale sp^3), de $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ (hybridation trigonale sp^2) ou de C_2H_2 (hybridation digonale sp).

L'interprétation de tels comportements peut être obtenue en considérant que lorsque deux atomes de carbone « s'unissent », les états de valence de chacun des atomes de carbone sont $2s$ et $2p$ et sont représentés par une orbitale s et 3 orbitales p : cette première configuration excitée $1s^2 2s^1 2p^3$ est favorisée si les niveaux énergétiques qui en résultent sont abaissés : c'est le cas lorsque ces orbitales sont « mélangées » (hybridées) entre elles.

La forme générale des orbitales moléculaires décrivant de telles liaisons peut alors s'écrire avec des notations évidentes (l'identification des deux atomes de carbone A et B est effectuée en utilisant les indices 1 et 2 respectivement) :

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= A_1 |2s\rangle_1 + A_2 |2p_x\rangle_1 + A_3 |2p_y\rangle_1 + A_4 |2p_z\rangle_1 \\ &\quad + B_1 |2s\rangle_2 + B_2 |2p_x\rangle_2 + B_3 |2p_y\rangle_2 + B_4 |2p_z\rangle_2 \\ &= |\Psi_1\rangle + |\Psi_2\rangle. \end{aligned}$$

8.2. Les différents niveaux d'hybridation

En fait, différents niveaux de couplage peuvent être atteints, mettant en jeu un nombre plus ou moins important de couplages, c'est-à-dire d'hybridations des orbitales :

8.2.1. L'hybridation digonale sp

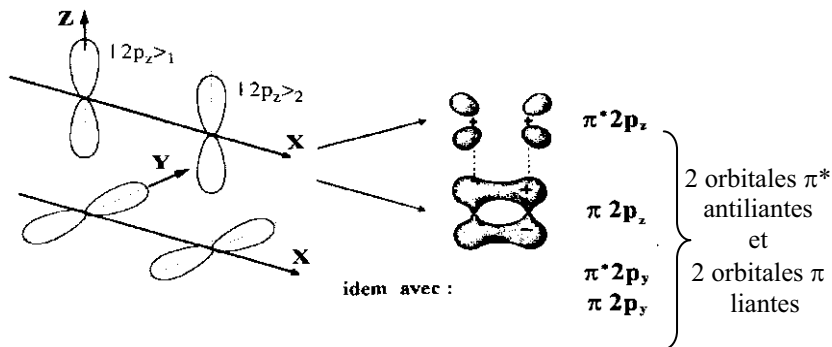


Figure 2.24. Orbitales π^* et π .

Elle correspond à un couplage entre les orbitales s et p_x par exemple :

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= A_1 |2s\rangle_1 + A_2 |2p_x\rangle_1 + B_1 |2s\rangle_2 + B_2 |2p_x\rangle_2 \\ &= |\Psi_1\rangle + |\Psi_2\rangle, \end{aligned}$$

avec $|\Psi_1\rangle$ et $|\Psi_2\rangle$ qui correspondent chacune à 2 orbitales possibles, soit en tout 2 orbitales liantes σ_ℓ et 2 orbitales antiliantes σ_a^* :

$|\Psi_1\rangle$ peut ainsi correspondre à $|\psi_{1\ell}\rangle = a_1|2s\rangle_1 \pm a_2|2p_x\rangle_1$ ou à $|\Psi_{1a}\rangle = a'_1|2s\rangle_1 \pm a'_2|2p_x\rangle_1$ le signe + ou - étant attribué en fonction du signe des deux orbitales qui s'hybrident.

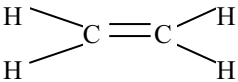
Les orbitales π restantes (non utilisées dans l'hybridation précédente sp^1) sont alors obtenues selon (Oy) et (Oz) : figure 2.24.

8.2.2. L'hybridation trigonale sp^2

Elle laisse par exemple les orbitales $|2p_z\rangle$ en dehors de la combinaison linéaire pour ne coupler entre eux que les états $|2s\rangle$, $|2p_x\rangle$ et $|2p_y\rangle$, soit :

$$\Psi = A_1|2s\rangle_1 + A_2|2p_x\rangle_1 + A_3|2p_y\rangle_1 + B_1|2s\rangle_2 + B_2|2p_x\rangle_2 + B_3|2p_y\rangle_2 \\ = |\Psi_1\rangle + |\Psi_2\rangle$$

Les trois orbitales hybrides ont leur axe dans un même plan et sont généralement notées $2sp_a^2$, $2sp_b^2$, $2sp_c^2$; la quatrième orbitale $2p_z$ reste telle qu'elle dans un plan perpendiculaire au précédent et donne naissance à une orbitale π .

Pour le cas de la molécule :  on a schématiquement la figure 2.25 :

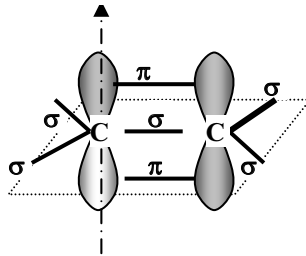


Figure 2.25. Orbitales de la molécule C_2H_4 .

L'angle entre les 3 liaisons σ hybrides issues d'un même carbone doit être de 120° .

Un calcul identique à celui développé au paragraphe suivant dans le cas de l'hybridation sp^3 permet la détermination des trois orbitales hybrides relatives à cette hybridation sp^2 :

$$h_1 = \frac{1}{3^{1/2}} \left(|s\rangle + 2^{1/2} |p_x\rangle \right), \quad h_2 = \frac{1}{3^{1/2}} \left(|s\rangle - \frac{|p_x\rangle}{2^{1/2}} + \frac{3^{1/2}}{2^{1/2}} |p_y\rangle \right),$$

$$h_3 = \frac{1}{3^{1/2}} \left(|s\rangle - \frac{|p_x\rangle}{2^{1/2}} - \frac{3^{1/2}}{2^{1/2}} |p_y\rangle \right).$$

8.2.3. L'hybridation tétragonale sp^3

Elle fait intervenir un mélange de tous les états sans exclusion ; comme nous l'avons dit, elle correspond à la structure du diamant.

8.2.3.1. Symétrie de révolution des orbitales

Les fonctions d'onde normalisées pour les états s et p (avec $r \approx r_f$: domaine d'expansion des orbitales) des électrons de valence du carbone ($n = 2$) sont issues du calcul préliminaire déjà

présenté en annexe au chapitre 1 (§7), où les fonctions d'onde atomiques étaient initialement notées ψ , alors que ici on les notera plutôt ϕ car la notation ψ est alors plutôt réservée aux orbitales hybrides) :

$$\langle s | = R_{n,0}(r) \Theta_{0,0} \Phi_0 = h(r_f) = S \quad (n=2, l=0, m=0)$$

$$|p_z\rangle = \phi_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} R(r_f) \cos \theta = g(r) \cos \theta = z f(r) = Z = \phi_{2p_z}$$

$$(n=2, l=1, m=0)$$

$$|p_x\rangle = \phi_1 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} R(r_f) \sin \theta \cos \varphi = g(r) \sin \theta \cos \varphi = x f(r) = X = \phi_{2p_x}$$

$$(n=2, l=1, m=1)$$

$$|p_y\rangle = \phi_{-1} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} R(r_f) \sin \theta \sin \varphi = g(r) \sin \theta \sin \varphi = y f(r) = Y = \phi_{2p_y}$$

$$(n=2, l=1, m=-1)$$

(les fonctions $f(r)$ et $g(r)$ sont liées par la relation simple : $g(r) = r f(r)$).

Ces quatre fonctions propres S , X , Y et Z constituent une base orthonormée d'un espace à 4 dimensions.

Lorsqu'on considère l'état hybridé sp^3 du carbone où aucune des quatre orbitales X , Y , Z , S , ne joue un rôle particulier, une nouvelle base de ce nouvel état peut être obtenue à partir de la base précédente, et elle comprendra encore quatre fonctions compte tenu de la « dimensionnalité » (4 directions) du système :

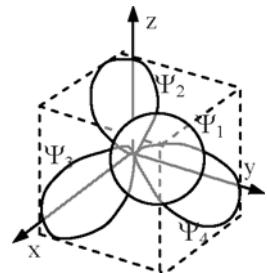
$$\begin{cases} \Psi_1 = \alpha_1 S + a_1 X + b_1 Y + c_1 Z \\ \Psi_2 = \alpha_2 S + a_2 X + b_2 Y + c_2 Z \\ \Psi_3 = \alpha_3 S + a_3 X + b_3 Y + c_3 Z \\ \Psi_4 = \alpha_4 S + a_4 X + b_4 Y + c_4 Z \end{cases}$$

$|\Psi_1\rangle, |\Psi_2\rangle, |\Psi_3\rangle, |\Psi_4\rangle$, sont les orbitales hybrides qui correspondent à l'excitation $1s^2 2s^2 2p^2 \rightarrow 1s^2 2s^1 2p^3 \xrightarrow{\text{puis}} 1s^2 2t^4$ qui n'est possible que si les états énergétiques globalement atteints correspondent à un gain d'énergie par rapport à l'excitation atomique requise.

8.2.3.2. Le résultat relatif aux 4 orbitales (fonctions) hybridées

La détermination des différentes constantes α_i , a_i , b_i et c_i peut être effectuée en introduisant la condition d'équivalence géométrique entre les 4 orbitales Ψ_i ($i = 1, 2, 3, 4$) et on obtient (cf. §8.2.3 de Phys-Mat_AM) :

$$\begin{cases} \Psi_1 = \frac{1}{2} (S + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) = \frac{1}{2} (S + X + Y + Z) \\ \Psi_2 = \frac{1}{2} (S - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) = \frac{1}{2} (S - X - Y + Z) \\ \Psi_3 = \frac{1}{2} (S + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}) = \frac{1}{2} (S + X - Y - Z) \\ \Psi_4 = \frac{1}{2} (S - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}) = \frac{1}{2} (S - X + Y - Z) \end{cases}$$



Chapitre 3

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

1. Introduction : le solide organique « réel »

Dans ce troisième chapitre, on va compléter/préciser le schéma de bandes obtenu dans le chapitre 2 précédent pour les solides organiques « parfaits » : maintenant, on va en plus tenir compte des contributions électroniques qui peuvent apparaître lorsqu'on considère un solide organique (surtout un polymère π -conjugué) dans sa réalité (d'où le terme utilisé de solide organique « réel ») :

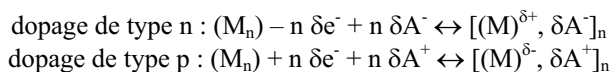
- effet de charges excédentaires introduites volontairement (dopage) ou non : couplage charge électronique-réseau (vibration) conduisant aux quasi-particules de type polarons ou bipolarons ;
- effet de défauts topologiques (enchaînement des groupements chimiques) : soliton ;
- effet de défauts structuraux (liaisons pendantes produites par traitement thermique ou par l'effet d'irradiations : UV, implantation ionique...)
- effet dû au désordre géométrique avec effet sur la localisation des charges.

La résultante de ces effets nous conduira à un schéma de bande assez général, auquel il correspond pour chaque type de niveau électronique des processus de transport que nous décrirons au chapitre 4.

2. Dopage et conductivité des milieux π -conjugués

Les charges supplémentaires (électrons ou trous) peuvent être introduites de différentes manières, notamment lors (cf. aussi le §4.1 du chapitre 7) :

• du dopage électronique qui utilise l'électronégativité spécifique des atomes dopants : transfert de charge d'un dopant de type donneur (dopage n avec des alcalins) ou accepteur (dopage p avec les halogènes) vers le solide organique. Ce dopage peut être effectué de façon chimique ou électrochimique, voire par implantation ionique en utilisant des paramètres de faisceau appropriés afin de ne pas rompre de façon drastique la nature covalente des milieux organiques [mol 98]. Le dopage (accompagné généralement d'un dédopage assez spontané) peut être écrit [att E1 862] pour une chaîne de polymère (M_n) [cf. le cas du polyacétylène PA au §3.5] :



- du dopage par effet de champ : polarisation électrique d'une structure MIS où le semi-conducteur est le matériau organique (polarisation positive ou négative de la grille qui induit par influence électrique un dopage de type n ou p respectivement) ;
- de l'introduction unipolaire de charges dans le solide organique par injection à partir d'une électrode :
 - soit injection de trous dans la HOMO du matériau (produisant un radical cation) : $(M_n) - y(e^-) \rightarrow [(M)_n]^{y+}$;
 - soit injection d'électrons dans la LUMO du matériau (produisant un radical anion) : $(M_n) + y(e^-) \rightarrow [(M)_n]^{y-}$;
- de l'injection bipolaire de charges de type opposé (électrons à la cathode et trous à l'anode) qui après migration dans le solide organique peuvent générer des quasi-particules spécifiques ;
- de l'interaction avec un champ optique : l'absorption d'un photon (d'énergie supérieure à la largeur du gap) génère une paire électron-trou qui peut relaxer sous la forme d'une espèce excitée (exciton) : par exemple, suite à une diffusion dans le réseau et sous l'effet d'un champ interne approprié, les deux charges constituant l'exciton peuvent être séparées et conduites jusqu'aux électrodes (voir les chapitres 6 et 10 consacrés aux propriétés optiques et à l'effet photovoltaïque/OPV : « *Organic Photovoltaic* »).

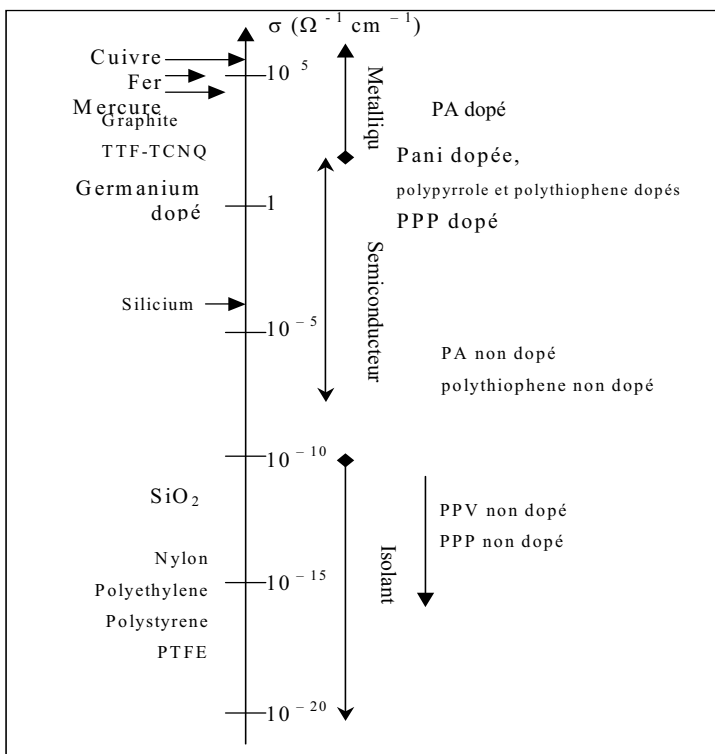


Figure 3.1. Échelle de conductivité des polymères π -conjugués.

En général, la conductivité qui apparaît suite à ces dopages est gouvernée par des mécanismes de transport par saut (par exemple entre les états polaroniques que nous allons préciser dans la suite de ce chapitre) : les mécanismes de transport possibles seront en fait longuement décrits dans les deux chapitres suivants (chapitres 4 et 5). Les domaines de conductivité que présentent les matériaux organiques dopés ou non sont reportés sur la figure 3.1 ; cette conductivité est en général inférieure à $\sigma = 200 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (caractère semi-conducteur, voire isolant pour $\sigma < 10^{-10}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) ; une conductivité de type plus métallique peut être observée avec la polyaniline (PANI) dopée : figure 3-2.

Les polyanilines forment une riche famille de polymères électro-actifs. Le doublet électronique libre de l'atome d'azote contribue à la formation d'orbitales délocalisées le long de la chaîne polymère : figure 3.2-a. Le degré de désordre dans la polyaniline est très sensible à la méthode de préparation utilisée, tant et si bien que la co-planarité de cycles adjacents peut être affectée. Un équilibre acide-base peut être utilisé pour doper et dédoper la polyaniline (figure 3.2-b) ; le sel dopé d'émeraldine a une conductivité renforcée par sa structure cristalline.

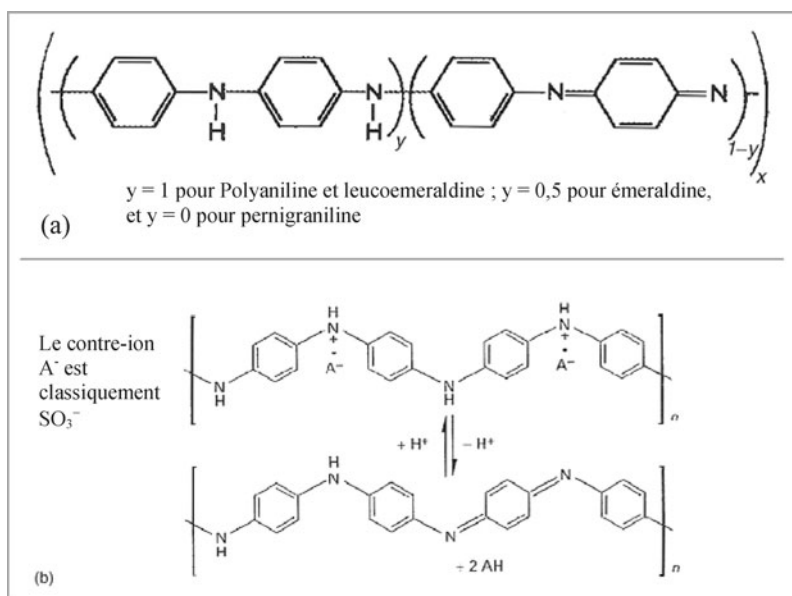


Figure 3.2. (a) Structures des polyanilines et (b) dopage-dédopage des polyanilines par équilibre acide-base.

3. Effet du couplage charges-réseau : les quasi-particules de type polaron, bipolaron, polaron-exciton, soliton, et leur niveau énergétique associé

3.1. Origine du couplage électron-réseau

Dans ce paragraphe 3 nous considérons maintenant l'effet de l'introduction de charges supplémentaires (dopage précédent par exemple) dans le réseau d'un solide organique : en considérant alors son réseau comme déformable sous l'effet de ces

charges (couplage électron-réseau), des états excités associés à des quasi-particules (que nous allons préciser) sont susceptibles d'apparaître. De plus, le couplage électron-réseau pouvant être analysé de différentes façons selon la nature du milieu (ionique, covalent, fortement ou faiblement polaire...), différents types de quasi-particules peuvent ainsi être générés : polarons de différentes natures, bipolarons, solitons, excitons...

Pour introduire de façon simple un couplage charge réseau, considérons des électrons ou des trous en mouvement dans un cristal : par l'intermédiaire de leurs charges, ils déplacent les ions dont la charge est de signe opposé et créent par là même une polarisation associée à une déformation (provoquée par ce qui est appelé parfois un champ de contrainte). La particule chargée (électron ou trou) et la déformation (par polarisation) associée forment une quasi-particule appelée polaron. Lorsque la particule chargée se déplace dans le cristal, elle « tire » la déformation, ce qui a pour conséquence d'augmenter sa masse effective, et corrélativement de diminuer sa mobilité.

On peut considérer que le polaron correspond à un couplage électron-réseau, puisque c'est ce dernier qui provoque en quelque sorte la localisation de la charge dans le réseau déformé (ce qui donne le polaron), où cette charge présente une mobilité diminuée par rapport à une configuration où la déformation du réseau serait inexistante, ou négligeable. Ce dernier cas se produit dans les cristaux covalents, car ceux-ci sont formés d'atomes neutres présentant une interaction faible avec les charges (électrons ou trous). Les effets sont beaucoup plus élevés dans les cristaux ioniques à cause de la forte interaction coulombienne des charges avec les ions.

Le couplage électron-réseau peut également être vu comme un couplage électron-phonon, où ce sont les phonons longitudinaux (dans le réseau) qui stimulent les déformations et la propagation de cette dernière avec les charges, mécanisme pouvant expliquer le transport des polarons. Dans le cas des solides non polaires, l'interaction dominante se fait avec les phonons longitudinaux acoustiques ; dans les milieux polaires, ce sont les phonons longitudinaux optiques qui sont fortement couplés aux électrons à cause des grandes variations des moments dipolaires actifs associés aux déplacements atomiques en opposition de phase induits par les modes des phonons optiques (cf. la remarque 2 du §10.2.3 de Phys-Mat_AM).

3.2. Les différents types de polarons classiques

3.2.1. « Le polaron diélectrique »

Considérons un cristal ionique au repos (figure 3.3-a), dans lequel on introduit un électron (point noir de la figure 3.3-b) que l'on place sur l'ion central : les atomes (les ions dans le cas de la figure) ressentent une force due à l'électron additif. Le résultat de cette interaction électron-réseau est de conduire à de nouvelles positions d'équilibre des atomes représentées par des cercles en pointillé.

Les déplacements atomiques induits par l'interaction électron-réseau conduisent toujours à abaisser (minimiser) l'énergie de l'électron : ces déplacements produisent ainsi un puits de potentiel dans lequel réside l'électron. Si le puits est suffisamment profond, l'électron se trouve dans un état lié, incapable de quitter le site dans lequel il a été originellement placé, sauf s'il y a modification des positions des atomes voisins.

On dit alors que l'électron s'est auto-piégé dans le réseau ; l'ensemble constitué par le porteur auto-piégé et la déformation associée du réseau est appelé « polaron ».

L'origine du terme polaron provient de l'étude initiale de ces phénomènes dans le cas des matériaux polaires, mais une telle quasi-particule peut aussi se former dans des matériaux covalents.

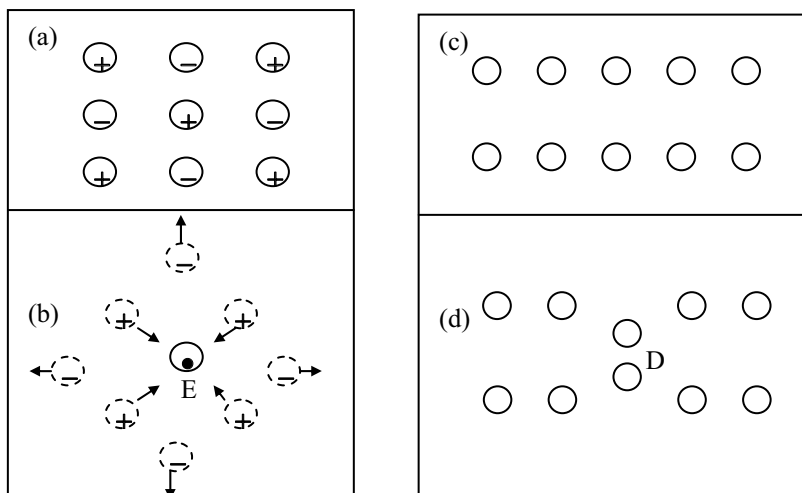


Figure 3.3. (a) Réseau avec des charges ioniques au repos ; (b) après introduction d'un électron en E, réajustement des positions des ions qui se sont déplacés dans le sens des flèches ; (c) et (d) : formation d'un polaron moléculaire dans les matériaux covalents : en partant d'un arrangement régulier d'atomes de gaz rares (c), la présence d'un trou produit en D une déformation du réseau atomique (d).

3.2.2. Les polarons moléculaires

3.2.2.1. Généralités

Ils se forment dans des matériaux covalents où la distorsion est confinée sur des atomes voisins qui peuvent former une sorte de liaison chimique lorsque la charge est piégée. Un exemple est constitué par les centres V_k dans les cristaux d'halogénures d'alcalins, dans lesquels un trou piégé par un ion Cl^- produit l'attraction d'un Cl^- voisin pour former un « ion moléculaire » Cl_2^- . Un phénomène similaire peut avoir lieu pour des trous piégés dans des solides de gaz rares (figure 3.3-c et d), de même que dans les verres de chalcogénure où des liaisons pendantes sur un site neutre D^0 peuvent conduire à un réarrangement local énergétiquement favorable et tel que $2 D^0 \rightarrow D^+ + D^-$ (D^+ et D^- sont les liaisons pendantes neutres D^0 précédentes qui ont respectivement perdu ou reçu une charge électronique).

3.2.2.2. Le modèle de Holstein pour les polarons dans les systèmes moléculaires

Considérons le cas des cristaux moléculaires pour obtenir de façon simple un modèle généralisé de petit polaron (modèle de Holstein : [hol 59]) : dans ce modèle, on considère un seul

électron excédentaire placé dans un alignement périodique de molécules déformables de masses M . À chaque molécule g du réseau est associée une coordonnée de configuration x_g représentant le déplacement de la molécule sous l'effet de la vibration harmonique de pulsation ω_0 (correspondant à la fréquence $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}}$, habituellement introduite dans les mouvements harmoniques).

Considérons tout d'abord un seul site moléculaire (si bien que pour l'instant on ne tient pas compte de l'effet de couplage dû aux molécules voisines) en l'absence de l'électron supplémentaire : si $\zeta(r)$ représente l'énergie potentielle de l'oscillateur, la force de vibration est : $\bar{F}(r) = -\text{grad } \zeta(r)$; r_0 étant la position d'équilibre (qui est telle que $x_g = r - r_0$ représente la déformation locale de la molécule), on a (développement de Mac Laurin) : $\zeta(r) = \zeta(r_0 + x_g) = \zeta(r_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial r^2} \right)_{r_0} x_g^2$. (En effet, la dérivée première est nulle car $\zeta(r_0)$ correspond à un minimum d'énergie : position d'équilibre pour $r = r_0$).

On a donc : $F(r) = -\frac{\partial \zeta}{\partial r} = -\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial r^2} \right)_{r_0} x_g = -kx_g$; la valeur de $k = \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial r^2} \right)_{r_0}$ reportée dans $\zeta(r)$ donne

finalement $\zeta(r) = \zeta(r_0) + \frac{1}{2} kx_g^2$; avec k qui vérifie l'équation harmonique $F(r) = M \frac{d^2 x_g}{dt^2} = -kx_g$,

dont la solution $x_g = X \cos \omega_0 t$ nécessite l'introduction de la pulsation propre $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{M}}$, on a finalement :

$$\zeta(r) = \zeta(r_0) + \frac{1}{2} M \omega_0^2 x_g^2.$$

(Une estimation de ω_0 peut être obtenue en considérant que pour une élongation x_g de l'ordre de a , l'énergie de vibration $\frac{1}{2} M \omega_0^2 a^2$ est de l'ordre de l'énergie de liaison E_L de la molécule ($E_L \approx 1$ eV). Ainsi, en prenant $a \approx 1 \text{ \AA}$ et $M = 10^{-3}/N$ (atome d'hydrogène de masse 10^{-3} kg et N nombre d'Avogadro), on a $\frac{1}{2} \frac{10^{-3}}{6,02 \times 10^{23}} (10^{-2})^2 \omega_0^2 = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$, soit $\omega_0 \approx 10^{14} \text{ rad s}^{-1}$. Pour $a = 1 \text{ nm}$, on a $\omega_0 \approx 10^{13} \text{ rad s}^{-1}$ et pour des atomes plus lourds, les fréquences sont encore plus faibles.

En incluant le couplage entre le mouvement vibrationnel d'une molécule et celui des molécules voisines, l'Hamiltonien correspondant à ce cristal moléculaire dans lequel aucune charge libre n'est encore incluse s'écrit [emi 86] :

$$H_L = \sum_g \left\{ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x_g^2} + \frac{M\omega_0^2 x_g^2}{2} + \sum_h M\omega_0 \omega_b x_g x_{g+h} \right\},$$

où h désigne le voisin le plus proche, M est une masse réduite, $6 \omega_b$ est la largeur de bande des phonons optiques.

Par ailleurs, lorsque l'électron supplémentaire est introduit dans le réseau, on tient compte de l'interaction électron-réseau par l'intermédiaire de l'énergie du porteur excédentaire placé sur un site dans le réseau : on admet (de façon assez générale) que cette énergie est une fonction linéaire des déplacements du réseau, et pour un porteur localisé sur le site g , on écrit : $E_g = E_0 - \sum_{g'} f(g' - g) x_{g'}$, où $f(g' - g)$ est un facteur de pondération, qui caractérise la portée de

l'interaction électron-réseau. En supposant une interaction à courte distance, $f(g' - g) = A \delta_{g'g}$, et en écrivant E_g à une constante additive près (on pose $E_0 = 0$), on a :

$$E_g = E(x_g) = -A x_g.$$

Dans cette situation, les déformations moléculaires induites par le porteur sont principalement localisées au voisinage du porteur lui-même ; c'est la présence d'un couplage vibrationnel entre molécules voisines qui est responsable de la déformation non strictement limitée au site occupé. Sur la figure 3.4 (représentation de Emin), on indique une description schématique des séparations à l'équilibre des molécules diatomiques (cette séparation est représentée par la ligne verticale) appartenant à un cristal moléculaire linéaire, avec un électron [point noir] placé au centre de la molécule.

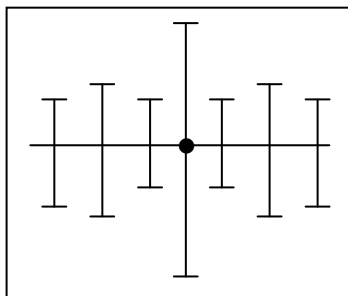


Figure 3.4. Description schématique de Emin à l'équilibre des séparations (trait vertical) des molécules diatomiques appartenant à une chaîne linéaire, avec un électron (point noir) au centre d'une molécule.

3.2.3. Petit polaron et grand polaron

Si l'étendue spatiale de la fonction d'onde associée à l'électron auto-piégré est plus petite ou de l'ordre de la constante (pas) du réseau, le polaron est appelé un « petit polaron » ; la déformation est localisée au voisinage du porteur : nous verrons que ce type de quasi-particule se forme dans les matériaux covalents. Dans le cas contraire, on a un « grand polaron » ou « polaron de Fröhlich » : il se forme dans les milieux polaires où interviennent des forces coulombiennes (qui polarisent le cristal) à long rayon d'action. L'étude de la formation des polarons dans ce dernier type, qui nous concerne peu, est plus détaillée dans Phys-Mat_AM (§10.3.3).

3.2.4. Spectre énergétique du petit polaron dans les cristaux moléculaires

Dans le cas limite à un seul site moléculaire (où on néglige donc la dispersion vibrationnelle due au couplage avec les molécules voisines que l'on ignore donc), un calcul assez simple (cf. §10.3.4.2 de Phys-Mat_AM) montre que, par rapport à l'énergie

qu'aurait un électron dans un cristal moléculaire indéformable ($x_g = 0$), la réduction d'énergie pour le système polaronique (réseau déformable) est égale à E_p , avec :

$$|E_p| = \frac{A^2}{2M\omega_0^2} \text{ (cf. figure 3.5).}$$

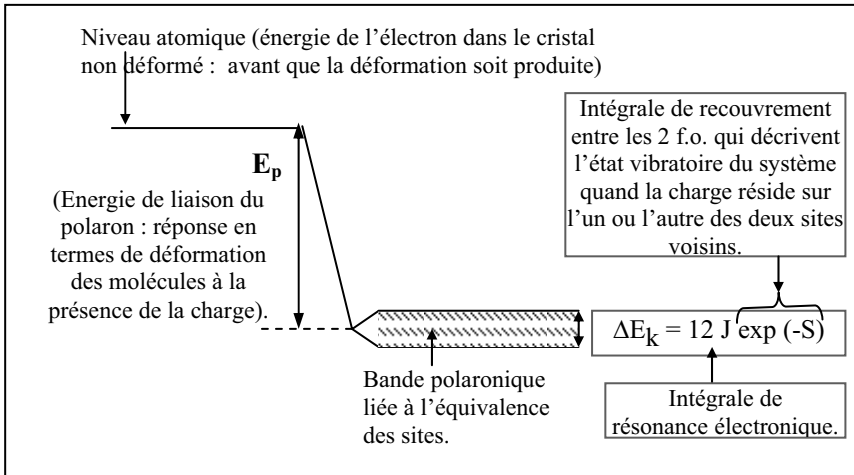


Figure 3.5. Schéma énergétique du petit polaron.

En fait, si en plus on tient compte maintenant du fait que le petit polaron (le porteur et la déformation du réseau associée) peut résider de façon égale sur chacun des sites géométriquement équivalents du cristal, on trouve que les états propres du système sont répartis dans une bande polaronique (figure 3.5). Avec une approche basée sur une méthode modifiée de l'approximation des liaisons fortes, on peut en effet considérer que les états propres d'un petit polaron dans un cristal cubique ont une énergie de la forme (formule déduite de l'expression (2) et suivante du chapitre 2) :

$$E_k = -2 J \exp(-S) [\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a] - E_p, \text{ où :}$$

- $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ est le vecteur d'onde du polaron ; a est le paramètre du réseau ;
- J est l'intégrale de résonance (entre deux plus proches voisins « électroniquement couplés ») de la forme $\exp(-\alpha R)$ compte tenu de la forme exponentielle des fonctions d'onde électroniques ;
- $\exp(-S)$ est un facteur de recouvrement associé aux vibrations de la chaîne. Il représente l'intégrale de recouvrement entre les deux fonctions d'onde qui décrivent l'état vibrationnel du système quand le porteur réside sur l'un ou l'autre des 2 sites adjacents du cristal. (Dans le cas limite du réseau rigide, la fonction d'onde vibrationnelle reste inchangée lors du transfert d'une charge d'un site vers un site voisin, et le facteur de recouvrement est égal à 1).

Dans le cas présent (réseau déformable), on peut considérer que $\exp(-S)$ traduit le recouvrement nécessaire des sites atomiques voisins entre lesquels un effet tunnel doit avoir lieu pour produire l'ensemble du déplacement : site atomique plus charge électronique (dont on tient compte par l'intermédiaire de J). En effet, le déplacement du polaron nécessite deux effets tunnels concomitants : l'un est associé au déplacement de la charge entre deux sites voisins (intégrale de résonance électronique), l'autre au déplacement de la déformation elle-même, et donc des sites liés à cette déformation si on fait une représentation géométrique. Le facteur $\exp(-S)$ est de l'ordre de l'effet tunnel atomique, puisqu'on peut l'assimiler à un transfert de sites atomiques : il est ainsi associé à la forte masse des atomes (comparativement à celle des charges), et sa valeur est donc extrêmement faible.

Il en résulte que pour un cristal cubique, la largeur de la bande polaronique est $\Delta E_k = 12 J \exp(-S)$; cette bande polaronique est donc extrêmement étroite, avec une largeur typiquement inférieure aux énergies vibrationnelles (du moins à des températures T pas trop basses : $kT \geq 10^{-4}$ eV).

Remarque : Il faut bien être conscient que le déplacement de la déformation revient à « échanger » la position de deux sites voisins ; ce ne sont bien évidemment pas les atomes eux-mêmes qui sont permutés, mais leur position associée à la déformation qui se propage avec la charge : ainsi, géométriquement, cet échange de position revient bien à permuter les 2 sites.

3.2.5. Bipolaron

Cette quasi-particule qui correspond à la localisation de deux électrons sur le même site (molécule) déformé se substitue aux 2 polarons qui pourraient être créés par insertion séparée de 2 électrons. De façon simple, le bipolaron est stable lorsque son énergie de formation est inférieure à 2 fois l'énergie de formation de 2 polarons isolés (il faut notamment que la répulsion coulombienne des 2 électrons sur le même site non déformé soit faible, et la déformation imposée par les deux charges peut alors apparaître avantageuse pour surmonter la répulsion coulombienne modérée).

3.3. Les polarons dans les polymères π -conjugués ; cas du PPP

Ils sont du type polarons dans les systèmes moléculaires (petits polarons). De façon générale, la réorganisation locale des groupements est favorisée par l'existence d'une forme ionique stable différente de celle associée à la chaîne neutre du polymère. Pour fixer les idées, on va se placer dans le cas du PPP dont la forme stable à l'état neutre est la forme benzénique (a) (figures 3.6-a et 3.7-a). Il en résulte comme corollaire, qu'en l'absence de charge sur la chaîne, la forme quinoïde (b) est instable (figures 3.6-b et 3.7-b).

Lorsqu'un défaut devient chargé (par transfert de charge par exemple), la quasi-particule de type polaron (c) apparaît : figure 3.6-c, et la chaîne quinoïde devient stable (figure 3.7-c).

Sur le diagramme de configuration de la figure 3.7 qui représente l'énergie du système en fonction de sa configuration géométrique, on peut effectivement constater que la chaîne quinoïde est stable dans son état ionisé (courbe c) : en effet, l'énergie E_{dist} que coûte la distorsion de la chaîne (pour passer de la forme benzénique à la forme quinoïde) est plus que compensée par l'énergie de relaxation (gain de E_{rel}) qui apparaît suite au passage, dans l'état ionisé, de la forme benzénique (instable dans cet état ionisé : courbe d) à la forme quinoïde (courbe c).

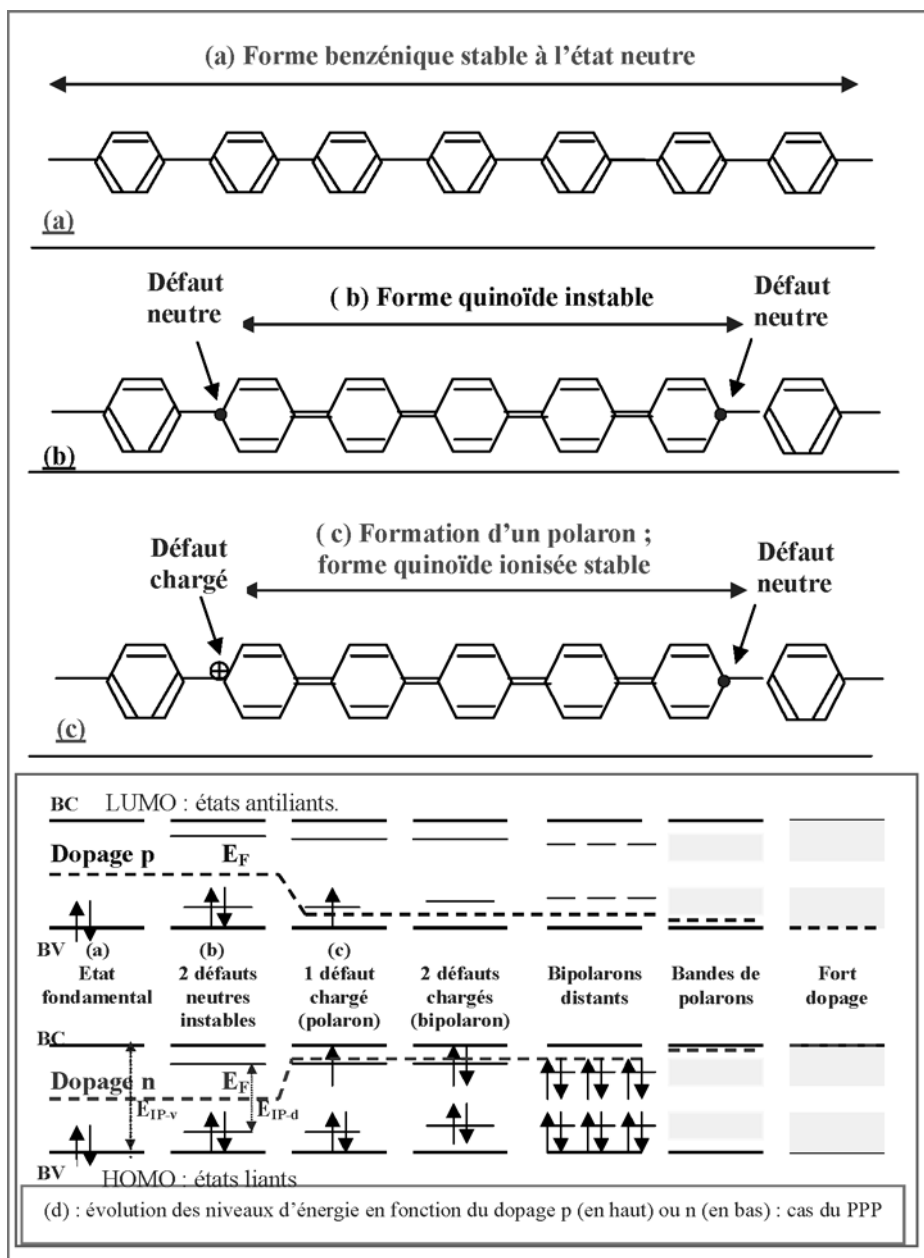


Figure 3.6. Pour le PPP, représentation de la forme benzénique stable (a), de la forme quinoïde instable (b), de la forme quinoïde ionisée 1 fois et stable (c) : le nombre de cycles entre les défauts est 5 pour le PPP. La figure 6-d représente les niveaux d'énergie correspondant à la structure de l'état fondamental (a), de l'état avec deux défauts neutres (b), de l'état ionisé 1 fois (c), des états correspondant à différents niveaux de dopage (plusieurs états simultanément ionisés : dopage n pour ionisation négative (en bas), dopage p pour ionisation positive (en haut)).

La quasi-particule polaron correspond ainsi à une interaction charge – réseau au cours de laquelle la charge s’auto-piège dans le réseau suite aux déformations qu’elle y induit ; les calculs montrent [bré 82] que cette quasi-particule est localisée sur environ cinq cycles.

Les évolutions des niveaux d’énergie avec la concentration des charges introduites (taux de dopage) sont résumées sur la figure 3.6-d, où l’on peut suivre l’évolution de la position du niveau de Fermi situé à mi-chemin du premier niveau inoccupé et du dernier niveau occupé. Les niveaux associés aux deux défauts neutres (b) peuvent être interprétés comme venant de la combinaison liante ou antiliante d’une paire non liante d’états de type soliton situés en milieu de gap (la nature de ces états est précisée dans le §3.5 qui va suivre).

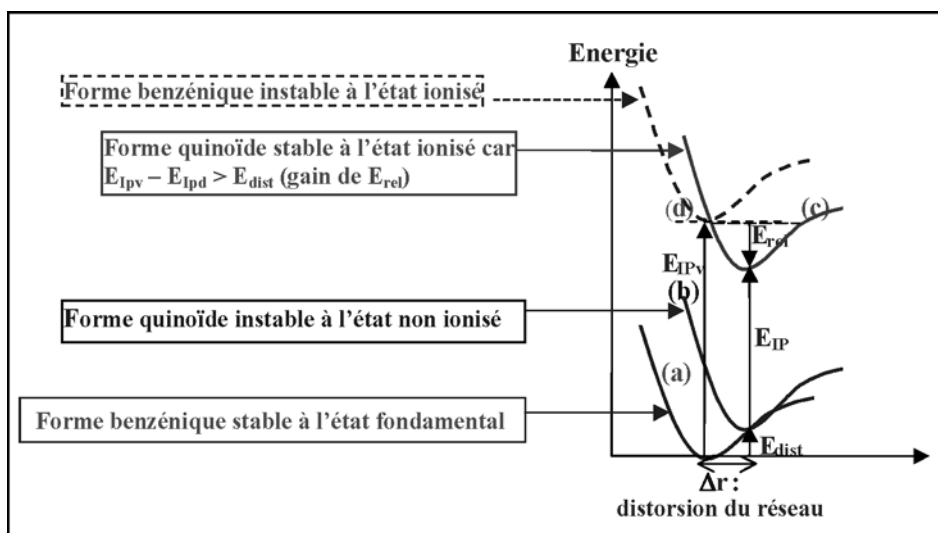


Figure 3.7. Courbes de configuration pour des chaînes de PPP à l’état neutre ou ionisé.

3.4. Du polaron-exciton à l’exciton : comment franchir le pas ?

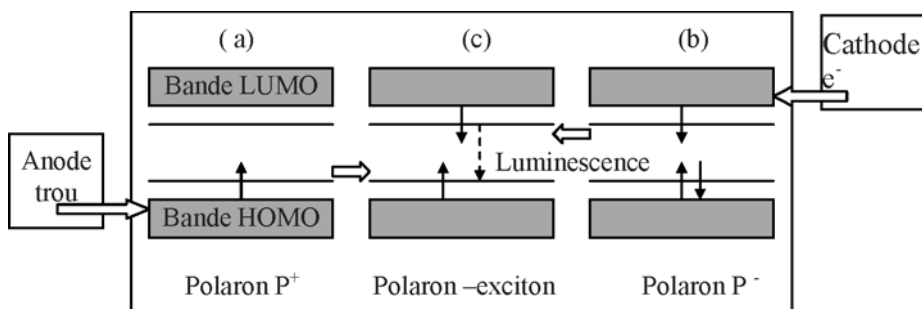


Figure 3.8. Formation d’un polaron-exciton après injection d’une paire électron-trou.

Un raisonnement simple dans le cas de la double injection électrique consiste à considérer qu'un polaron positif et qu'un polaron négatif apparaissent à chaque électrode (figure 3.8-a et b). Sous l'effet du champ appliqué, ils migrent l'un vers l'autre et lors de leur rencontre, ils forment une espèce neutre : c'est la quasi-particule correspondant à cette espèce neutre mais excitée (l'électron et le trou sont excités en dehors des bandes HOMO et LUMO), qui a été appelée un polaron-exciton (polaron-exciton sigulet sur la figure 3.8-c). Dans les chapitres traitant des propriétés optiques, on s'attardera longuement sur les propriétés des excitons.

Sur la figure 3.9, et toujours dans le cas du PPP, on a schématisé la relaxation de la chaîne qui correspond à la génération d'un polaron-exciton intrachaine ; dans cette configuration, on voit qu'un fort couplage entre les excitations électroniques et vibroniques a lieu puisque l'insertion des charges produit une forte distorsion géométrique du réseau (qui présente alors la structure quinoïde).

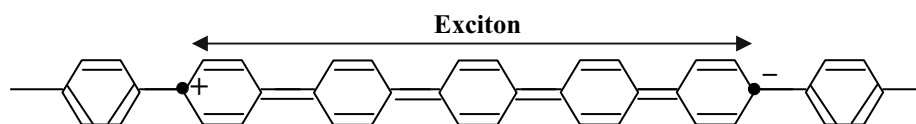


Figure 3.9. Schématisation d'un exciton intrachaine dans le cas du PPP.

En fait, lors de la recombinaison radiative, on observe dans certains cas des photons d'énergie plus élevée que celle qui sépare les deux niveaux polaroniques (ou bipolaroniques), ce qui oblige à penser que le couplage avec le réseau, et donc les distorsions induites, sont alors plus faibles que celles prévues par le modèle du polaron ou du bipolaron : les charges constituant l'exciton (qui n'est donc plus un polaron-exciton !) sont alors liées entre elles par une énergie tout juste de l'ordre de quelques dixièmes d'électron-volt (cf. chapitre 6). Cela pourrait être dû à certains facteurs (qui briseraient la symétrie de l'hamiltonien du système) dont le degré d'importance a fait l'objet de nombreuses controverses [gre 95, p. 46].

3.5. Le soliton (cas des polymères π -conjugués dégénérés) [hee 88]

Pour être complet au niveau de la définition des quasi-particules, on se doit de définir le soliton qui apparaît au niveau de la chaîne d'un polymère dégénéré tel que le polyacétylène $-(CH)_x-$. Lors de sa synthèse, le $-(CH)_x-$ est d'abord obtenu sous sa forme *cis*, qui évolue vers sa forme *trans* par élévation de sa température (figure 3.10-a).

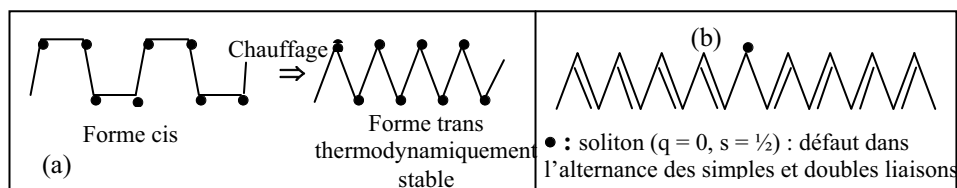


Figure 3.10. (a) Transformation *cis* – *trans* du $-(CH)_x-$;
(b) défaut de type soliton dans la chaîne du $-(CH)_x-$.

Durant l'isomérisation, il se produit des défauts dans l'enchaînement alterné des simples et doubles liaisons (qui apparaissent suite à la dimérisation, ainsi que nous l'avons vu au §5.2.2 du chapitre 2) : ce défaut peut apparaître de par le fait que les enchaînements situés de part et d'autre du soliton sont énergétiquement équivalents, si bien que les deux configurations peuvent être également générées (figure 3.10-b). Typiquement, il a été estimé qu'un tel défaut d'enchaînement peut se produire une fois pour deux mille unités CH.

Au point de vue énergétique, l'état correspond à celui d'une liaison pendante, avec une configuration $2p_z$ pour l'électron qui se retrouve seul (soliton) : figure 3.11-a ; cet état est donc situé à mi-distance des niveaux π et π^* comme le montre la partie gauche de la figure 3.11-b ; de plus, la distorsion de Peierls génère un gap entre la bande pleine et la bande vide : partie droite de la figure 3.11-b ; la fonction densité des états est finalement représentée sur la figure 3.11-c, où l'on voit que le niveau soliton (ou celui de la liaison pendante) est situé en milieu de gap (figure à comparer à la figure relative à la liaison pendante dans le carbone tétraédrique : paragraphe 4 de ce chapitre).

La chaîne est électriquement neutre (le carbone au niveau du soliton est entouré par ses quatre électrons), mais avec un électron non apparié au niveau du soliton ($s = 1/2$, qui donne un signal paramagnétique).

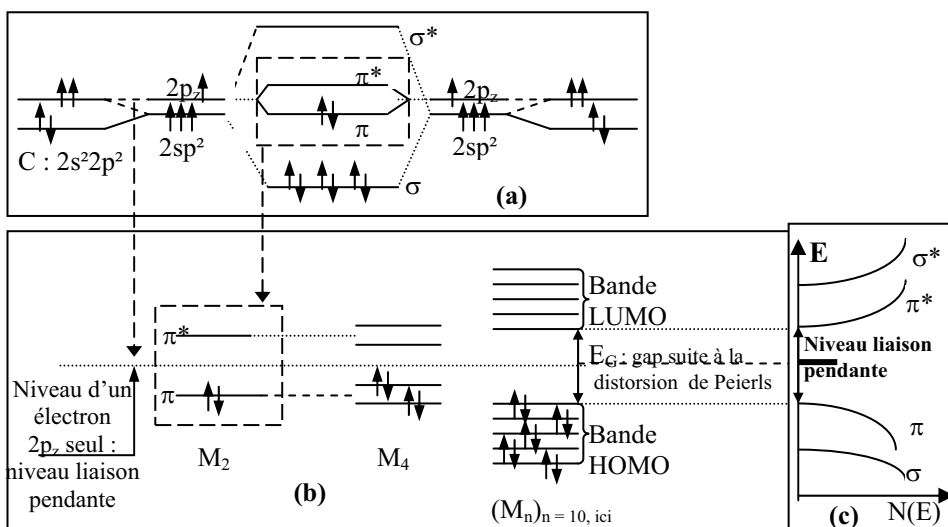


Figure 3.11. (a) Schématisation de la formation de la liaison entre deux groupements –CH–. (b) Évolution des niveaux d'énergie en fonction du nombre de monomères M en interaction : 2, puis 4, puis n ; pour cette chaîne avec n groupements, l'effet de la distorsion de Peierls a été pris en compte pour faire apparaître le gap E_G . (c) Schéma de bande résultant, avec niveau de la liaison pendante en milieu de gap (généralisé par la distorsion de Peierls).

Étudions maintenant l'effet du dopage à l'aide de dopants : dopage de type n avec un donneur (tel que les alcalins, Na en particulier), capable de transférer un électron vers la

chaîne du $-(CH)_x-$; dopage de type p avec un accepteur (comme I_2 , AsF_5) capable de prendre un électron à la chaîne du $-(CH)_x-$.

Pour cela, considérons par exemple une chaîne de $-(CH)_x-$ sur laquelle se trouvent deux solitons qui correspondent à deux états excités (figure 3.12-a); sous l'effet du dopage, un des deux solitons est ionisé et on obtient l'association soliton chargé - antisoliton neutre (figure 3.12-b); à la suite de leur interaction, cette paire donne naissance à un niveau liant et à un niveau antiliant qui correspond à un polaron (de type p avec un dopant de type accepteur : figure 3.12-c).

Avec l'augmentation du dopage, deux polarons sont ensuite générés (figure 3.12- d); ils donnent alors naissance à deux solitons chargés (figure 3.12-e), et au fur et à mesure que le dopage croît, la bande de soliton qui apparaît s'élargit, jusqu'à fermer finalement la bande interdite pour un taux de dopage de l'ordre de 30 % (figure 3.12-f) : [bré 82].

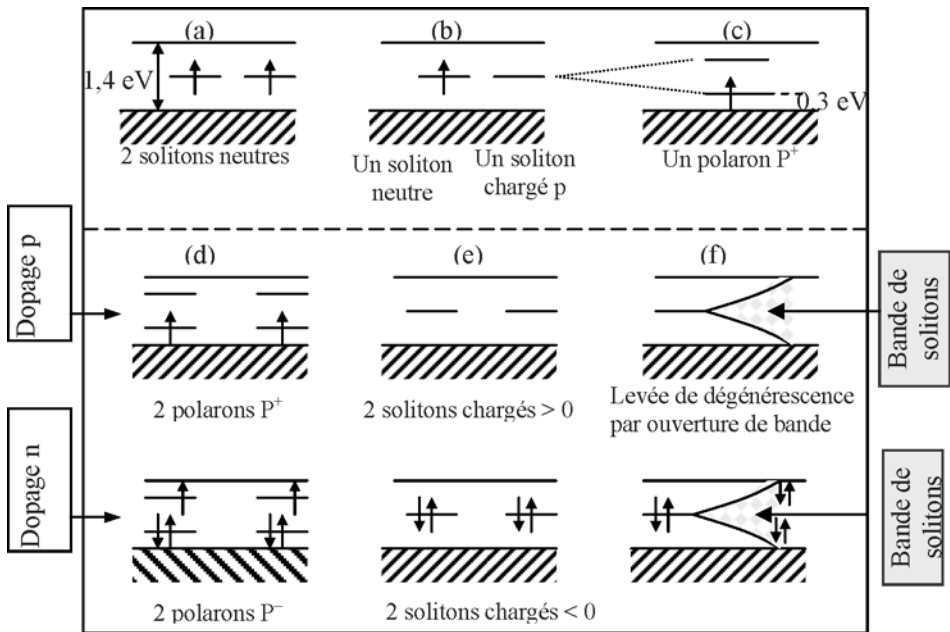


Figure 3.12. Les états énergétiques favorisés lors des étapes du dopage du $-(CH)_x-$ (voir le texte).

4. Niveaux d'énergie générés par les imperfections d'un réseau « réel »

4.1. Origine des imperfections dans les solides organiques

Contrairement aux semi-conducteurs covalents classiques (Si, Ge), les atomes dopants ne sont pas introduits en position substitutionnelle dans le réseau organique, mais en position interstitielle, ce qui crée localement un défaut dans la structure où une déformation de potentiel se produit : ainsi, dans la structure électronique des solides organiques réels, nous devons faire intervenir les interactions locales des charges électroniques (dopants en principe) avec les déformations-vibrations du réseau. Les quasi-particules ainsi générées (solitons, polarons, bipolarons) sont alors caractéristiques

de la spécificité du dopage de ces matériaux, et les niveaux (bandes) d'énergie spécifiques de ces quasi-particules doivent être superposés aux seules bandes (HOMO et LUMO) qui apparaissent dans les solides organiques « parfaits ».

D'autre part, le caractère unidimensionnel par rapport au transfert de charge et à l'énergie vibrationnelle ne doit être considéré que comme local (à courte distance) ; l'étude des phénomènes de conduction montre en fait une isotropie des propriétés de transport : des mécanismes de sauts interchaînes des quasi-particules sont alors introduits pour essayer de rendre compte de la réalité (modèles de Kivelson pour les solitons, réseau de polarons ou de bipolarons : modèles de Brédas ou de Zuppiroli). Des intégrales de transfert interchaîne peuvent être aussi introduites. Ces effets seront discutés au niveau des mécanismes de transport, où on verra en particulier que dans les solides organiques réels la mobilité des porteurs est en fait réduite par rapport aux matériaux classiques où règne un ordre plus parfait (si cristallin notamment). Finalement, même si un ordre local peut être relevé (par exemple au niveau des cristallites de certains polymères qui forment des fibrilles), il règne dans les solides organiques un désordre à grande distance. Macroscopiquement, ces matériaux doivent donc être considérés comme des amorphes, avec une distribution aléatoire de puits de potentiels. On va alors rapidement rappeler comment le modèle d'Anderson, classiquement utilisé pour décrire une telle distribution, conduit à la mise en évidence d'états localisés (états localisés entre chaînes de polymères par exemple, ou états localisés associés à des zones particulièrement amorphes des solides moléculaires).

Finalement, outre ces niveaux localisés ainsi que ceux associés aux dopants (niveaux polaroniques le plus souvent), on devra aussi faire intervenir les niveaux associés aux défauts d'enchaînement dans les organiques : notamment niveaux associés à des ruptures de liaison généralement produites par les effets thermiques lors de la synthèse ou du dopage. Ainsi, avant de pouvoir présenter la forme du schéma de bande complet d'un solide organique réel, nous devons donc préciser la position/distribution des niveaux d'énergie associés aux liaisons pendantes et à une distribution aléatoire de puits de potentiel. Pour cela, nous allons nous appuyer sur les modèles déjà développés dans les milieux inorganiques : liaison pendante dans le carbone tétraédrique, schéma de bande des milieux amorphes conventionnels (théories de Mott).

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

Considérons le schéma de bande issu de la figure 2.3-b et relatif au carbone tétraédrique : sur la figure 3.13 nous résumons l'origine des bandes de valence et de conduction relative au milieu parfaitement ordonné. Ainsi que nous l'avons vu au chapitre 2, la configuration initiale $s^2 p^2$ donne lieu à la formation de 4 orbitales moléculaires sp^3 , chacune d'entre elle donnant naissance à une orbitale liante σ et antiliante σ^* : le passage à l'état solide entraîne un éclatement en bandes des niveaux σ et σ^* , les orbitales liantes donnant naissance à la bande HOMO (de valence) et les orbitales antiliantes à la bande LUMO (de conduction).

Cependant, dans un cristal réel (à cause de la dimension finie pour un cristal de type carbone diamant avec liaison non satisfaite en bout de chaîne, à cause de ruptures de

liaisons produites par un effet physique : rayonnement ou chauffage auquel peut être soumis un solide organique) des défauts de liaison apparaissent ; dans le cas de ce carbone tétraédrique, un carbone n'est plus lié qu'à 3 carbones, ce qui laisse une liaison sp^3 non satisfaite : on dit qu'elle est « pendante » et intrinsèquement elle contient un électron et est électriquement neutre. Cet électron est donc situé sur le niveau E_{sp^3} , si bien que le niveau associé à un électron localisé sur cette liaison pendante correspond au niveau localisé E_{Loc} , situé ici au milieu du gap, compte tenu de la construction des bandes permises (figure 3.13).

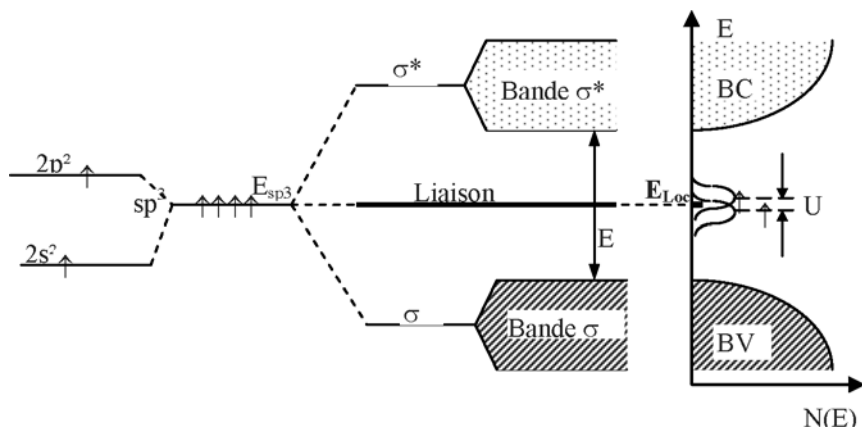


Figure 3.13. Origine des niveaux localisés associés à des liaisons pendantes dans le carbone tétraédrique.

Finalement, la présence de plusieurs défauts structuraux liés à des liaisons pendantes produit une ouverture (due par exemple au désordre créé par les fluctuations des angles de liaison) des niveaux de milieu de gap en une bande de défauts : la position précise de ces bandes est en fait liée aux phénomènes de relaxations qui se produisent dans le solide suite à la formation des défauts ; elle dépend également de la provenance exacte (bande de valence ou de conduction éventuellement) des états qui produisent ces défauts (liaison pendante).

Sur la figure 3.13, la bande inférieure de milieu de gap correspond ainsi à une liaison pendante neutre contenant un seul électron : c'est une bande de type donneur qui est donc neutre à l'état occupé ; la bande supérieure du milieu de gap correspond au même défaut, mais avec un état de charge différent (c'est-à-dire qu'elle a reçu un électron supplémentaire) : la différence énergétique entre ces deux types de défaut correspond à l'énergie U de corrélation de Hubbard associée aux répulsions électroniques. Cependant, dans les polymères π -conjugués, les intégrales de transfert β entre les sites d'une même chaîne présentent des valeurs élevées (typiquement $4\beta \approx 10$ eV dans le polyacétylène), bien supérieures aux énergies d'interactions électron-électron U (inférieures à 1 eV dans le polyacétylène PA) : dans ce cas (PA), l'éclatement en bande n'est dû qu'à la distorsion de Peierls, contrairement aux isolants dits de Mott pour lesquels on a $U \gg 4\beta$ (figure 3.14).

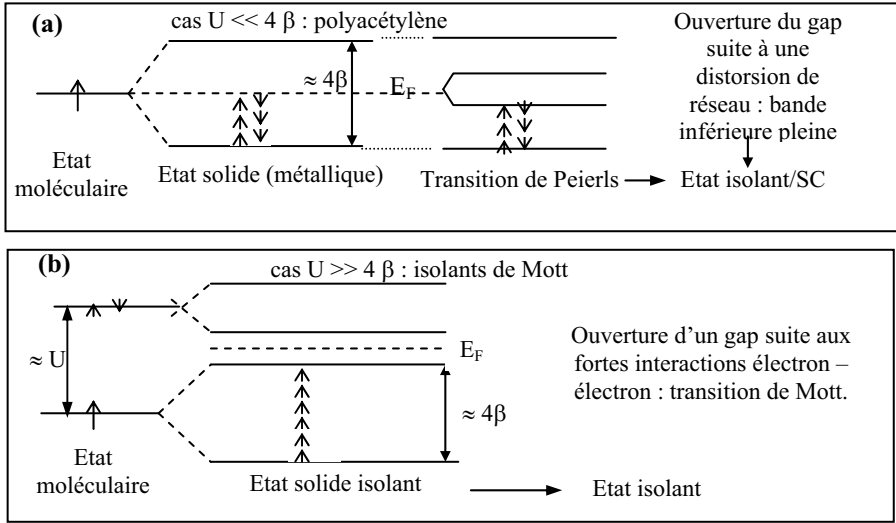


Figure 3.14. (a) Comportement des polymères π -conjugués (ici le polyacétylène avec la transition de Peierls) qui vérifient $U \ll 4\beta$, contrairement à (b) où $U \gg 4\beta$: cas des isolants de Mott.

4.3. États localisés dans les milieux amorphes

4.3.1. Le modèle

Le modèle de référence est celui de Anderson [and 58], dans lequel on considère des systèmes dont le désordre est dû à une variation aléatoire de la profondeur énergétique des sites répartis spatialement de façon régulière (distance intersite toujours égale à a) : ce désordre peut ainsi correspondre par exemple à une distribution aléatoire d'impuretés. Différents auteurs, dont Mott, ont par la suite essayé de tenir compte du désordre spatial (latéral) ; les résultats sont assez voisins de ceux obtenus avec le modèle de Anderson auquel on limitera notre description.

Dans les chapitres 1 et 2, nous avons vu que si on tient compte de l'influence du réseau (atomes situés aux nœuds) par une distribution périodique de puits de potentiels identiques, il y a apparition de bandes d'énergie permises de largeur B (figure 3.15).

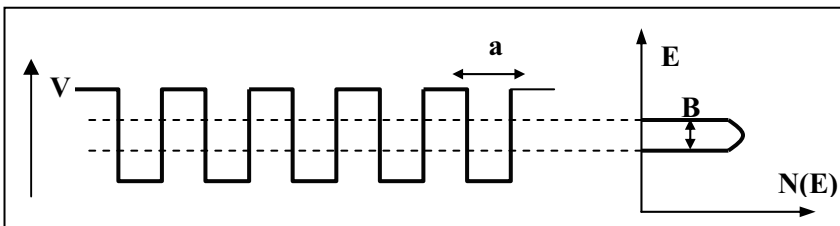


Figure 3.15. Distribution périodique de puits de potentiels identiques et bande permise.

Dans l'approximation des liaisons fortes, on a vu que (§2.1) :

- $B = 2Z\beta$, avec $Z =$ nombre de plus proches voisins, et β : intégrale de résonance entre 2 sites plus proches voisins ;
- $m^* = \frac{\hbar^2}{2\beta a^2} = \frac{\hbar^2}{a^2 B} Z$, et $\mu = \frac{q\tau a^2}{\hbar^2} \frac{B}{Z}$ (relations 8' et 11 du §2.2).

Dans le modèle d'Anderson, on remplace la distribution précédente (figure 3.15) par une distribution de puits de potentiels de profondeur aléatoire (qui représente donc le désordre) : figure 3.16-a qui correspond à un désordre pas trop important, et où V_0 correspond à la différence de profondeurs entre puits extrêmes (donc ici V_0 est considéré de valeur moyenne). La fonction densité des états présente alors une distribution centrée autour de l'énergie d'occupation dans les puits de profondeur moyenne ; des « queues » d'occupation existent en plus au voisinage des valeurs extrêmes d'occupation.

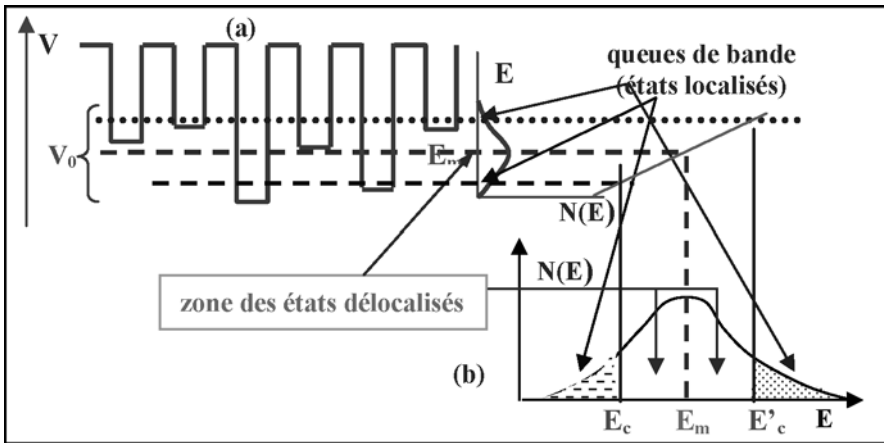


Figure 3.16. (a) Distribution périodique de puits de potentiel de profondeur aléatoire, et (b) schématisation de la coexistence des états localisés et délocalisés.

4.3.2. Condition d'apparition des états localisés

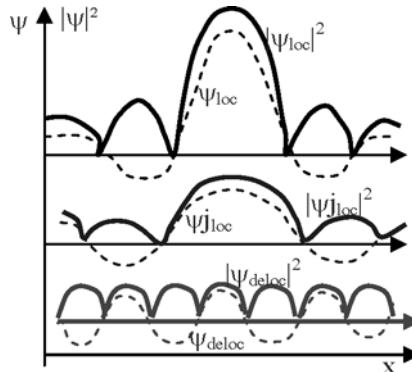


Figure 3.17. Représentation d'un état localisé ψ_{loc} , juste localisé ψ_{jloc} , délocalisé ψ_{deloc} .

Il est alors possible de montrer que le facteur V_0/B est le facteur crucial pour décider de la forme de la fonction d'onde (§9.3.3 de Phys-Mat_AM) ; pour un système à 2 puits de potentiel (dont la différence de potentiel entre les 2 fonds est $\Delta V = V_0$), on peut montrer [mil 60] assez simplement que (figure 3.17) :

- $V_0/B \gg 1$ correspond à une fonction d'onde ψ très localisée ($|\psi|^2$ centrée en un point de l'espace) ;
- $V_0/B > 1$ correspond à une fonction d'onde traduisant juste un début de localisation au voisinage d'une zone d'espace ;
- $V_0/B = 1$ correspond à une valeur seuil pour laquelle la fonction d'onde apparaît juste délocalisée sur tout l'espace.

À partir du schéma réaliste de distribution de puits de potentiel de la figure 3.16-a (désordre d'importance moyenne), on peut alors voir graphiquement (figure 3.16-b) que des états doivent être localisés dans un domaine d'énergie, et délocalisés dans un autre :

- tous les états de queue de bande de la fonction $N(E)$ qui correspondent à des valeurs V_0 assez grandes ($V_0/B > 1$) et à des énergies $E < E_c$ et $E > E'_c$ apparaissent comme devant être localisés sur le schéma des puits de potentiel ;
- au contraire, le milieu de bande correspond aux états peu profonds, pour lesquels la valeur de V_0 devient petite (comme V_0/B) correspond à une zone des états délocalisés (qui sont tels que $E'_c < E < E_c$).

4.3.3. États localisés et conductivité. Transition métal - isolant

Sur la figure 3.16-b, les deux sortes d'états (localisés et délocalisés) sont séparés par des énergies E_c et E'_c appelées front de mobilité.

Dans les deux zones (d'états localisés ou délocalisés), la relation d'Einstein est valide si E_F est en dehors des bandes (états non dégénérés) [mol1 09] : on a alors $\mu = qD/kT$, mais les coefficients de diffusion D ont des formes différentes (avec $D = Pa^2$, où P représente la probabilité de déplacement vers les sites voisins) :

- pour $E > E'_c$ et $E < E_c$, $D = (1/6) v_{ph} a^2 \exp(-w_1/kT)$ [avec v_{ph} : fréquence phonon et w_1 énergie d'activation] : si $T \rightarrow 0$, D et μ tendent vers zéro, de même que la conductivité $\sigma_E(0)$ ($\sigma_E(0) = 0$ est pris comme définition des états localisés par Mott [mot 79]) ;
- pour $E_c < E < E'_c$: $D = (1/6) v_e a^2$, et $\sigma_E(0) \neq 0$ (v_e est la fréquence de vibration électronique).

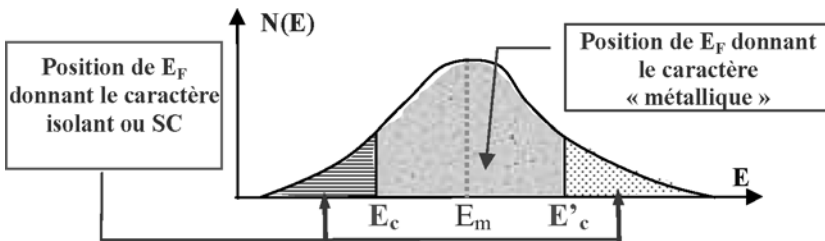


Figure 3.18. Domaine de E_F conduisant au caractère métallique.

Comme dans les matériaux classiques (cristallins), la nature des matériaux amorphes est liée à la position de E_F (figure 3.18) :

- lorsque E_F est situé dans le domaine des états délocalisés ($E_c < E_F < E'_c$), on a une dégénérescence qui correspond à un caractère « métallique » ;
- lorsque E_F est situé dans la zone des états localisés (typiquement $E < E_c$), les porteurs ne peuvent être que thermiquement excités (la conductivité peut avoir lieu soit par saut, soit par excitation sur E_c) : la conductivité tend vers 0 au zéro absolu, typique d'un état isolant. Les matériaux pour lesquels le niveau de Fermi se situe dans une zone d'énergie où les états sont localisés sont appelés verres de Fermi.

Pour un matériau donné, le niveau de Fermi est fixé par la densité de charge ; il suffit alors de déplacer E_c (en augmentant par exemple le désordre : figure 3.19) pour que le niveau de Fermi, qui initialement était dans la zone des états délocalisés (métal), se retrouve dans la zone des états localisés (isolant). Il en résulte une transition « métal » - isolant (SC).

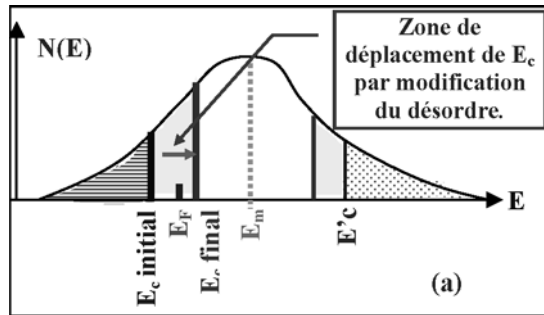


Figure 3.19. Transition métal - isolant par déplacement de E_c sous l'effet du désordre.

4.3.4. Représentation finale du schéma de bande d'un milieu amorphe

En définitive, les milieux amorphes présentent une bande de conduction (BC) et une bande de valence (BV), séparées ou non par un gap, suivant l'importance des queues de bande :

- ces bandes proviennent d'une part de l'ordre à courte distance (approximation des liaisons fortes qui conduit aux états liants et antiliants : BV et BC séparées par un gap), d'autre part du désordre (désordre dû aux phonons ou aux impuretés) : queues de bande d'états localisés. Les états des queues de bande sont neutres quand ils sont occupés dans le cas de la bande de valence, ou quand ils sont vides dans le cas de la bande de conduction ; le niveau de Fermi est donc placé en milieu de gap : modèle dit CFO (modèle de Cohen, Fritzsche, Ovshinsky : figure 3.20-a) ;
- dans un cristal parfait, le gap est un gap d'énergie interdite où $N(E) = 0$, alors que dans un matériau amorphe il s'agit d'un gap de mobilité : $N(E)$ n'est pas nécessairement nulle (figure 3.20-c), mais la mobilité $\mu(E)$ devient nulle à $T = 0$ K : états localisés (figure 3.20-b). Le gap optique se trouve entre les zones où il n'existe aucun état (délocalisé ou localisé), si bien qu'aucune transition n'est possible : figure 3.20-a.

La prise en compte, non seulement du désordre dû aux phonons ou aux impuretés, mais aussi des défauts de structure (liaisons pendantes, de bout de chaîne), introduit en plus des défauts localisés en milieu de bande qui peuvent générer deux bandes associées à la répulsion électronique (bandes de Hubbard) : modèle de Mott et Davis (figure 3.20-d).

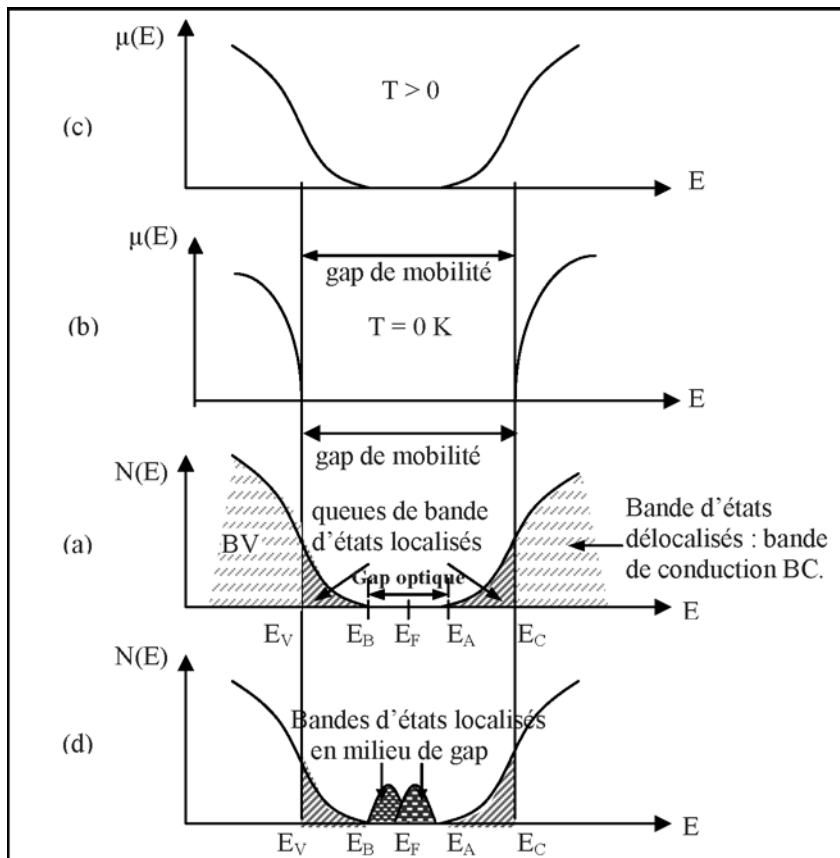


Figure 3.20. Modèles de bande des semi-conducteurs amorphes.

(a) Modèle CFO (Cohen, Fritzsche, Ovshinsky). (b) Forme de $\mu(E)$ à $T = 0$ K.

(c) Forme de $\mu(E)$ à $T > 0$ K. (d) Modèle de Mott et Davis. (Le gap de mobilité correspond à la zone d'énergie où les états sont localisés, et donc non délocalisés.)

5. Importance des états localisés dans les solides organiques réels ; utilisation des conditions de Ioffe-Regel

En se basant sur la valeur des mobilités relevées expérimentalement dans les solides organiques et en appliquant les raisonnements initialement développés par Ioffe et Regel, on va montrer que les mécanismes de conduction ne peuvent avoir lieu que par l'intermédiaire d'états n'appartenant pas aux bandes d'états délocalisés, et ce aussi bien pour les polymères π -conjugués que pour les cristaux moléculaires : cela montre alors toute l'importance des états localisés (dans la bande interdite) et introduits précédemment

(états polaroniques, associés à des défauts : liaison pendante, désordre) ; c'est par leur intermédiaire que s'effectue le transport électronique.

5.1. Condition d'utilisation de l'approximation de la masse effective

Établissons d'abord la condition que doit vérifier la largeur de bande B d'un matériau pour que l'approximation de la masse effective soit valide afin de pouvoir l'utiliser dans l'expression de la mobilité.

Pour obtenir l'expression (8') du chapitre 2 de la masse effective ($m^* = \hbar^2 Z / Ba^2$: relation rappelée au §4.3.1 et dite de l'approximation de la masse effective), on utilise une approximation qui nécessite de ne faire intervenir que les états de bas de bande ($k \approx 0$), et donc états situés au centre de la zone pour laquelle d'une part E est minimum (soit $\left. \frac{\partial E}{\partial k} \right|_{k \approx 0} = 0$), et qui d'autre part permet d'utiliser le développement limité du cosinus qui intervient dans l'expression de l'énergie en liaison forte. Il en résulte que pour valider cette approximation (et donc en particulier la relation 8' du chapitre 2), il faut que la largeur B des bandes permises soit telle que $B \gg kT$, sinon lorsque la largeur de bande devient de l'ordre de kT (0,026 eV à la température ambiante) ce ne sont plus les seuls niveaux du bas de bande (où $k \approx 0$ est vérifié) qui sont occupés, mais au contraire tous les niveaux intérieurs à la bande qui peuvent être peuplés (par agitation thermique) et qui correspondent alors à k bien différent de zéro.

Alors, si $B \approx kT$, la forme de la mobilité obtenue dans le cas de la liaison forte n'est plus acceptable ($\mu = \frac{q\tau a^2 B}{\hbar^2 Z}$), puisqu'elle est obtenue à l'aide de l'expression classique de la mobilité $\mu = q\tau / m^*$ dans laquelle est introduite la masse effective $m^* = \hbar^2 Z / Ba^2$ (expression qui nécessite $B \gg kT$).

5.2. Niveaux de transport dans un polymère π -conjugué

Considérons maintenant tout d'abord un système (polymères π conjugués) où les bandes permises sont larges (de l'ordre de l'eV : cf. le cas du PPP traité dans ce chapitre) et où la mobilité (expérimentale) est au mieux de l'ordre de $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Montrons alors que le transport électronique ne peut pas avoir lieu au niveau des bandes permises.

Pour cela, utilisons le résultat précédent duquel il ressort que l'approximation de la masse effective est justifiée dans le cas de ces bandes larges ($B \gg kT$) (bandes HOMO et LUMO des polymères π -conjugués) ; à l'intérieur de ces bandes, la mobilité des porteurs peut donc être évaluée à l'aide de la formule $\mu = \frac{q\tau a^2 B}{\hbar^2 Z}$.

Par ailleurs, pour que les bandes conservent une signification physique (limite de la représentation par des bandes rigides), il faut que $B > \Delta E$, où $\Delta E \approx \frac{\hbar}{\tau}$ (condition de Ioffe et Regel [Iof 60] utilisant le principe d'incertitude : cf. §9.3.2 de Phys-Mat_AM). Dans ces conditions, pour avoir une conduction dans ces bandes larges d'états délocalisés, on doit toujours vérifier :

$$\mu = \frac{q\tau a^2 B}{\hbar^2 Z} > \frac{q\tau a^2 \Delta E}{\hbar^2 Z} \approx \frac{qa^2}{\hbar} \frac{1}{Z}.$$

Cette inéquation : $\mu > \frac{qa^2}{\hbar} \frac{1}{Z}$ est finalement la condition de conduction dans les bandes

d'états délocalisés de largeur B : avec $a \approx$ quelques Å (longueur des liaisons fortes dans les polymères π -conjugués) et $Z \approx 2$, on obtient comme condition : $\mu > 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Comme les mobilités dans les polymères π -conjugués sont au mieux de l'ordre de $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$, on peut donc conclure qu'il n'est pas raisonnable d'envisager que le transport observé dans ces matériaux se fasse dans ces bandes d'états délocalisés.

En conséquence, on peut penser que, dans les polymères π -conjugués, la mobilité est fortement réduite par le transit des porteurs par des états localisés.

5.3. Niveaux de transport dans un système de petites molécules

Considérons maintenant le cas des solides moléculaires où les liaisons intermoléculaires ont lieu par l'intermédiaire de liaisons faibles de type Van der Waals ; ils présentent un système de bandes étroites et tel que : $B = 2Z\beta$ où l'intégrale de recouvrement β est petite dans le cas de ces faibles interactions de Van der Waals ($\beta \approx 0,01 \text{ eV}$ pour l'anthracène). Il en résulte que l'expression de la mobilité sous la

forme $\frac{qa^2}{\hbar^2} \frac{B}{Z}$ n'est plus valable. Dans ce cas, la mobilité peut être prise sous la forme

assez générale (pour un système 1D) : $\mu = \frac{q\ell}{kT} \langle v_x \rangle$ et où sa valeur peut atteindre

$1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ (ℓ représente le libre parcours moyen des porteurs). Comme la vitesse peut être donnée (dans la théorie dualistique) par $v = v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k}$, soit avec $E = \hbar\omega$, et à 1D :

$v = \frac{1}{\hbar} \frac{\Delta E}{\Delta k_x}$. Avec $\Delta E \approx B$ alors que $\Delta k \approx 1/a$ (ordre de grandeur de la largeur d'une

zone de Brillouin dans l'espace réciproque et correspondant à une hauteur B de bande permise), on a donc $v_x \approx \frac{Ba}{\hbar}$, soit $\mu = \frac{q\ell}{kT} \frac{Ba}{\hbar}$ (a est la distance intermoléculaire telle que dans le cas de l'anthracène $a \approx 6,10^{-8} \text{ cm}$).

À ce niveau, on peut raisonner de deux façons différentes (qui conduisent bien sûr à des conclusions semblables) :

- soit considérer que, pour avoir une conduction dans les états délocalisés, on doit avoir $\ell > a$ (deuxième condition de Ioffe et Regel : §9.3.2 de Phys-Mat_AM), ce qui fait que l'on doit vérifier :

$$\mu > \frac{qa^2}{kT} \frac{B}{\hbar} .$$

Avec dans le cas des petites molécules une largeur de bande $B \approx kT$, on retrouve une condition semblable à celle trouvée dans le cas des polymères : $\mu > \frac{qa^2}{\hbar}$.

Avec $\mu \approx 1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ et $a \approx 6,10^{-8} \text{ cm}$ pour l'anthracène, on ne vérifie pas l'inégalité obtenue ci-dessus, et qui conduit dans ce cas à $\mu \geq 5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$;

• soit considérer que l'on connaît la mobilité ($\mu \approx 1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ pour l'anthracène) et $B \approx \beta$ (où l'intégrale de résonance $\beta \approx 0,01 \text{ eV}$ pour l'anthracène) ; avec $a \approx 6.10^{-8} \text{ cm}$, on peut alors estimer ℓ à l'aide de $\mu = \frac{q\ell}{kT} \frac{Ba}{\hbar}$, qui permet d'obtenir $\ell \approx 3.10^{-8} \text{ cm}$: le libre parcours moyen apparaît ainsi plutôt inférieur à la distance intermoléculaire a , ce qui n'est pas compatible avec une conduction dans les états délocalisés (deuxième condition de Ioffe et Regel).

6. Schéma de bande complet des solides organiques « réels », incluant les « imperfections »

6.1. Schéma de bande complet (cumulant les différents effets possibles)

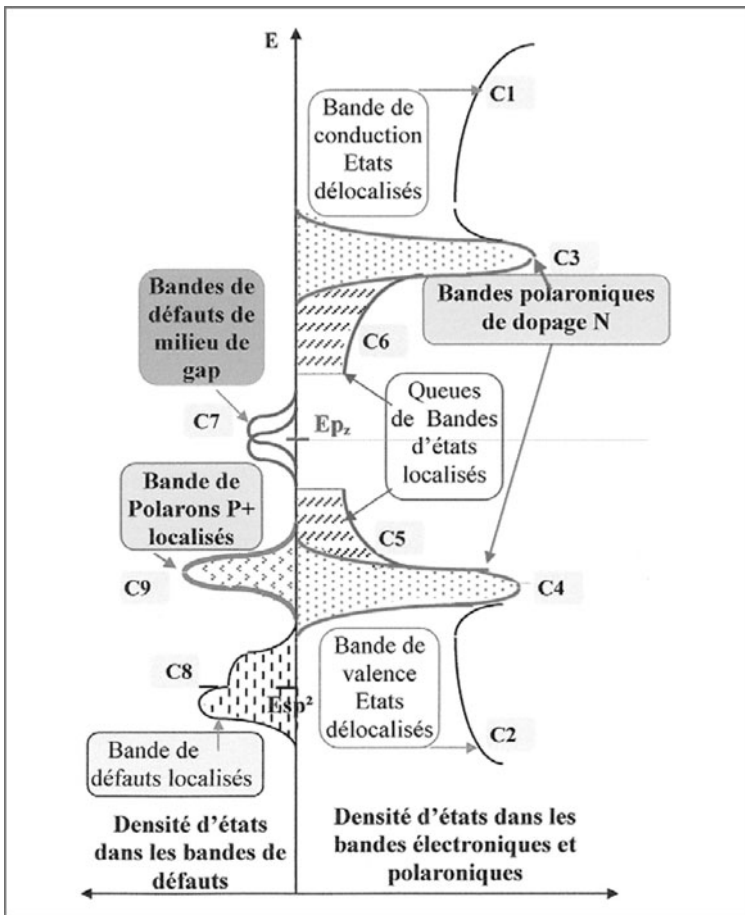


Figure 3.21. Schéma de bande avec l'ensemble des niveaux d'énergie envisageables (vers la gauche, on a reporté les densités d'états issues de défauts localisés : ruptures de liaisons).

La construction d'un schéma de bande complet doit alors faire intervenir les différentes contributions : en fait, excepté le cas des milieux unidimensionnels, le désordre et les interactions électrons-réseaux ne produisent pas un effet qui est strictement la somme des deux, mais ils agissent tous les deux avec une synergie qui tend à produire elle-même une localisation (Emin dans [sko 86]) : énergétiquement, celle-ci ne peut se produire que dans le gap d'énergie (polarons) ou le gap de mobilité (désordre introduit dans le cas des semi-conducteurs amorphes).

Aussi, afin d'avoir à disposition un schéma énergétique le plus général possible (figure 3.13), on associera aux états localisés une fonction densité d'états dont on peut penser qu'elle doit être telle que (Pflüger dans [sko 86], A. Moliton dans [sko 98]) :

- les queues de bande introduites sont d'autant plus marquées que le désordre est grand (zone C₅ et C₆) ;
- la contribution des interactions électron-réseau apparaît d'autant plus par l'intermédiaire d'une bande de type polaronique ou bipolaronique que ces interactions (et leur effet électronique) sont importantes (zones C₃ et C₄).

Au point de vue du mécanisme de transport, les porteurs peuvent être thermiquement activés vers les états localisés (entre lesquels ils peuvent effectuer des sauts assistés par phonons) ou délocalisés (zones C₁ et C₂) : l'énergie mise en jeu croît avec l'ordre précédent de description des phénomènes et les processus correspondants apparaissent avec les températures croissantes. Dans le cas du matériau intrinsèque sans défaut (matériau « parfait »), l'énergie mise en jeu est égale a priori au demi-gap entre la bande de valence (π) et la bande de conduction (π^*).

Par ailleurs, des mécanismes de conduction liés à des états de milieu de gap peuvent exister : en effet, il peut apparaître sous l'effet de différentes perturbations (thermiques lors de la synthèse, irradiations UV ou implantation, etc.), des défauts structuraux : vacances, liaisons pendantes ou de bouts de chaînes. Ils induisent des niveaux localisés (zone C₇) en milieu de gap, comme ceux de même nature qui apparaissent dans le carbone-diamant (figure 3.13) ; les fluctuations géométriques (angles de liaisons par exemple) produisent un élargissement en bande de ces niveaux qui, à la limite, peut éclater en deux bandes (bandes de Hubbard, zone C₇) : éclatement peu probable avec les polymères π -conjugués.

6.2. Cas des polymères π -conjugués

Ainsi que nous l'avons montré par ailleurs dans le cas du PPP [mol 98], il peut apparaître en réalité deux types de bandes de défauts. Considérons en effet la formation des niveaux d'énergie lors de la liaison de deux atomes de carbone dans les états d'hybridation $2sp^2$ $2p_z$: il apparaît (figure 3.11-a) d'une part les orbitales liantes σ et les orbitales antiliantes σ^* et d'autre part les orbitales liantes π et les orbitales antiliantes π^* . Si M est le monomère du polymère électroactif qui contient de tels atomes de carbone, lors de la constitution du polymère M_n formé avec une alternance de simple et de double liaisons, les orbitales π et π^* donnent naissance (figure 3.11-b) aux bandes HOMO et LUMO et la fonction densité d'état est alors représentée sur la figure 3.11-c.

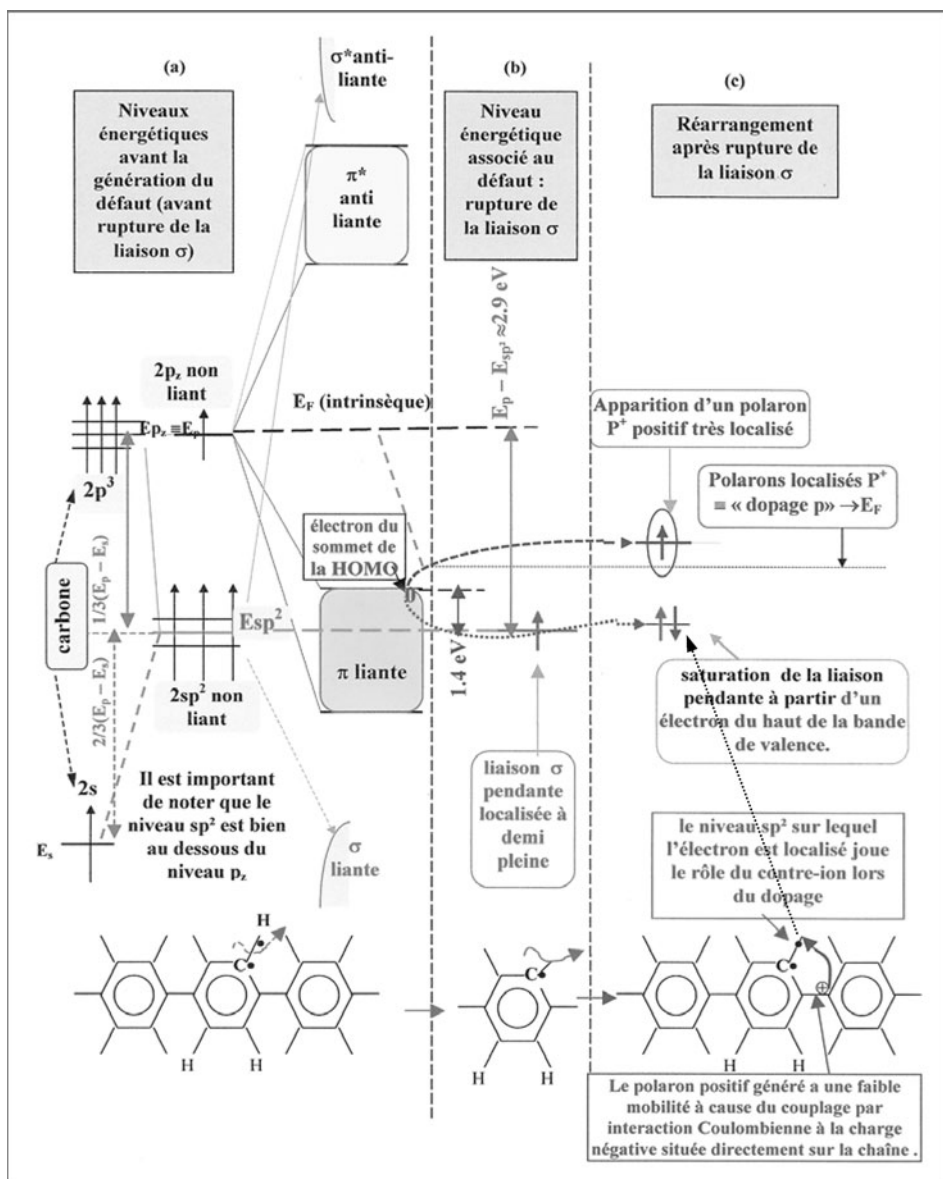


Figure 3.22. Niveaux d'énergie pouvant apparaître dans un polymère π -conjugué après rupture d'une liaison C—H ou C—C (effet thermique, d'une irradiation, de l'implantation ionique).

Lors de la formation d'un défaut (par exemple liaison pendante due à une rupture de chaîne) associé à l'arrachement d'un électron, les états localisés qui apparaissent dépendent de l'orbitale d'origine de l'électron ; selon qu'ils proviennent d'une orbitale π (électron p_z) ou d'une orbitale σ (électron issu de l'état sp^2), les états localisés sont respectivement situés (figures 3.21 et 3.22) :

- juste au milieu du gap (niveau $E_{p_z} \equiv E_p$ par notation) séparant les bandes HOMO et LUMO ; ce sont ces états qui ont été jusqu'alors uniquement considérés ;
- sur des niveaux inférieurs aux précédents et distribués au voisinage du niveau primaire sp^2 .

En sachant que $(E_p - E_s) \approx 8,8$ eV et que $E_{sp^2} = \frac{1}{3}(E_s + 2E_p)$, on obtient :

$$E_p - E_{sp^2} = \frac{1}{3}(E_p - E_s) \approx 2,9 \text{ eV.}$$

Finalement, dans le cas du PPP où le sommet de la bande de valence est situé 1,5 eV au-dessous du niveau E_p , on note que l'état localisé E_{sp^2} (qui peut correspondre à une rupture de liaison de type C-H) est placé 1,4 eV au-dessous du sommet de la bande de valence, ce qui autorisera des transferts de charge du sommet de la bande π vers ces états localisés. Ce processus de transport de charge conduit finalement à abaisser le niveau de Fermi (initialement au milieu du gap) en le déplaçant vers la bande de valence et génère une conduction de type p. Sur la figure 4.14 nous indiquons sur un schéma de bandes l'évolution des niveaux énergétiques sous l'effet des endommagements [mol 94].

La génération des liaisons pendantes (figure 3.22-b) peut alors également induire des transferts de charge avec création de trous dans la bande de valence (figure 3.22-c) : ces porteurs peuvent être considérés comme des polarons positifs de faible mobilité car fortement rattachés électrostatiquement au réseau (couplage par interaction coulombienne à la charge négative située directement sur la chaîne, contrairement au dopage chimique).

En définitive, sur la figure 3.21 qui représente la fonction densité d'états, nous devons faire intervenir non seulement la bande de défauts située en milieu du gap (zone C_7), mais aussi et sans doute surtout (compte tenu de l'importance des ruptures de liaison C-H dans les polymères) une bande de défauts située à des niveaux énergétiques inférieurs (zone C_8 située au voisinage du niveau E_{sp^2}).

6.3. Le cas de Alq3 et des cristaux moléculaires

Dans ce chapitre, nous nous sommes jusqu'alors essentiellement appuyés sur le comportement réel des polymères π -conjugués. Le cas de Alq3 est assez peu différent comme nous allons le voir, puisque l'existence des polarons y est couramment admise (Burrows dans [miy 97], tout comme dans les cristaux moléculaires (Karl, dans [far 01])).

6.3.1. Effet d'un désordre structural associé à la présence d'une charge dans Alq3

Pour étudier cet effet, la conséquence de l'injection d'un électron dans le complexe Alq3 (qui devient ainsi un anion) a été déterminée : en accord avec les résultats décrits

dans le chapitre 2 (§6.3), cet électron devrait se localiser sur le groupement pyridine associé au premier niveau vide. Les calculs montrent effectivement que les longueurs des liaisons Al – O restent inchangées alors que les liaisons Al – N varient de façon significative : la présence d'un électron sur un ligand quinolate de l'anion Alq₃ induit une interaction accrue avec le cation central, ce qui raccourcit effectivement la liaison Al – N relative au ligand sur lequel l'électron a été piégé ; le groupe quinolate négativement chargé induit à son tour des effets de répulsions vers les deux autres groupes quinolates qui génèrent ainsi un allongement des deux autres liaisons Al – N.

Afin de déterminer approximativement l'énergie de piégeage d'un électron, un calcul a été effectué relativement à une molécule Alq₃ neutre possédant les caractéristiques géométriques de la structure de l'anion. Un fort décalage vers le rouge est obtenu avec des énergies de transitions égales à 3,07 eV – 3,20 et 3,34 eV : par rapport à la forme neutre et donc fondamentale de Alq₃, cela représente en moyenne un abaissement de 0,21 eV qui représente donc la profondeur énergétique de piégeage de l'électron.

Finalement, Burrows considère que ces calculs permettent de préciser la nature des pièges dans Alq₃.

Quand un électron se localise sur une molécule, il induit un peuplement de l'orbitale antiliante et la molécule relaxe vers sa nouvelle structure (déplacement de Franck et Condon). Le fait que la molécule relaxe (vers un niveau d'énergie plus bas) peut être utilisé pour auto-piéger l'électron qui pourra se déplacer vers une molécule voisine selon un processus de type polaronique (cf. chapitre 4). De plus, étant donné la distribution possible des différentes structures de Alq₃ (due à l'agitation thermique et aussi aux formes isomères), et donc des énergies calculées, un éclatement des niveaux pièges en niveaux distribués exponentiellement sous la bande LUMO est possible. Dans les milieux résistifs, des mécanismes de conduction associés à ces niveaux pièges peuvent alors apparaître (cf. chapitre 5).

6.3.2. Cas des cristaux moléculaires

On considère que lors de sa localisation, le porteur polarise une molécule et son proche environnement : sous l'influence de ce champ de polarisation (de faible étendue : cf. p. 267 de [pop 82]), le porteur est assimilé à un petit polaron ; là aussi, lors de son déplacement, le polaron doit alors surmonter la barrière de potentiel associée au puits de potentiel creusé par le porteur suite à la déformation du réseau qu'il a induite. L'introduction de la notion de niveaux pièges, correspondant à des niveaux localisés distribués selon les fonctions habituelles (gaussienne en particulier), apparaît là aussi nécessaire lorsque les cristaux moléculaires présentent une transition vers une phase amorphe (p. 245 de [pop 82]) : film de tétracène déposé par évaporation à une température suffisamment basse ($T < 160$ K).

7. Conclusion

La prise en compte de tous les niveaux électroniques qui peuvent apparaître dans un solide organique conduit à un schéma de bande quelque peu compliqué de prime abord.

Aussi, pour le rendre plus lisible, nous proposons pour les polymères π -conjugués la simplification de la figure 3.23 (peu différente de la figure 2.16), où cependant apparaissent pratiquement tous les niveaux envisagés. Comme dans les semi-conducteurs

amorphes, il apparaît des pieds de bande (aux bandes π^* et π) : les états peuvent y être aussi bien associés au désordre (de toute nature) qu'au couplage des porteurs avec le réseau (polarons).

Nous essaierons par la suite de préciser la mobilité que peuvent présenter les porteurs dans ces états de pieds de bande : en tout état de cause, elle y est obligatoirement faible ; certains de ces états tendent ainsi à se comporter comme des sortes de pièges, ce qui est un comportement analogue à celui des états localisés des queues de bande des semi-conducteurs amorphes. Le comportement des niveaux pièges sera surtout étudié dans les solides moléculaires (Alq_3) : comme nous venons de le décrire, l'existence de ces niveaux pièges y est également associée à une relaxation du réseau en présence d'une charge.

Même s'il n'est pas possible de considérer qu'il existe pour l'ensemble des solides organiques réels un modèle unique de schéma de bande, on conçoit maintenant sans peine que la localisation des porteurs sur des niveaux obligatoirement distribués en énergie (pour tenir compte du désordre qui entoure chaque porteur) soit une caractéristique générale de ces solides. La diversité des états localisés provient de leurs différentes origines possibles, conditionnées à la fois par la nature physicochimique des matériaux et les traitements (thermiques, par irradiation...) qu'ils ont subis.

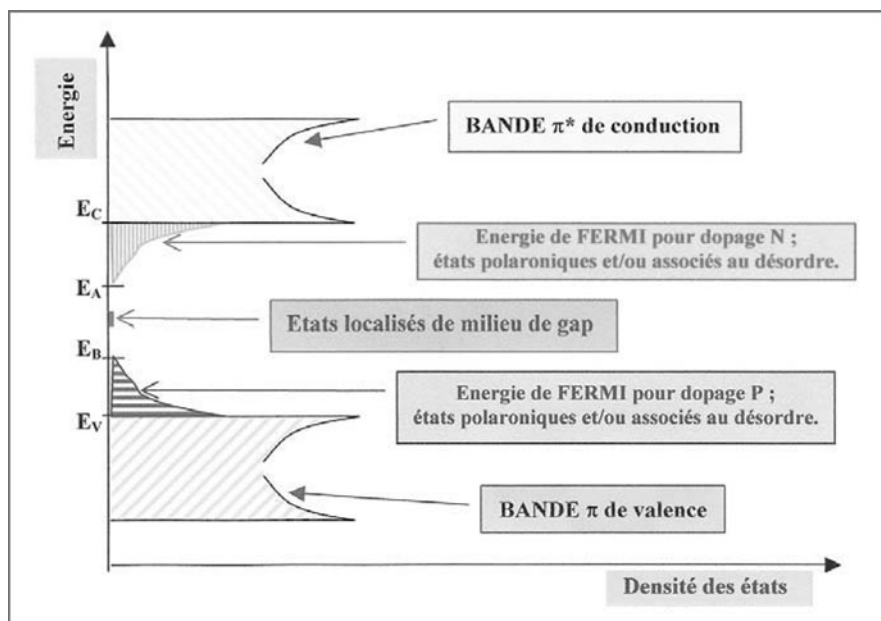


Figure 3.23. Schéma de bande simplifié et position de E_F lors du dopage des polymères π -conjugués.

Finalement, comme dans tout matériau, les propriétés de transport dans les solides organiques réels, seront conditionnées par :

- la position du niveau de Fermi dans le schéma de bande (c'est lui qui conditionne, entre autres, le type du mécanisme de transport qui peut être ou non thermiquement activé) ;
- la valeur de la densité des états en fonction de l'énergie (qui fixe le nombre de porteurs) ;
- la nature de ces états (dont dépendent l'expression et la valeur de la mobilité).

Dans le chapitre 4 suivant, nous allons essayer de préciser les lois qui caractérisent les différents mécanismes de transport possibles.

Chapitre 4

Propriétés de transport électronique I – Mécanismes de conduction dans les états délocalisés, localisés, polaroniques

1. Introduction

Dans ce chapitre, on va établir les différentes lois que peut suivre la conductivité électrique des solides organiques, lois relatives aux différents états apparaissant dans le schéma de bande général obtenu au chapitre 3 (les lois suivies par le pouvoir thermoélectrique sont présentées de façon résumée dans l'annexe en fin de chapitre) ; l'état considéré du solide organique est un état plutôt semi-conducteur, voire conducteur (conduction métallique recherchée avec certains polymères π -conjugués, d'où l'appellation « grand public » de polymères conducteurs). Ces lois dépendent notamment de la nature des états impliqués dans la conduction, et peuvent correspondre à :

- des états délocalisés des bandes de valence et de conduction (bandes HOMO et bandes LUMO en liaison forte) ;
- des états localisés associés au désordre (avec une profondeur des puits gouvernée par ce désordre structural) ;
- des états localisés au voisinage du niveau de Fermi : des mécanismes de transport par saut ou par effet tunnel apparaissent : HNN (« *Hopping to the Nearest Neighbour* »), ou VRH (« *Variable Range Hopping* ») ;
- des états polaroniques, avec localisation des porteurs dans des puits dont la profondeur dépend de l'aptitude du réseau à se déformer ; différentes lois apparaissent en fonction du domaine de température.

La nature des états impliqués dans le transport est essentiellement fixée par la position du niveau de Fermi qui typiquement se situe à mi-chemin entre le dernier niveau occupé et le premier niveau vide : pour étudier théoriquement la forme de la conduction caractéristique de chaque type d'états que l'on vient de citer, on fera décrire au niveau de Fermi l'ensemble de l'échelle des énergies du schéma de bande général.

Nous ne considérerons pas dans ce chapitre les mécanismes de conduction spécifiques des solides organiques lorsqu'ils se trouvent dans un état plutôt isolant, où la conduction peut être limitée par la charge d'espace, et/ou se faire par l'intermédiaire de niveaux pièges ; ce type de conduction, essentiellement retenu avec les solides organiques non dopés utilisés dans les OLEDs et en OPV (Organic PhotoVoltaïque), sera étudié dans le chapitre 5 suivant (ce qui ne veut pas dire que les mécanismes décrits dans ce chapitre sont ignorés dans ces composants). De même, la conduction limitée par l'injection aux électrodes/interfaces, sera étudiée ultérieurement.

2. Théories générales de la conduction dans les états délocalisés : équation de transport de Boltzmann et expression de Kubo-Greenwood ; formes de la mobilité (cf. [mol1 09])

2.1. Rappels de résultats généraux concernant la conductivité dans un cristal réel ([qué 88], [sap 90]) : les limites des théories classiques

La théorie classique de la conductivité a été initialement élaborée par Drude selon le modèle dit « boules de billard » pour lequel le temps de relaxation τ (défini à ce niveau comme l'intervalle moyen de temps entre deux collisions successives d'un électron) est supposé être le même pour tous les électrons ; la conductivité continue est alors de la forme :

$$\sigma = \frac{nq^2}{m^*} \tau = \sigma_0 \quad (1)$$

(n : concentration en électrons de masse effective m^*).

Sous champ alternatif de pulsation ω , la conductivité est donnée par la relation :

$$\sigma(\omega) = \frac{nq^2\tau}{m^*} \frac{1 - i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2)$$

La partie réelle de la conductivité s'écrit donc :

$$\sigma_R(\omega) = \frac{nq^2\tau}{m^*} \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} = \sigma_0 \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2')$$

(Cette expression valable à haute fréquence, tend vers σ_0 aux basses fréquences [$\omega\tau \ll 1$]).

Dans le cas d'un métal, la résolution du problème dans l'espace réciproque avec l'utilisation de la statistique de Fermi-Dirac, conduit globalement au même résultat [Phys-Mat_AM] : si on suppose encore que le temps de relaxation est le même pour tous les électrons, on montre en fait que seuls les électrons dont l'énergie est voisine du niveau de Fermi E_F participent à la conduction, bien que dans la formule de σ intervienne toujours la concentration n de l'ensemble des électrons. Le temps de relaxation τ doit cependant être noté $\tau(E_F)$, puisqu'il est relatif aux électrons de niveaux voisins de E_F (cas des métaux et des semi-conducteurs dégénérés : semi-conducteurs pour lesquels E_F est dans la bande de conduction).

Dans le cas général, l'hypothèse selon laquelle τ est le même pour tous les électrons est en fait discutable car le temps de relaxation dépend de la vitesse v de l'électron diffusé : si σ_t est la section efficace totale de diffusion (cas des collisions isotropes) et si N est le nombre de particules cibles par unité de volume, la probabilité P de collision par unité de temps d'un électron animé d'une vitesse v est telle que [smi 61] :

$$P = \frac{1}{\tau} = Nv\sigma_t \quad (\tau \text{ est le temps de relaxation qui vérifie } \ell = v\tau, \text{ où } \ell \text{ est le libre}$$

parcours moyen) : ainsi, en réalité, τ dépend de v , donc de k . On peut également montrer que τ dépend aussi de la direction du déplacement si bien que de façon générale on exprime τ en fonction de \vec{k} .

Si à la suite de la diffusion de l'électron par les particules cibles, le vecteur d'onde \vec{k} varie d'une valeur $\Delta\vec{k} \ll \vec{k}$, l'hypothèse $\tau = \text{constante}$ est acceptable ; dans le cas contraire, on doit tenir compte de la dépendance de τ avec \vec{k} : pour effectuer les calculs, on raisonne alors en fait souvent dans l'espace des énergies en faisant apparaître la fonction densité des états $N(E)$.

2.2. Mobilités et forme de Kubo-Greenwood de la conduction électrique : raisonnement dans l'espace réciproque ou l'espace des énergies pour les états délocalisés

2.2.1. Les hypothèses du calcul

Le calcul, développé initialement dans le cas des semi-conducteurs inorganiques, est détaillé dans ([mol1 09], chapitre 4). Il utilise l'équation de transport de Boltzmann qui est une équation semi-classique : elle est classique de par le fait qu'elle utilise la loi de Newton avec des particules possédant des positions et des moments cristallins bien définis, ce qui conduit à raisonner dans l'espace des phases où la probabilité de présence d'une particule est décrite par une fonction $f_0(\vec{k}, \vec{r}, t)$; elle utilise la mécanique quantique au niveau des collisions qui sont supposées telles que le vecteur \vec{k} soit modifié instantanément (de $\Delta\vec{k}$), sans que pour autant la position des porteurs soit changée (de façon pratique, cela revient à considérer que la durée de la collision est négligeable devant l'intervalle entre deux collisions durant lequel la particule a une énergie E donnée (correspondant à une valeur de \vec{k} donnée entre ces deux collisions).

De plus, l'hypothèse dite du temps de relaxation est formulée : elle revient à considérer que, suite à une perturbation, le système revient à l'équilibre en suivant une loi de décroissance exponentielle caractérisée par un temps de relaxation $\tau(E)$: lorsque les collisions sont isotropes, on démontre [lun 00] que ce temps de relaxation est égal au temps moyen entre collisions.

2.2.2. Formes de la mobilité

En supposant que le champ appliqué (selon Ox) E_x est uniforme et constant, on obtient pour la densité de courant J_x (selon Ox) les expressions suivantes :

- dans l'espace des k (expression 11 de [mol1 09], chapitre 4) :

$$J_x = \frac{q^2 E_x}{4\pi^3 k_B T} \int \tau(k) v_x^2 f_0(1 - f_0) d^3k \quad (3)$$

- dans l'espace des énergies (expression 13 de [mol1 09], chapitre 4) :

$$J_x = q^2 E_x \int \frac{\tau(E) v_x^2}{kT} f_0(1 - f_0) N(E) dE \quad (3')$$

Dans le cas de diffusions isotropes ($v_x^2 = v^2/3$), et dans le cas de bandes d'énergies paraboliques présentant un minimum en $k = 0$ (permettant de travailler dans l'approximation de la masse effective m^* qui est telle que $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = \frac{1}{2} m^* v^2$:

cf. §5.1. du chapitre 3) :

- lorsque $\tau(E) = \tau$ est constant, on obtient $J_x = nq\mu E_x$, où μ est la mobilité du porteur de charge q donnée par (expressions 16 et 30 de [mol1 09], chapitre 4) :

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} . \quad (4)$$

- lorsque le système est dégénéré (E_F dans la bande de conduction), on obtient au premier ordre (expression 31 de [mol1 09], chapitre 4):

$$\mu \approx \frac{q\tau(E_F)}{m^*} . \quad (5)$$

- lorsque $\tau(E)$ correspond à des porteurs non dégénérés (distribués en énergie selon la fonction de Boltzmann), on obtient (formules 33 de [mol1 09], chapitre 4) : $\sigma = \frac{nq^2}{m^*} \langle \tau \rangle$,

$$\text{soit } \mu = \frac{q}{m^*} \langle \tau \rangle , \text{ avec } \langle \tau \rangle = \frac{\int_0^\infty \tau(E) E^{3/2} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE}{\int_0^\infty E^{3/2} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE} = \frac{\langle E\tau(E) \rangle}{\langle E \rangle} \quad (6)$$

cette valeur moyenne de $\tau(E)$ est parfois notée $\langle\langle \tau(E) \rangle\rangle$, pour bien montrer que cette moyenne est non pas effectuée sur la seule composante de la fonction de distribution $N(E) = Z(E)f_0(E) \approx E^{1/2} \exp(-E/kT)$, mais sur $EN(E)$ que seuls les calculs spécifiques des équations de transport font apparaître.

2.2.3. Formule de Kubo-Greenwood

2.2.3.1. Cas général

La formule (3') permet d'écrire la conductivité sous la forme :

$$\sigma = q^2 \int_E \frac{\tau(E) v_x^2}{kT} f_0(1 - f_0) N(E) dE \quad (7)$$

Cette expression peut se mettre sous la forme (formule de Kubo-Greenwood) :

$$\sigma = q \int [\mu(E) N(E) f(E)[1 - f(E)] dE \quad (7'), \quad \text{avec } \mu(E) = \frac{q\tau(E)v_x^2}{kT} \quad (8)$$

2.2.3.2. Cas des diffusions isotropes et de l'approximation de la masse effective

$\left(v_x^2 = \frac{v^2}{3} = \frac{2E}{3m^*} \right)$: en introduisant cette expression de v_x^2 ainsi que $\bar{E} = \frac{3}{2} kT$ dans (3'), on obtient encore la formule (7') de Kubo-Greenwood dans laquelle on a alors :

$$\mu(E) = \frac{q\tau}{m^*} \frac{E}{\bar{E}} \quad (9)$$

C'est une écriture semblable, mais plus générale que (5) (pas d'approximation sur f_0) qui concerne le seul semi-conducteur dégénéré.

3. Étude de la conduction dans les bandes d'états délocalisés : cas des solides organiques dégénérés et non dégénérés

3.1. Cas des systèmes dégénérés

Ce cas correspond à une conductivité « métallique », en ce sens que l'on doit alors considérer que E_F pénètre dans la bande de conduction (figure 4.1, où l'on a représenté la bande de conduction d'un solide organique désordonné avec des queues de bande d'états localisés). On pourrait par exemple imaginer que ce système dégénéré (avec un nombre important de porteurs qui permet de monter le niveau de Fermi jusque dans la bande de conduction) puisse être obtenu avec un polymère π -conjugué très dopé (« très chargé »). De plus, pour imaginer que la conduction puisse avoir lieu dans une bande d'états délocalisés, il faut considérer que l'on se place dans le régime des faibles localisations : libre parcours moyen $\ell \geq a$, et $V_0/B \leq 1$ (cf. chapitre 3, §4.3.1 et 5.3).

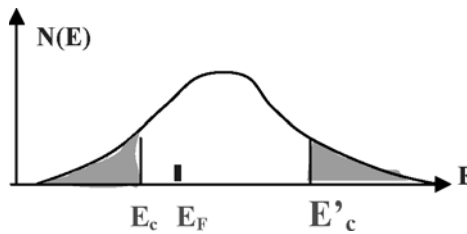


Figure 4.1. Position de E_F pour une conduction dans les états délocalisés et relative à un solide organique dégénéré et désordonné (bande de conduction avec des queues de bande d'états localisés).

3.1.1. Cas d'un milieu dégénéré et pratiquement sans désordre ($\ell \gg a$)

L'expression de la conductivité peut être obtenue à partir de la formule générale de Drude-Boltzmann donnée par la relation : $\sigma_B = qn\mu = \frac{nq^2\tau(E_F)}{m^*}$, expression dans laquelle n est la concentration électronique, et où la mobilité μ est donnée au premier ordre par la relation (5) où $\tau(E_F)$ représente le temps de relaxation relatif au niveau de Fermi. Avec $\ell = v_F\tau(E_F)$, expression dans laquelle v_F est la vitesse des porteurs (sur le niveau de Fermi) et ℓ le libre parcours moyen, on a : $\sigma_B = nq^2\ell / m^*v_F$; en introduisant le moment cristallin $\hbar k_F = m^*v_F$, on a finalement :

$$\sigma_B = nq^2\ell / \hbar k_F$$

(k_F est le vecteur d'onde sur la surface de Fermi).

En se plaçant au zéro absolu, on peut rapidement exprimer n en fonction de k_F à partir d'un raisonnement dans l'espace réciproque ; le nombre de cellules (de volume $8\pi^3/V = 8\pi^3$ pour $V=1$) intérieures à la sphère de Fermi étant : $([4/3]\pi k_F^3) / 8\pi^3$, on a en tenant compte du spin des électrons (cellules doublement occupées) : $n = 2([4/3]\pi k_F^3) / 8\pi^3$.

La conductivité métallique s'écrit alors : $\sigma_B = 4\pi k_F^2 q^2 \ell / 12\pi^3 \hbar$. En posant $S_F = 4\pi k_F^2$: surface de Fermi, on a la formule générale souvent citée [mot 79] :

$$\sigma_B = S_F q^2 \ell / 12\pi^3 \hbar. \tag{10}$$

3.1.2. Cas d'un faible désordre : effet des faibles localisations ($\ell \geq a$)

3.1.2.1. Le principe

Étudions maintenant l'effet d'une faible localisation sur cette conduction : si ℓ diminue suite à la présence des collisions, des diffusions multiples se produisent. Si de plus, les collisions sont élastiques (générées par exemple par des impuretés/dopants aléatoirement répartis), la fonction d'onde Ψ des électrons ne perd pas sa mémoire de phase si on reste en régime de faible localisation ($\ell \geq a$) ; de plus, si ℓ est suffisamment grand devant la longueur d'onde associée aux fonctions d'onde ($\ell \gg \lambda$), des interférences quantiques constructives peuvent alors se produire entre des ondes qui suivent deux chemins différents (figure 4.2) : un renforcement de la rétrodiffusion apparaît dans ces conditions, avec une diminution de la conductivité qui devient de la forme :

$$\sigma = \sigma_B \left\{ 1 - \frac{C}{(k_F L)^2} \right\} \quad (10')$$

En définitive, pour générer ces rétrodiffusions, il faut réaliser le compromis suivant : ℓ suffisamment grand ($\ell > \lambda$, soit $\ell/\lambda > 1$, c'est-à-dire avec $k = 2\pi/\lambda$, $k\ell > 1$) pour pouvoir générer le système d'interférences ($\delta = m\lambda$ avec m entier), et ℓ suffisamment petit pour que des collisions se produisent en nombre non négligeable, sans que pour autant on ait $\ell \leq a$ (et $k\ell \leq 1$), auquel cas on aurait une localisation forte avec perte de mémoire pour la fonction Ψ : le compromis correspond donc à une localisation faible avec $\ell \geq a$ (cf. par exemple [ger 97], où le principe des interférences quantiques est bien détaillé).

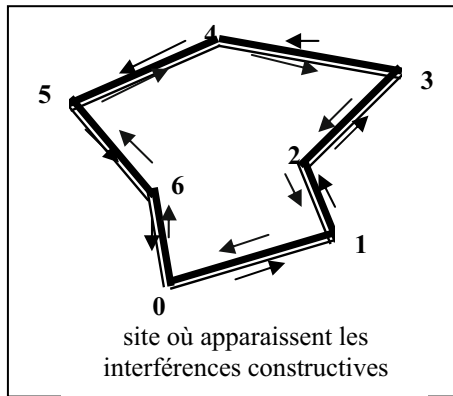


Figure 4.2. Avec des collisions élastiques, les deux ondes correspondant aux deux sens de parcours reviennent en O de façon cohérente \Rightarrow interférence et renforcement de la localisation en O avec diminution de la conductivité.

3.1.2.2. Limitation du phénomène d'interférence quantique

Les interférences quantiques ne peuvent en fait avoir lieu que si l'intervalle de temps entre 2 collisions élastiques τ_e est beaucoup plus petit que celui qui sépare deux collisions inélastiques (qui modifient k et donc la phase de la fonction d'onde). Lorsqu'ainsi le nombre des séquences d'interférences quantiques diminue (effet des phonons à température plus élevée), la réduction de conductivité est moindre et la conductivité est donnée par [mot 79] :

$$\sigma = \sigma_B \{ 1 - C(1-l/L)/(k_F l)^2 \}.$$

Le terme $(1 - l/L)$ représente la réduction de la diffusion lorsque toutes les collisions ne sont pas élastiques, où L peut représenter la taille de l'échantillon, la longueur de diffusion inélastique, ou bien le rayon cyclotronique lorsqu'un champ magnétique H est appliqué. En effet, l'application d'un champ magnétique produit un déphasage des trajectoires et donc des fonctions d'onde impliquées dans les transitions liées à la diffusion : les interférences constructives peuvent être détruites et l'effet de faible localisation diminué ; la conductivité augmente sous l'effet du champ magnétique qui produit donc une magnétoconductance positive, soit une magnétorésistance négative.

Considérons maintenant l'effet des fluctuations de potentiel, c'est-à-dire le renforcement du désordre : dans le cas où $V_0 > B$ (ou à la limite à $V_0 \sim B$), la fonction densité d'états présente d'une part un élargissement en énergie et d'autre part une diminution en densité d'états notée g pour la valeur correspondant à l'énergie en milieu de bande (en présence de désordre, la fonction densité d'états $N(E)$ est aplatie et devient $gN(E)$) ; dans la partie principale de l'expression de la conductivité (proportionnelle au carré de la fonction densité d'états : cf. relation 2.18'' de [mol 91]) où le terme correctif intervient, q^2 doit être remplacé par $(gq)^2$ et la conductivité devient :

$$\sigma = \sigma_B g^2 \{1 - C(1 - l/L)/(gk_f l)^2\}.$$

Cette dernière expression de σ correspond donc à $l \approx a$ et $V_0 \approx B$; elle traduit ce à quoi on doit s'attendre à la transition métal-isolant de Anderson. Par ailleurs, on notera que si V_0 augmente, g décroît et la conductivité aussi, ce qui est bien cohérent.

3.1.2.3. Loi de variation de la conductivité avec la température

Dans le régime basse température correspondant aux expressions précédentes de σ (où les interférences quantiques interviennent), il a été montré à 3D que (Altshuler & Aronov, cf. ch 5 de

[mot 93]) : $\sigma = \sigma_B(T_0) + \frac{Ke^2}{4\pi^2\hbar} \left(\frac{kT}{\hbar D}\right)^{1/2} = \sigma_B(T_0) + m T^{1/2}$, où T_0 est une température de référence,

et K une constante [ell 90] ; cette loi est établie avec $L = v \tau_i$ et $\tau_i \propto T^{-p}$ (L tout comme l'indice i correspondent aux collisions inélastiques qui, lorsqu'elles ont lieu de façon prépondérante sur les phonons, donnent $p = 2, 3$ ou 4 selon la température), et en faisant intervenir en plus les interactions électron-électron à longue distance qui produisent un minimum de la fonction densité des états $N(E)$ en $E = E_F$.

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)

3.2.1. Représentation et propriétés des systèmes non dégénérés

Ce type de conduction correspond à un système de caractère semi-conducteur (avec $E_F < E_c$ et ce de façon suffisante pour approximer la fonction de Fermi - Dirac par la distribution de Boltzmann : cf. §4.4.1 dans mol1 09) ; le niveau de Fermi doit donc être situé dans le gap entre la bande de valence et la bande de conduction (figure 4.3). De plus, on considère ici un système « idéal » (par analogie à la terminologie « semi-conducteur amorphe idéal » introduite par Fritzsche), en ce sens que l'on considère qu'il est exempt de défauts qui donneraient des états profonds et nombreux dans le gap (bande d'états localisés et dégénérés dans le gap liés à de nombreux défauts : beaucoup d'impuretés, de liaisons pendantes ; la conduction dans ces états, courante dans les systèmes organiques, sera étudiée au §4). On suppose également que les états de queue de bande ont une faible densité (leur effet sera envisagé par la suite), si bien que seule la conduction dans les états délocalisés peut avoir lieu.

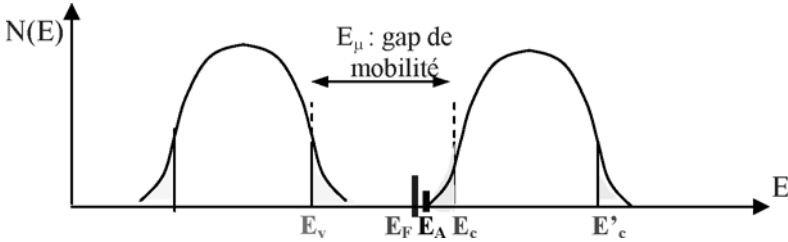


Figure 4.3. Système « idéal » pouvant induire une semi-conduction dans les états délocalisés.

La conductivité est obtenue à partir de l'expression générale de Kubo-Greenwood : $\sigma = q \int N(E) \mu(E) f(E) [1 - f(E)] dE$, qui conduit aux relations (6) pour un système non dégénéré.

De façon assez classique, on peut faire également les hypothèses simplificatrices suivantes :

- $N(E) \approx$ constante dans les états étendus, soit $N(E) \approx N(E_c)$;
- μ est nulle dans le gap de mobilité E_μ et est égale à une valeur moyenne μ_e dans les états étendus (avec la relation d'Einstein, on peut prendre $\mu_e = \frac{qD_e}{kT}$).

Il en résulte que : $\sigma = qN(E_c) \mu_e kT \exp[-(E_c - E_F)/kT]$, d'où la loi classique pour les semi-conducteurs :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right).$$

Remarque 1 : classiquement, dans les semi-conducteurs, la constante de diffusion D_e est reliée à la longueur de diffusion L_e par $L_e^2 = D_e \tau_e$; avec $v_e = 1/\tau_e$, et $L_e \approx a$, on a : $D_e = v_e a^2$; si les diffusions sont isotropes [diffusion équiprobable dans les 6 directions d'un trièdre], on a dans une direction : $D_e = (v_e a^2)/6$. En utilisant la condition du §5.3 pour une mobilité dans les états délocalisés qui conduit à $\mu_e = q\tau_e/m^* \geq qa^2/\hbar$, on peut déduire $v_{el} = 1/\tau_e \leq \hbar/ma^2 \approx 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

Remarque 2 : dans les SC amorphes, $E_c - E_F = \Delta E - \alpha T$ d'où :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{\alpha}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = C_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \text{ où } \Delta E = E_c(T = 0 \text{ K}) - E_F(T = 0 \text{ K}).$$

3.2.2. Cas des polymères π -conjugués et des petites molécules

Au § 5 du chapitre 3, nous avons vu que **compte tenu des propriétés des polymères π -conjugués et des solides moléculaires** (valeur de la mobilité, largeur de bande reliée à l'intégrale de résonance β), la possibilité de **la conduction dans ces bandes d'états délocalisés développée en 3.2.1. n'est guère envisageable** (et qui conduit en particulier aux relations (6) pour les systèmes non dégénérés, c'est-à-dire plutôt semi-conducteurs et auxquels on peut aussi appliquer l'approximation de la masse effective).

4. Étude de la conduction dans les bandes d'états localisés

On va considérer maintenant les systèmes avec de nombreux états localisés, et correspondant essentiellement à deux cas :

- celui associé classiquement à un semi-conducteur amorphe réel (non idéal), avec des états localisés induits essentiellement par le désordre et donc très faiblement peuplés, de telle sorte que le niveau de Fermi se trouve au-dessous des queues de bande (figure 4.4) : cas (1) qui correspond à une conduction dans une bande d'états localisés non dégénérés ;
- celui qui correspond à un système présentant de nombreux défauts (impuretés, liaisons pendantes...) qui introduisent des niveaux localisés profonds dans le gap et suffisamment occupés par les porteurs pour que le niveau de Fermi soit placé dans cette bande (figure 4.5) : cas (2), qui correspond à une conduction dans une bande d'états localisés dégénérés.

4.1. Conductivité dans le régime des « queues de bande » : régime non dégénéré (cas (1))

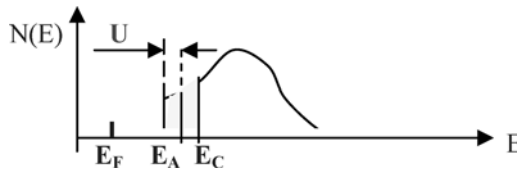


Figure 4.4. Position de E_F pour un régime de conduction dominé par le transport dans les queues de bande.

Dans les solides organiques (polymères π conjugués notamment), l'effet d'un faible désordre peut être rattaché à des fluctuations géométriques comme la rotation d'un cycle ou d'une liaison autour d'une autre liaison du polymère qui créent des distorsions ; les fluctuations de potentiel qui en résultent sont en principe assez faibles (puits associé de faible profondeur) et s'étendent sur des longueurs assez grandes ; il en résulte une distribution de la longueur de conjugaison de la chaîne du polymère avec un élargissement de la distribution des états π et π^* près des limites de bande. Des états localisés (faiblement) sont ainsi générés en bord de bande.

Le système correspond au schéma de bande représenté sur la figure 4.4 : il est non dégénéré, et on aura $f_0(1 - f_0) \approx \exp(-[E - E_F]/kT)$. Les fonctions d'onde étant localisées, la conduction ne peut avoir lieu que par des sauts thermiquement activés : lors du passage d'un site localisé à un autre, chaque porteur reçoit de l'énergie de la part d'un phonon.

La conductivité est encore donnée par une fonction de Kubo-Greenwood, comme montré au §4.7.2 de [mol1 09] : on a toujours $\sigma = q \int \mu(E) f_0(1 - f_0) N(E) dE$, mais avec

cette fois $\mu = \mu_0 \exp(-\frac{U}{kT})$ et $\mu_0 = \frac{q\ell^2}{\tau_0 kT}$; U représente la barrière d'énergie qui

sépare les états localisés ; τ_0 est tel que $1/\tau_0 = P_0 = v_{ph}$, où P_0 représente la probabilité de transition entre deux états localisés en l'absence de barrière (si $U = 0$) : elle représente

aussi une fréquence phonons ν_{ph} , qui sont les quasi-particules qui stimulent en fait les transitions entre ces états localisés. La longueur ℓ correspond au libre parcours moyen entre deux sauts : c'est en quelque sorte la longueur moyenne de saut entre sites (correspondant aux états localisés), notée conventionnellement R.

Une valeur typique de la fréquence phonon ν_{ph} est $\nu_{ph} \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$; avec $U \approx kT$, on obtient à température ambiante une mobilité typiquement de l'ordre de $10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$; c'est une valeur plus faible d'au moins deux ordres de grandeur par rapport à une mobilité dans les états étendus.

Typiquement, la représentation analytique de ces queues de bande est donnée par une fonction densité des états de la forme : $N(E) = \frac{N(E_C)}{(E_C - E_A)^s} (E - E_A)^s$, avec $s = 1$

(variation linéaire) ou $s = 2$ (variation quadratique). En posant $x = \frac{E - E_A}{kT}$, et

$\Delta E = E_C - E_A$, on obtient [mol 91] :

$$n = \frac{N(E_C)}{(\Delta E)^s} (kT)^{s+1} \exp\left(-\frac{E_A - E_F}{kT}\right) \int_0^{\frac{\Delta E}{kT}} e^{-x} x^s \exp(-x) dx$$

$$= C_s \frac{N(E_C)}{(\Delta E)^s} (kT)^{s+1} \exp\left(-\frac{E_A - E_F}{kT}\right), \text{ où } C_s = \int_0^{\frac{\Delta E}{kT}} x^s \exp(-x) dx, \text{ peut être}$$

calculée par intégration par partie et à l'aide de la fonction $\Gamma(s+1) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^s dx$, qui est

telle que : $\Gamma(s+1) = s \Gamma(s) = s!$. Finalement on a :

$$\sigma = \sigma_{loc} = \sigma_{01} \left(\frac{kT}{\Delta E}\right)^s C_s \exp\left\{-\frac{E_A - E_F + U}{kT}\right\} \quad (16)$$

avec $\sigma_{01} = q N(E_C) \nu_{ph} \frac{q\ell^2}{kT} = q^2 N(E_C) \nu_{ph} R^2$ (en représentant classiquement par R la longueur moyenne de saut) ; c'est un facteur *a priori* indépendant de T.

4.2. Conductivité dans le régime des états localisés profonds : régime dégénéré (cas 2)

Ce cas se présente lorsque les matériaux contiennent une très forte concentration de défauts, et présentent par voie de conséquence une forte densité d'états localisés dans le gap : le transport électronique s'effectue directement dans cette bande, par saut d'un état occupé vers un état vide avec la contribution d'un phonon. L'effet d'un fort désordre peut être produit par la présence de nombreux défauts chimiques (impuretés/dopants, liaison pendante saturée ou non, avec réarrangement local suite à une rupture de liaison : cf. Chapitre 3). Une importante variation de potentiel est alors produite très localement, donnant des états profonds dans le gap, où une bande d'états localisés est ainsi générée et où se trouve le niveau de Fermi : figure 4.5. (On ne considère pas dans ce paragraphe la

relaxation éventuelle du réseau pouvant conduire à un polaron très localisé (peu mobile) ; le transport par polaron sera étudié au §5 suivant).

Le mécanisme de conduction dans un tel type de bande a été en particulier étudié dans le cas des semi-conducteurs compensés (où un mécanisme de transport au plus proche voisin a été surtout observé), et dans les semi-conducteurs amorphes pour lesquels Mott a proposé un mécanisme de transport appelé saut à distance variable.

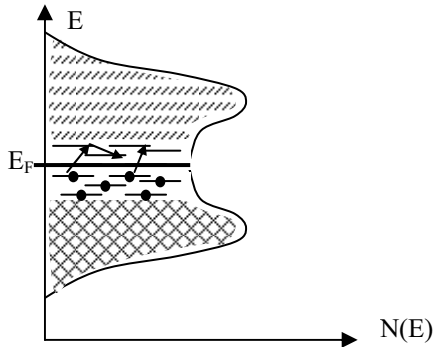


Figure 4.5. Conduction dans une bande d'états localisés dégénérés. Les zones hachurées en traits obliques et en quadrillés correspondent respectivement aux états inoccupés et occupés.

Dans les deux cas, le transport est supposé s'effectuer entre deux niveaux localisés A et B séparés énergétiquement l'un de l'autre de ΔE (figure 4.6) : la conduction correspond alors à un mécanisme de « saut » par effet tunnel (2) thermiquement assisté (1) ; sauf aux températures élevées, ce transport est favorisé (en ne nécessitant que l'énergie ΔE) par rapport au saut (S) uniquement thermiquement assisté et qui nécessite une énergie $U \gg \Delta E$.

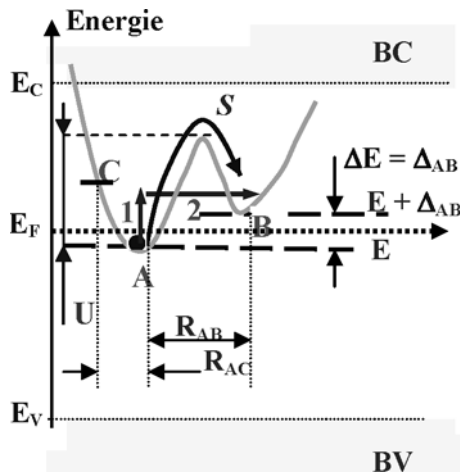


Figure 4.6. Schématisation des transitions lors de la conduction par sauts entre niveaux localisés au voisinage de E_F .

Le transfert du porteur du site A au site B nécessite alors trois étapes (figure 4.6) :

- transition 1 qui correspond à une mise au même niveau énergétique du porteur dans les deux sites par activation thermique dans le site A à l'aide de phonons d'énergie $W = \Delta E$ (les deux sites A et B apparaissent ainsi comme énergétiquement équivalents aux porteurs qui ont reçu cette énergie) ;
- transition 2 qui concerne le passage du porteur à travers la barrière et qui correspond à un effet tunnel rendu possible par la mise à niveau des deux sites ;
- un couplage électron-phonon efficace pour permettre la réalisation de la première étape : lorsque $\Delta E/\hbar$ est plus grand que la pulsation phonon maximum ω_{\max} , le couplage ne peut s'effectuer au mieux qu'à cette fréquence $\omega_{\max} \approx v_{\text{ph}} \approx 10^{12}$ à 10^{13} s^{-1} .

4.2.1. Conductivité dans le cas du saut au plus proche voisin (HNN, pour Hopping to Nearest Neighbour)

La probabilité p par unité de temps que ce saut s'effectue entre les 2 sites voisins A et B est donc le produit de trois termes correspondant aux trois étapes précédentes :

- le facteur de Boltzmann $\exp(-\Delta E/kT)$ qui traduit la probabilité de produire la transition 1, c'est-à-dire de générer un phonon d'énergie ΔE ;
- un facteur correspondant à la probabilité de transfert d'un électron d'un site à un autre, et qui s'exprime à l'aide du recouvrement, de la forme $\exp(-2\alpha R)$, des fonctions d'onde localisées $\Psi = \exp(-\alpha R)$: R représente la distance spatiale des sites et α traduit la longueur de localisation.
- le facteur v_{ph} .

$$\text{On a donc avec les notations précédentes } p = v_{\text{ph}} \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{kT}\right). \quad (17)$$

Par ailleurs, si $N(E_F)$ représente la densité d'états au niveau de Fermi, et si celle-ci ne varie pratiquement pas sur une largeur kT autour du niveau E_F , $kT N(E_F)$ représente donc la concentration électronique au voisinage de E_F (cf. §III de l'annexe A – 5).

$$\text{Avec la relation (6) du §4.7.2 de [mol1 09] : } \mu = \frac{q}{kT} \frac{R^2}{\tau} = p R^2 \frac{q}{kT}, \text{ la relation de}$$

Kubo-Greenwood conduit à :

$$\sigma = q kT N(E_F) p R^2 \frac{q}{kT} = q^2 R^2 v_{\text{ph}} N(E_F) \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (18)$$

Remarque : l'évaluation de μ est là encore effectuée parfois à l'aide de la relation

d'Einstein qui est telle que $\mu = \frac{qD}{kT}$, avec ici $D \approx \frac{pR^2}{6}$: ce raisonnement est difficile à

soutenir ici, puisque la relation d'Einstein est strictement établie dans le cas des états non dégénérés, alors qu'ici on est précisément dans le cas contraire des états dégénérés.

4.2.2. Conductivité selon le modèle du saut à distance variable (VRH, pour Variable Range Hopping)

Lorsque kT est « assez » grand devant ΔE (typiquement le régime haute température), le porteur a suffisamment d'énergie thermique pour sauter sur le niveau vide plus proche voisin : le déplacement s'effectue presque sans déplacement spatial (régime HNN précédent).

Au contraire, si kT est petit devant ΔE (vers les basses températures), le porteur ne peut sauter que sur des niveaux énergétiquement proches, même s'ils sont spatialement éloignés : le porteur a ainsi tendance à rechercher systématiquement le niveau vide énergétiquement le plus proche, même si cela se fait a priori au détriment de la distance ; cependant, la probabilité de transition liée à l'effet tunnel diminue (augmentation de la largeur de la barrière), si bien que l'on doit en réalité chercher le meilleur compromis qui passe par une optimisation de la distance de saut donnée par la condition :

$$\left[\frac{dp}{dR} \right]_{R \text{ "optimisé" }} = 0 \quad (19)$$

La valeur de ΔE doit alors être estimée en fonction de R ; pour cela, on peut remarquer qu'un saut effectué à une distance R a obligatoirement lieu à l'intérieur d'un volume $(4/3)\pi R^3$, et que le nombre d'états d'énergie correspondant à un tel saut avec une énergie comprise entre E et $E + dE$ est alors donné par $dN = (4/3)\pi R^3 N(E) dE$; entre E et $E + \Delta E$, on ne considère qu'un seul saut (pour $\Delta E = \Delta_{AB}$, on ne considère que le saut de longueur $R = R_{AB}$), si bien que $dN = 1 = (4/3)\pi R^3 N(E) \Delta E$, soit ici avec $E = E_F$, on a :

$$\Delta E = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad (20)$$

Par ailleurs, et en accord avec Mott, on prendra comme valeur de R sa valeur moyenne (distance moyenne de saut) ; elle est telle que :

$$\bar{R} = \langle r \rangle = \frac{\int_0^R \int_{\theta, \phi} \Psi^* r \Psi d\tau}{\int_0^R \int_{\theta, \phi} \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\int_0^R r^3 dr}{\int_0^R r^2 dr} = \frac{3}{4} R \quad (21)$$

La condition d'optimisation des sauts :

$$\left[\frac{dp}{dR} \right]_{R \text{ "optimisé" }} \propto \frac{d}{dR} \exp \left[-\frac{3\alpha R}{2} - \frac{3}{4\pi R^3 kT N(E_F)} \right] = 0, \text{ conduit à :}$$

$$R \ll \text{ optimisé} \gg = R = \left[\frac{3}{2\pi\alpha N(E_F) kT} \right]^{1/4}. \quad (22)$$

La conductivité qui a encore la forme de l'expression (18) s'écrit avec cette valeur de R ainsi optimisée:

$$\sigma = \sigma_{VRH} = \sigma_{0v} \exp \left(-\frac{B}{T^{1/4}} \right) = \sigma_{0v} \exp \left(-\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \quad (23)$$

$$(24) \quad \begin{cases} B = B_0 \left[\frac{\alpha^3}{kN(E_F)} \right]^{1/4}, \text{ où } B_0 = 2 \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{1/4} = 1,66 \\ T_0 = 2^4 \left[\frac{3\alpha^3}{2\pi kN(E_F)} \right], \text{ et } \sigma_{0v} = q^2 \bar{R}^2 N(E_F) v_{ph} = \frac{9}{16} q^2 R^2 N(E_F) v_{ph} \end{cases}$$

Remarque : la formule (23) vient d'être obtenue à la suite d'un raisonnement dans un espace à 3D (de dimensionalité $d = 3$); le même raisonnement dans un espace à 2D ($d = 2$) ou à 1D ($d = 1$) conduit à généraliser la formule (23) sous la forme (23') :

$$\sigma \propto \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\gamma \right], \text{ où } \gamma = [1/(d + 1)], \text{ soit : } \gamma = 1/4 \text{ à 3D, } \gamma = 1/3 \text{ à 2D, } \gamma = 1/2 \text{ à 1D.}$$

4.2.3. Utilisation de la formule de Mott (expression 23)

Comme dans σ_{0v} intervient R^2 (dédduit de 22) qui est tel que $R^2 = f(T^{-1/2})$, la formule (23) peut être écrite : $\sigma = \sigma_{VRH} = \sigma_{0vrh} T^{-1/2} \exp \left(- \frac{T_0}{T} \right)^{1/4}$. (25)

On en déduit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{0vrh} = A v_{ph} \sqrt{\frac{N(E_F)}{\alpha}}, \text{ avec } A = q^2 \frac{9}{16} \left(\frac{3}{2\pi k} \right)^{1/2} \approx 1,54 \frac{q^2}{k^{1/2}} \quad (26) \\ T_0 = 2^4 \left(\frac{3}{2\pi} \right) \left[\frac{\alpha^3}{kN(E_F)} \right] \approx 7,64 \frac{\alpha^3}{kN(E_F)}. \quad (27) \end{array} \right.$$

Ces valeurs peuvent être expérimentalement déterminées à partir des représentations $\log \sigma \sqrt{T} = f(T^{-1/4})$: la pente est égale en valeur absolue à $\frac{T_0^{1/4}}{2,3}$, et l'ordonnée à l'origine ($T \rightarrow \infty$) donne directement σ_{0vrh} . On en déduit ainsi les valeurs de α et de $N(E_F)$: (27) permet d'écrire $N(E_F) = 7,64 \frac{\alpha^3}{kT_0}$, qui reporté dans (26) donne :

$$\alpha = \frac{\sigma_{0vrh}}{A v_{ph}} \left(\frac{kT_0}{7,64} \right)^{1/2} \quad (28)$$

(28) reporté dans (27) donne :

$$N(E_F) = \left(\frac{\sigma_{0vrh}}{A v_{ph}} \right)^3 \left(\frac{kT_0}{7,64} \right)^{1/2} \quad (29)$$

Dans le silicium amorphe a : Si, on obtient ainsi à température ambiante $\alpha = 0,871$ (10^{10} cm^{-1}), et $N(E_F) = 3,97 \cdot 10^{27}$ états cm^{-3}/eV .

À notre sens, deux remarques d'utilisation s'imposent :

- le coefficient préexponentiel σ_{0vrh} est souvent anormalement élevé tout comme la valeur de $N(E_F)$ que l'on en déduit alors ; cela peut venir de la valeur estimée pour v_{ph} dans le cadre de la transition à un seul phonon. B est pour sa part bien mieux défini, et il est raisonnable de fixer plutôt $\alpha^{-1} \approx 10 \text{ \AA}$ et d'en déduire $N(E_F)$; on peut en déduire ensuite R optimisé ($\approx 80 \text{ \AA}$ typiquement).

• ce n'est pas parce que la représentation $\ln \sigma\sqrt{T} = f(T^{-1/4})$ est linéaire que l'on a du VRH selon Mott! Nous verrons que le « hopping » en percolation conduit aussi à une même forme de loi.

4.2.4. Représentation pratique de la loi de Mott dans le cas du PPP (matériau dopé par implantation)

Sur la figure 4.7, nous reportons le tracé de $\ln \sigma\sqrt{T} = f(T^{-1/4})$ dans le cas de films de PPP implantés avec des ions césium à des énergies E de 30 et 250 keV et pour des fluences D variant de 2×10^{15} ions/cm² à 10^{16} ions/cm² [mor 97].

Nous constatons que la loi linéaire est bien observée, et ce sur un domaine de température étendu, situé plutôt du côté des basses températures.

Les valeurs calculées de T_0 s'étendent entre 3×10^5 et 4×10^6 K, avec T_0 relié à $N(E_F)$ et à α (inverse de la longueur de localisation) par la relation (27).

Nous n'avons pas cherché à obtenir des informations à l'aide du facteur préexponentiel σ_{0vrh} car en général cette démarche ne conduit pas à des résultats cohérents [ell 90]. Comme proposé ci-dessus, nous sommes plutôt partis d'une valeur raisonnable de $1/\alpha = 1$ nm (les distances interchaînes sont de l'ordre de 0,5 nm) pour déduire des valeurs de $N(E_F)$ qui s'étendent alors entre 2×10^{19} et 3×10^{20} états eV⁻¹ cm⁻³. Nous considérons que ces grandeurs sont physiquement acceptables pour des états localisés associés à une bande de défauts profonds.

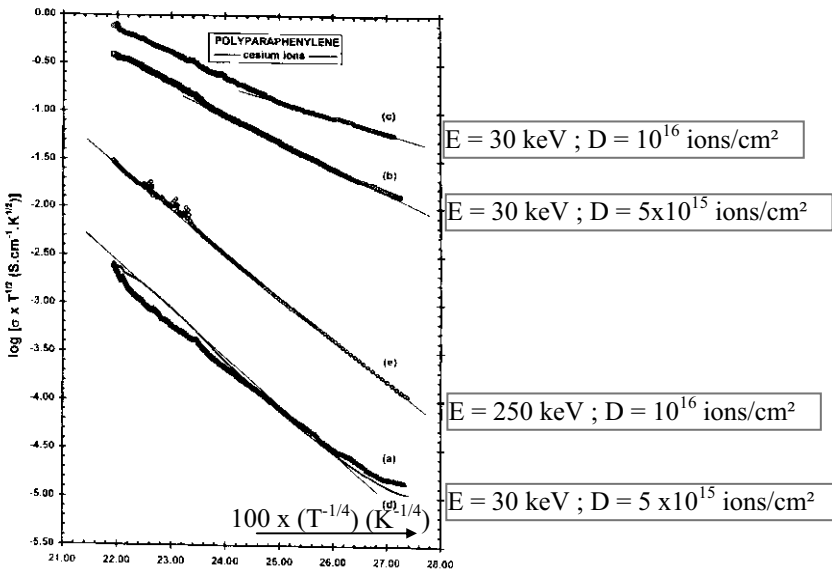


Figure 4.7. Représentation $\ln \sigma\sqrt{T} = f(T^{-1/4})$ caractéristique de la loi de Mott pour des films de PPP implantés avec des ions césium (les paramètres d'implantation sont reportés en face de chaque courbe).

5. Mécanismes de transport par polarons

5.1. Déplacement dans la bande des petits polarons et déplacements par sauts

On aborde maintenant le problème des phénomènes de transport associés au déplacement des polarons dont le spectre énergétique a été décrit au §3.2.4 du chapitre 3 : la figure 4.8 schématise les niveaux énergétiques correspondants.

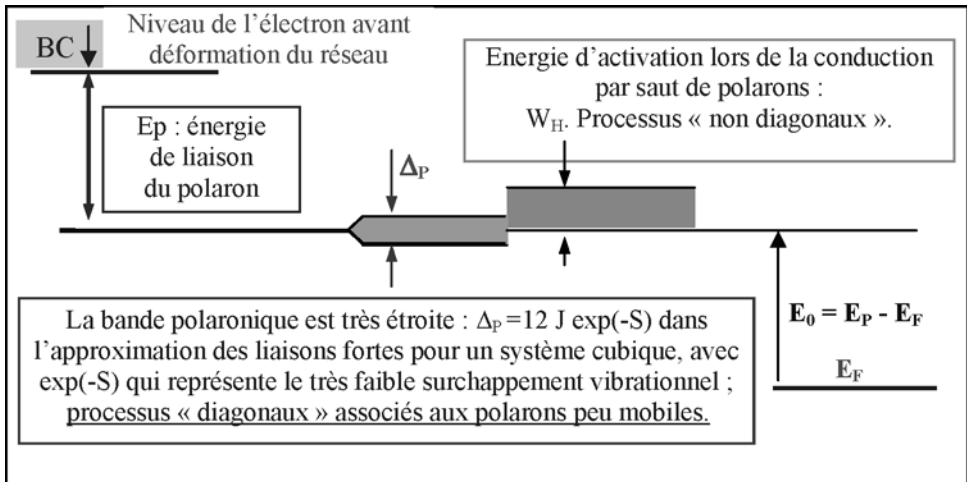


Figure 4.8. Spectre énergétique associé aux polarons.

Dans le cas où $J \neq 0$ (J : intégrale de transfert électronique), le porteur excédentaire est a priori capable de se déplacer de site en site à l'intérieur du solide, et cela selon deux processus possibles :

- le premier, appelé « processus diagonal » correspond à un effet tunnel du petit polaron entre sites adjacents et à des valeurs inchangées de la population de chaque mode phonon (lors du transfert de charges entre sites voisins) : $N_q = N'_q$ pour toutes les valeurs q , où N_q et N'_q sont respectivement les nombres d'occupation de l'état phonon initial et final, associés au $q^{\text{ième}}$ mode vibrationnel. Les processus correspondent à une translation simple, de module égal au pas du réseau, du porteur de charge et de la distorsion associée du réseau, sans aucun changement sur le mouvement vibratoire des atomes autour de leur position d'équilibre. La considération de l'ensemble de ces processus (effet tunnel concomitant de la charge et de la déformation) donne lieu à un déplacement dans la bande du petit polaron. Ce phénomène est l'équivalent exact de celui qui a lieu dans un réseau indéformable dans lequel est considérée l'occupation par un porteur de n'importe quel site obtenu à partir des états propres de type Bloch du système : dans l'approximation des liaisons fortes les valeurs propres donnent alors naissance à une bande de largeur $\Delta_p = 12 J \exp(-S)$ (cas du cristal cubique). Cette largeur de bande du petit polaron est beaucoup plus étroite que celle qui apparaîtrait si le réseau était essentiellement non déformable ($\exp(-S) \rightarrow 1$) ; la mobilité des polarons associés à un tel déplacement est donc très faible.

- le second processus, appelé processus « non diagonal », correspond à un effet tunnel, assisté par phonon (« hopping » : mécanisme de saut), du seul porteur entre sites adjacents. Les niveaux d'occupation des phonons changent lors de la transition site à site et $N_q \neq N_{q'}$ pour certaines valeurs de q .

Finalement, la mobilité d'un petit polaron est la somme de deux contributions : l'une associée au déplacement dans la bande du petit polaron, l'autre au déplacement par saut du petit polaron.

Si on considère un petit polaron se déplaçant dans un matériau parfaitement ordonné, sa description en termes de porteur libre (polaron très mobile) qui subit des collisions aléatoires associées au déplacement vibratoire des atomes n'est plus acceptable quand la variation d'énergie due à une telle diffusion est de l'ordre de la largeur de bande du petit polaron. Aussi, la mobilité dans la bande du petit polaron ne sera prédominante qu'à très basse température, même dans un cristal ordonné. De plus, comme cette bande est très étroite ($< 10^{-4}$ à 10^{-5} eV), seul le régime de saut pourra être pris en considération dans le cas des matériaux désordonnés (ce qui est en principe le cas des solides organiques que nous étudions) : les fluctuations des énergies entre sites localisés sont en effet généralement estimées comme étant bien plus grandes que ces largeurs de bande. Aussi, seuls les sauts de polaron assistés par phonons seront essentiellement discutés par la suite.

5.2. Caractéristiques des sauts du petit polaron [emi 86]

Dans de nombreux polymères, le transport de charge est supposé avoir lieu par sauts assistés par phonons. Le porteur de charge se déplace entre deux localisations spatiales, accompagné par un changement de l'état vibratoire atomique (processus non diagonal précédent).

5.2.1. Processus à un phonon et processus multiphonons

La force du couplage électron-réseau d'un état électronique dépend fortement de l'étendue spatiale d de cet état : si l'état électronique est confiné sur un seul site atomique, la force de couplage est très élevée. Pour les états de grande étendue, l'interaction électron-réseau est beaucoup plus faible. Cela est dû au fait qu'un état électronique n'interagit effectivement qu'avec les vibrations atomiques de longueur d'onde λ plus grande que sa longueur d caractéristique.

Ainsi par exemple, un état électronique confiné sur un seul site atomique présente une grande force de couplage électron-réseau. Cependant, si l'état électronique s'étend sur un monomère de grande dimension, le couplage à ces vibrations de réseau sera très faible.

Finalement, les processus de transport mis en jeu dépendent de deux facteurs :

- l'un est précisément l'intensité du couplage électron-réseau qui est tel que si $(E_p / \hbar \omega_0) \ll 1$, le couplage est faible, alors qu'il est fort si $(E_p / \hbar \omega_0) \gg 1$. (De façon générale on considère que $\hbar \omega_0$ représente l'énergie maximum du phonon) ;
- l'autre correspond à la différence d'énergie Δ possible entre les 2 sites entre lesquels a lieu le transport (si $\Delta = 0$, les 2 puits associés à la localisation de la charge sont dégénérés).

Selon les valeurs de ces paramètres, des mécanismes de transport à un phonon ou de type multiphonons apparaissent.

5.2.1.1. Le mécanisme à un phonon apparaît lorsque $(E_p / \hbar \omega_0) \ll 1$ et lorsque $\Delta < \hbar \omega_0$

On est dans le cas du faible couplage avec un état électronique étendu ($\approx 10^{-7}$ cm) (si ce couplage tend vers zéro, on tend vers le réseau rigide). La densité de saut est alors dominée par le processus qui met en jeu le nombre minimum de phonons, ce qui favorise les phonons de plus haute énergie.

À basse température ($kT < \hbar \omega_0$), les mécanismes de saut sont thermiquement assistés par les phonons (avec des énergies très faibles $\approx 10^{-3}$ eV), absorbés avec un nombre minimum compatible avec le principe de conservation de l'énergie. Ils mettent en jeu des sauts à grande distance (puisque les états mis en jeu sont de grande étendue). À plus haute température ($kT > \hbar \omega_0$), les processus de saut perdent leur caractère thermiquement activé, le nombre de sauts continuant à croître avec la température T selon une loi en T^n .

5.2.1.2. Les mécanismes multiphonons apparaissent lorsque $(E_p / \hbar \omega_0) \gg 1$, avec aussi bien $\Delta < \hbar \omega_0$ que $\Delta > \hbar \omega_0$.

Le processus dominant met en jeu des phonons d'énergie relativement faible : un grand nombre d'émissions de types multiphonons contribue au processus de saut. En clair, un fort couplage génère un nombre de phonons supérieur à celui que nécessiterait la conservation de l'énergie ; en contrepartie, l'énergie de ces phonons est relativement faible. Une forte probabilité de transition est en outre associée à ce type de processus.

À la condition que Δ ne soit pas exagérément élevé et que la température ne soit pas très basse (< 10 K), le calcul de la probabilité de saut est ramené au calcul de cette probabilité dans l'état dégénéré ($\Delta = 0$) que l'on multiplie par le terme thermiquement activé $\exp(-\Delta/2 kT)$. Ce terme n'est pas en fait le seul qui dépende de la température, deux autres contributions pouvant apparaître :

- l'une est liée au saut entre états dégénérés qui correspond essentiellement au saut des petits polarons : à basse température ($T < T_0/2$ où T_0 est la température de Debye), le processus est dominé par l'interaction des porteurs avec les phonons acoustiques, qui conduit à un mécanisme non thermiquement activé de type VRH (saut à distance variable). À plus haute température, le processus de saut est indépendant du type de phonons avec lequel les porteurs interagissent et il apparaît comme thermiquement activé : le calcul sera mené dans le paragraphe 5.3 après avoir précisé son origine dans le paragraphe 5.2.2 suivant ;
- l'autre est reliée à une conduction par percolation qui peut apparaître lorsque la température croît en augmentant le nombre de sites impliqués (qui peuvent être d'énergie de plus en plus élevée), c'est-à-dire le nombre de chemins conducteurs ; dans des cas appropriés, ce mécanisme conduit à une conductivité qui varie en $\exp[-(T_0/T)^{1/4}]$, de forme semblable à celle qui décrit le VRH.

Comme déjà mentionné, cette loi en $T^{-1/4}$ peut être obtenue avec différentes hypothèses de départ et ne permet pas, dans une certaine mesure, de préciser totalement l'origine des phénomènes.

5.2.2. Dépendance en température du nombre de sauts (cas du fort couplage)

Considérons un saut assisté par phonons entre deux états fortement localisés sur deux sites différents. Avec la charge localisée sur un des deux sites, il est énergétiquement favorable que les atomes (ou plus précisément la déformation : cf. la figure 10.17 de Phys-Mat_AM) entourant la charge se déplacent pour produire un puits de potentiel où se localisera la charge : c'est l'effet polaron. Ainsi, la charge ne pourra pas se déplacer sans que les atomes qui l'entourent ne modifient leurs positions. La figure 4.9 issue de [emi 86] illustre les processus selon lesquels un porteur peut se déplacer dans un site adjacent quand le déplacement atomique est convenablement modifié.

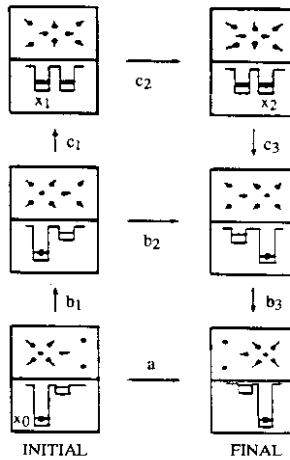


Figure 4.9. Schématisation des processus de déplacement pour différentes températures :
 (a) cas des basses températures ;
 (b) cas des températures intermédiaires (VRH, non thermiquement activé) ;
 (c) cas des températures plus élevées : processus thermiquement activé.

Dans la représentation (a) de la figure 4.9, les déplacements atomiques et la charge effectuent tous les deux un effet tunnel (processus diagonal). Cependant, dans le cas d'un fort couplage électron réseau, cet effet tunnel est peu probable car le recouvrement des fonctions d'ondes vibrationnelles (atomiques) est faible (exp (-S) petit). En fait, au cours de leurs mouvements vibratoires, les atomes peuvent se trouver dans une configuration où le surcouvrement de leurs fonctions d'onde vibrationnelles (atomiques) est augmenté (processus b_1). Le processus de transfert peut alors avoir lieu selon 3 étapes :

- tout d'abord, les atomes présentent un déplacement approprié (b_1) ;
- ensuite, le déplacement atomique et la charge effectuent un effet tunnel en bloc (b_2), profitant ensemble de l'augmentation du surcouvrement vibrationnel (atomique) ;
- enfin, le déplacement atomique relaxe vers sa configuration de plus basse énergie (b_3).

Cependant, bien que l'effet tunnel dans le processus (b) soit plus facile qu'en (a), ces différents passages sont plus énergétiques : de l'énergie est requise pour distordre les déplacements atomiques. En réalité, si on fournit suffisamment d'énergie, la charge peut se déplacer sans avoir recours à l'intervention d'un effet tunnel vibrationnel (atomique) : cas du processus (c). Ici, les atomes présentent de façon momentanée une configuration pour laquelle le porteur se trouve lui-même en présence de deux puits de potentiel dégénérés (de même profondeur) : état (c_1). Le porteur peut profiter de ces deux « événements en coïncidence » pour passer sur le site adjacent par effet tunnel (processus c_2). Par la suite, les déplacements atomiques relaxent : (c_3).

Lors de cette dernière transition (c_1), aucun effet tunnel vibrationnel (atomique) n'est nécessaire, seule la charge électronique effectue le passage par effet tunnel : ce type de déplacement est appelé « semi-classique ».

Aux plus basses températures, c'est le processus (a) qui prédomine ; lorsque la température croît, le processus (b) intervient avec une contribution non activée du nombre de sauts. À température suffisamment élevée, le processus (c) semi-classique prédomine : le nombre de saut est thermiquement activé et l'énergie d'activation est l'énergie minimum que l'on doit fournir pour générer la configuration de coïncidence (pour les deux sites atomiques).

5.3. Quelques précisions sur la théorie « semi-classique » ; forme des probabilités de transition

5.3.1. L'événement en coïncidence

Le concept fondamental caractéristique de ce régime est celui de la coïncidence de l'événement (qui permet le passage de la charge par son seul effet tunnel) : en régime quantique, on parle toujours d'incertitude sur le temps et donc de son intervalle associé (durant lequel a lieu le passage) ; dans la limite classique, l'événement se produit de façon instantanée (pour ce qui nous concerne ici, lorsque les deux sites atomiques sont identiques, c'est-à-dire lorsque les deux niveaux électroniques locaux sont identiques : $-A x_i(t) = -A x_{i+1}(t)$).

En supposant que le niveau d'énergie électronique, associé avec un porteur qui occupe un site quelconque du cristal, est une fonction des positions instantanées des atomes du cristal, on peut admettre que, puisque les positions des atomes sont constamment changeantes (car associées avec le mouvement vibratoire du réseau), l'énergie électronique associée à un porteur occupant un site quelconque est aussi changeante. Parmi la multitude de configurations distordues produites par les vibrations des atomes, il se présente de façon occasionnelle (avec une probabilité P_i) une situation dans laquelle l'énergie électronique d'un électron dans un site donné est égale « momentanément » à celle qu'il aurait s'il occupait le site voisin : une telle situation, appelée un événement en coïncidence, est représentée sur la figure 4.10 proposée par Emin [emi 86].

Alors que l'événement en coïncidence est considéré de façon instantanée en physique classique, en mécanique quantique on doit lui associer une durée finie. Si l'intervalle de temps durant lequel se produit la coïncidence est long en comparaison avec le temps que met un électron pour changer de sites en coïncidence (de l'ordre de $\Delta t \approx (\hbar / \Delta E) \approx (\hbar / J)$), alors l'électron peut toujours suivre le « déplacement du réseau »

(en fait le déplacement des vibrations), et saute avec une probabilité $P_2 = 1$ lorsque « l'événement en coïncidence » se présente : cette situation est caractéristique de l'approximation adiabatique. Inversement, le temps nécessaire à un électron pour effectuer un saut peut être long comparé à la durée de la coïncidence : ainsi un électron ne peut pas toujours suivre le « déplacement du réseau » et saute avec une probabilité P_2 réduite ($P_2 < 1$) lorsque « l'événement en coïncidence » se produit ; cette situation correspond au domaine non adiabatique.

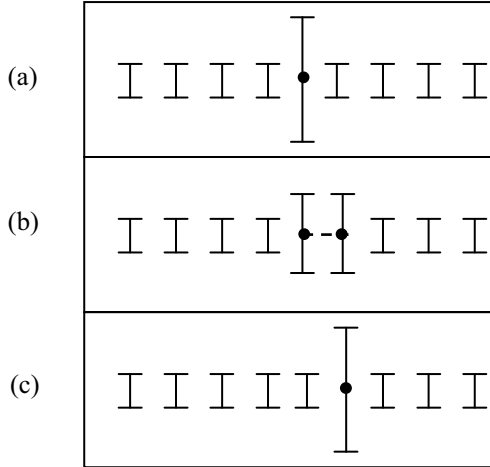


Figure 4.10. *Processus de saut du petit polaron. En (a) on a représenté par un point la position d'un porteur sur un site atomique ; en (b) est illustrée la formation de l'événement en coïncidence ; (c) représente la situation du porteur après son transfert et la relaxation du réseau autour de lui.*

5.3.2. Énergie d'activation du petit polaron à haute température

Ces considérations seront exploitées dans le §5.4 lors du calcul de la conductivité continue au cours duquel nous utiliserons aussi le fait que l'énergie minimum requise pour produire une déformation du réseau qui établit « l'événement en coïncidence » est $W_H \approx - E_p/2$; établissons cette expression de l'énergie d'activation caractéristique du régime haute température.

Pour être dans le cas de la figure 4.9-c₂ (cas de l'événement en coïncidence), les énergies électroniques dans les deux puits (puits 1 de départ et puits 2 d'arrivée) doivent être égales, soit avec les notations du §3.2.2.2. du chapitre 3 précisées sur la figure 4.9, $-A x_1 = -A x_2$, soit $x_1 = x_2$.

Pour produire la configuration de la figure 4.9-c₁ en partant de 5.9-a initial, le puits où se trouve initialement la charge doit être déformé, avec une énergie $B (x_1 - x_0)^2$, en notant respectivement par x_0 et x_1 la déformation de ce puits dans l'état initial (état polaronique associé à la déformation x_0 calculé au §10.3.4.2 de Phys-Mar_AM) et dans l'état c₁. Pour sa part, le puits qui « reçoit » la charge passe d'une configuration non déformée (configuration non polaronique du puits de droite de la figure 4.9-a initiale) à une déformation x_2 (figure 4.9-c₂), ce qui nécessite une énergie $B x_2^2$; l'énergie nécessaire est donc $W = B (x_1 - x_0)^2 + B x_2^2$, soit avec $x_1 = x_2$, $W = B (x_2 - x_0)^2 + B x_2^2$.

L'énergie W minimum, notée W_H pour produire l'événement en coïncidence est obtenue en minimisant W par rapport à x_2 : comme $\frac{\partial W}{\partial x_2} = 4 Bx_2 - 2Bx_0 = 0$ implique $x_2 = \frac{x_0}{2} = x_1$, on obtient

$$W_H = \frac{Bx_0^2}{2}. \text{ Avec } E_p = -B x_0^2 \text{ (cf. §10.3.5 de Phys-Mat_AM), on obtient finalement}$$

$$W_H = -\frac{E_p}{2}.$$

5.3.3. Remarques

5.3.3.1. Remarque 1

Lorsque les deux puits de départ et d'arrivée sont séparés (à cause du désordre) énergétiquement de Δ lors de l'événement en coïncidence (figure 5.9-c), l'équation de départ : $-A x_1 = -A x_2$ doit être remplacée par $A(x_1 - x_2) = \Delta$. Le calcul conduit alors à [mot 79] :

$$W_H = -\frac{E_p}{2} \pm \frac{\Delta}{2}.$$

5.3.3.2. Remarque 2 : cas des matériaux polaires (grand polaron)

L'expression que l'on vient d'établir $W_H = -\frac{E_p}{2}$ est acceptable dans le cas où le porteur localisé sur une molécule (sur un site) ne modifie pas la distorsion d'une autre molécule (d'un autre site) : cas du petit polaron.

Dans le cas d'un matériau polaire, cette expression n'est plus acceptable car les puits de potentiel coulombien se surchappent entre deux sites et se perturbent mutuellement.

5.3.3.3. Remarque 3 : expression de la probabilité de transfert (petit polaron) à basse température

Elle est donnée (p. 81 de [mot 79]) par l'expression suivante : $C \exp\left(-\frac{W_H}{\frac{1}{4}\hbar\omega}\right) \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)$,

qui est valable pour des températures T vérifiant l'inégalité $kT < [(1/4)\hbar\omega]$; elle conduit à des processus non thermiquement activés lorsque $\Delta \approx 0$.

Pour des températures intermédiaires, les expressions obtenues à hautes températures semblent encore acceptables à condition de remplacer W_H par $W_H\left(1 - \frac{1}{3} \frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2$: pour $T = \frac{T_0}{2}$, l'énergie est diminuée de 8 % et pour $T = \frac{T_0}{4}$ de 30 %.

5.4. Les expressions de la conductivité continue lors du transport par polarons

À partir de l'étude du petit polaron dans un système cristallin, on a vu que la présence du désordre dans un système non cristallin ralentit la charge et la localise, aidant ainsi à la formation du petit polaron. La mise en évidence de phénomènes de transport par l'intermédiaire de cette quasi-particule nécessite au moins la connaissance des

expressions de la conductivité continue (et du pouvoir thermoélectrique si possible) en fonction de la température.

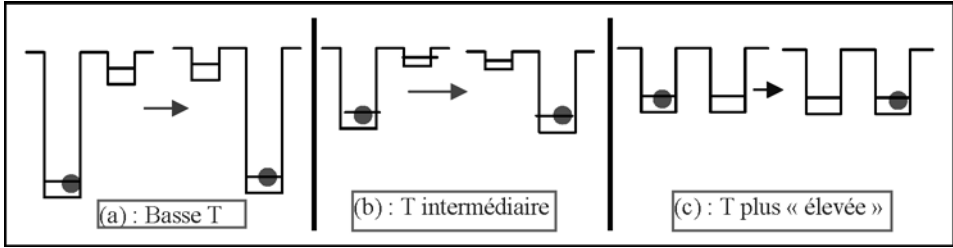


Figure 4.11. Mécanismes de transport mis en jeu dans les différents domaines de température.

Dans le paragraphe 5.2.2, on a montré (figure 4.9) que trois mécanismes de transport étaient possibles, selon le domaine de température T envisagé :

a - Aux plus basses températures ($kT < 10^{-4}$ eV), le seul processus de transport susceptible de se produire est celui de la figure 4.9-a reproduit sur la figure 4.11-a.

Il s'effectue sans changement de la population des phonons et correspond au double effet tunnel de la charge et de la déformation que l'on peut associer au déplacement du polaron dans sa bande très étroite ; dans le cas du cristal cubique, la largeur de cette bande est $B = 12 J \exp(-S)$ et la masse effective peut s'écrire par analogie avec la

formule 8' du §2.2 : $m^* = \frac{6\hbar^2}{a^2B} = \frac{\hbar^2}{2a^2J \exp(-S)}$; la mobilité correspondante de la

forme $\mu = \frac{q\tau}{\hbar^2} 2a^2 J \exp(-S)$, proportionnelle à $\exp(-S)$, est extrêmement faible, tout

comme la composante de conductivité correspondante.

Par ailleurs [ell 90], on peut s'interroger sur l'existence d'un tel processus dans les semi-conducteurs amorphes puisque les fluctuations dans les sites énergétiques des queues de bande sont probablement plus élevées que 10^{-4} eV.

b - À des températures plus élevées mais toujours basses, le processus b de la figure 4.11 peut alors se produire ; il correspond au double effet tunnel de la charge et vibrationnel assisté par les phonons qui renforcent le surchappement vibrationnel.

L'énergie d'activation de ce processus diminuant avec la température (et tendant vers zéro pour la conduction dans la bande polaronique), un mécanisme de saut à distance variable (qui présente cette caractéristique : Greaves, 1973) est probable, la loi étant donc de la forme : $\ln \sigma \propto -(T_0/T)^{1/4}$

c - Aux températures « plus élevées » (typiquement au voisinage ou au-dessus de la température ambiante), le processus décrit sur la figure 4.11-c peut alors se produire : c'est un mécanisme qui nécessite le seul effet tunnel de la charge, couplé avec le phénomène thermiquement activé qui génère ce que l'on a appelé l'événement en coïncidence (même configuration vibrationnelle des deux sites adjacents qui nécessite pour le produire une énergie thermique W_H).

On écrit alors que $\sigma = q N \mu_p$, où N est la densité de porteurs et μ_p est la mobilité associée à ce type de polarons ; l'utilisation de la relation d'Einstein : $\mu_p = qD/kT$ (avec D de la forme : $D = P a^2$ où P représente la probabilité de saut d'un porteur vers les sites voisins et où a est la distance interatomique : cf. la remarque 1 du § 3.2.1), conduit à la relation :

$$\sigma = \frac{Nq^2a^2}{kT} P .$$

La probabilité de saut P peut s'écrire sous la forme d'un produit de deux probabilités précédemment définies (§5.3) :

- l'une est la probabilité P_1 pour que l'événement en coïncidence se produise de la forme :

$P_1 = \nu_0 \exp(-W_H/kT)$, où ν_0 est une fréquence phonon moyenne et W_H l'énergie d'activation pour produire l'équivalence des 2 sites ; sa valeur est comme nous l'avons vu de la forme $W_H = -E_p/2$; en présence de désordre représenté à l'aide d'un paramètre Δ qui est l'amplitude de la différence des sites initialement occupés et non occupés, on a (cf. la remarque 1 du paragraphe 5.3-c) : $W_H = -E_p/2 \pm \Delta/2$ (E_p représente toujours l'énergie de liaison du polaron égale à $-A^2/2M\omega_0^2$ pour une molécule diatomique isolée).

Cette énergie d'activation peut cependant être réduite lorsque le réseau relaxe lentement, entraînant une corrélation entre les sauts successifs ;

- l'autre est la probabilité P_2 de transfert de charge durant l'existence de l'événement en coïncidence. Dans le régime non adiabatique (où $P_2 < 1$, car les porteurs sont lents et ne suivent pas les mouvements du réseau), l'expression suivante a été obtenue par Holstein :

$$P_2 = \frac{1}{\hbar\nu_0} \left(\frac{\pi}{W_H kT} \right)^{1/2} J^2, \text{ où } J \text{ est toujours l'intégrale de transfert électronique telle que } J^2 = \exp(-2\alpha R).$$

Dans le régime non adiabatique, la mobilité est alors de la forme :

$$\mu = \frac{qa^2}{kT} P_1 P_2 = \frac{qa^2}{\hbar kT} \left(\frac{\pi}{W_H kT} \right)^{1/2} J^2 \exp\left(-\frac{W_H}{kT}\right) \rightarrow \mu \propto T^{-3/2} \exp\left(-\frac{W_H}{kT}\right).$$

Cette mobilité apparaît thermiquement activée sur un large domaine de températures et caractérise la conduction par polarons. Dans le domaine de températures où W_H devient de l'ordre de kT , le terme préexponentiel devient prédominant et produit une variation en $T^{-3/2}$.

Par ailleurs, on a : $N = N_c \exp(-E_0/kT)$, où E_0 représente l'énergie d'activation nécessaire pour produire un nombre stationnaire de porteurs (qui correspond au nombre

de porteurs lorsque l'équilibre est atteint), et où N_c ($\approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, soit une valeur plus élevée que celle généralement observée dans les théories non polaroniques [ell 90]) représente la densité de sites équivalents susceptibles initialement de générer (thermiquement) des porteurs sur les niveaux polaroniques.

Finalement, on obtient pour la conductivité continue aux températures « élevées » :

$$\sigma = \frac{qa^2}{kT} N_c v_0 P_2 \exp\left(-\frac{E_0 + W_H}{kT}\right) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_0 + W_H}{kT}\right)$$

Généralement : $\sigma_0 \approx 10 - 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Remarque 1 : On a $W_H \approx -E_p/2$ dans le cas d'un modèle unidimensionnel où le transfert d'énergie vibrationnelle qui produit l'équivalence des sites s'effectue selon une seule direction ; avec un modèle à 3 dimensions et en supposant que ces énergies se propagent de façon équivalente dans les 3 directions, on a $W_H \approx -E_p/6$ dans une seule des 3 directions également possibles.

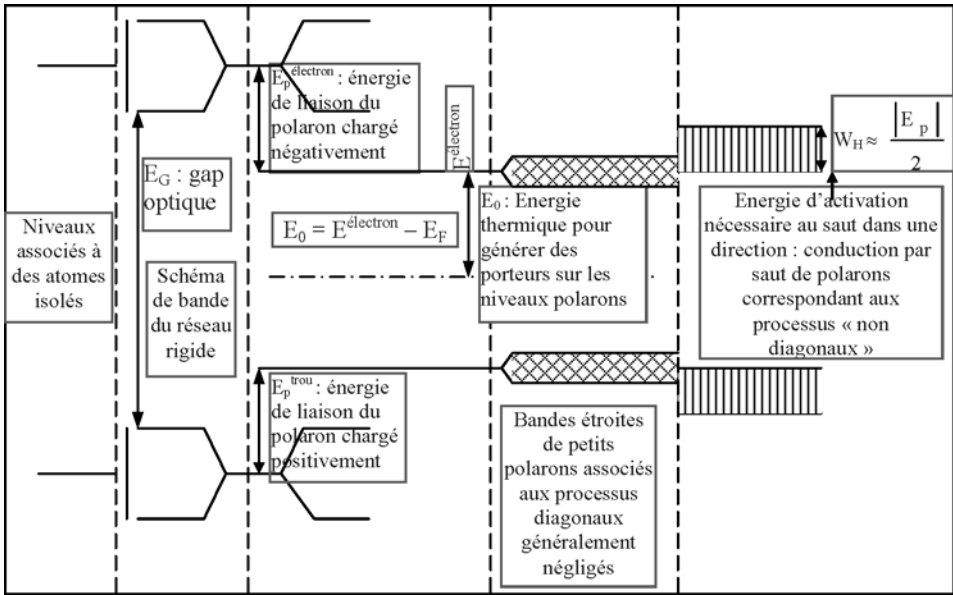


Figure 4.12. Schéma énergétique pour un système couplé charge-réseau (génération intrinsèque de charges).

Remarque 2 : Il doit être mentionné que, pour les porteurs intrinsèques, E_0 est inférieur à la moitié du gap optique ; le gap optique correspond à une excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction : dans cette excitation, les atomes restent fixés dans leur position associée au réseau rigide. Au contraire, lorsque les atomes peuvent ajuster leur position selon la présence ou non d'un porteur, le schéma énergétique pour un système où il y a un couplage entre la charge et le réseau en formant des petits polarons est illustré à la droite du schéma de la figure 4.12 qui est une extension de

la figure 4.8. Le gap qui apparaît est déduit de la probabilité qu'à un niveau de charge d'être occupé par un petit polaron soit négatif (électron localisé), soit positif (trou localisé sur le réseau) : la différence d'énergie entre les deux niveaux correspondant à ces deux types de polarons est égale à $2 E_0$; de plus les bandes de petits polarons étant très étroites ($kT \gg$ à ces largeurs de bandes de polarons) le niveau de Fermi se trouve à mi-distance entre les bandes d'électron et de trous des petits polarons dans le semi-conducteur intrinsèque.

5.5. Le problème de la conduction 3D dans le cas des polymères π -conjugués

La plupart des calculs quantiques ont été effectués sur des chaînes isolées de polymères, sans faire intervenir les interactions interchaînes.

Cependant, une conductivité isotrope avec des valeurs élevées est souvent observée dans le cas des polymères π -conjugués dopés : cela tend à montrer que le transport de charge interchaîne est assez facile, et qu'il doit se produire un surcassement assez conséquent entre orbitales π de chaînes adjacentes. Le transfert électronique entre les chaînes du polymère peut alors s'effectuer soit par le couplage électronique tridimensionnel direct, soit par l'intermédiaire des ions dopants ; dans ce cas, un modèle de conduction par saut a été élaboré.

5.5.1. Couplage tridimensionnel direct entre deux chaînes

Il est caractérisé par l'intégrale de transfert interchaîne t_{\perp} (figure 4.13). Des calculs directs de la structure de bande tridimensionnelle nécessitent la connaissance de la structure à 3D : seules des données assez incomplètes de cette dernière existent généralement ; cependant, dans le cas du polyacétylène PA et du polyparaphénylènevinylène PPV, des déterminations locales des intégrales t_{\perp} ont été faites et donnent des valeurs de l'ordre de 0,4 eV [gom 93].

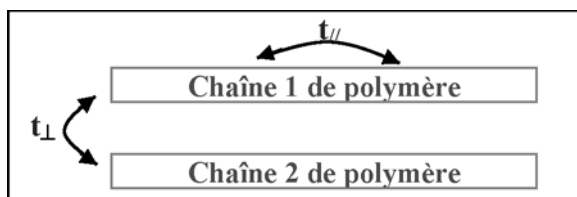


Figure 4.13. Intégrale de transfert intrachaine ($t_{//}$) ou interchaîne (t_{\perp}).

Une telle valeur pour le couplage tridimensionnel direct entre chaînes assure pour les polymères du type PPV la condition : $(t_{\perp} / t_{//}) \geq 10^{-2}$, généralement retenue pour considérer que le transport tridimensionnel puisse s'établir [sch 94]. Ces calculs tendent donc à montrer dans un premier temps que le transport 3D peut s'établir sans avoir recours à l'intervention des polarons.

De plus, et pour ces matériaux (PA et PPV), les effets des interactions interchaînes sur la stabilisation des polarons ont été évalués par des méthodes semblables. Les calculs indiquent, avec une modélisation identique à celle formulée pour les chaînes isolées, que les effets polaroniques sont beaucoup plus faibles lorsqu'on fait intervenir les

interactions interchaînes : des valeurs raisonnables de couplage 3D suffisent pour déstabiliser les polarons qui ne peuvent donc pratiquement plus se former.

En réalité, tous les calculs précédents sont menés dans le cas d'une structure idéale, sans présence de défauts de structures géométrique ou chimique. Mais, et ainsi que nous l'avons déjà signalé (§4 du chapitre 3), les polarons tendent à être stabilisés par de tels défauts [con 97] : désordre (dû par exemple à certaines séquences plus courtes de conjugaison), défaut chimique (inclusions de polymère précurseur), dopants.

5.5.2. Couplage des chaînes par l'intermédiaire d'ions dopants [bus 94]

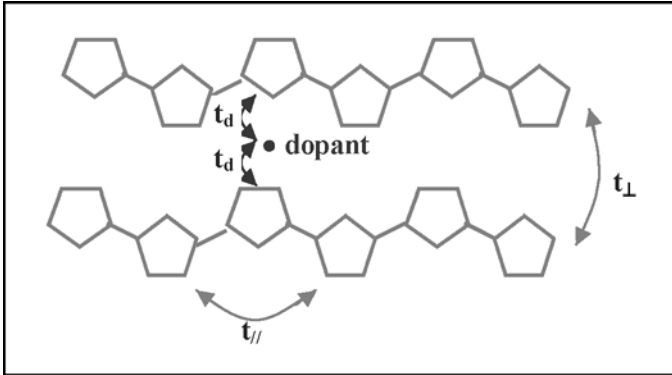


Figure 4.14. Schématisation du pontage par un dopant et représentation des différentes intégrales de transfert.

Le couplage entre chaînes a été en particulier étudié lorsque la condition $(t_{\perp} / t_{//}) \geq 10^{-2}$ n'est pas remplie, ce qui est le cas du polypyrrole pour lequel $t_{//} \approx 2,5$ eV et $t_{\perp} \approx 0,03$ eV : le couplage peut être alors assuré par l'intermédiaire d'un centre dopant situé entre deux chaînes polymères qui peut transférer son porteur aussi bien vers une chaîne que vers l'autre (figure 4.15), avec une intégrale de transfert $t_d \approx 0,5$ à 1 eV, significativement plus grande que t_{\perp} .

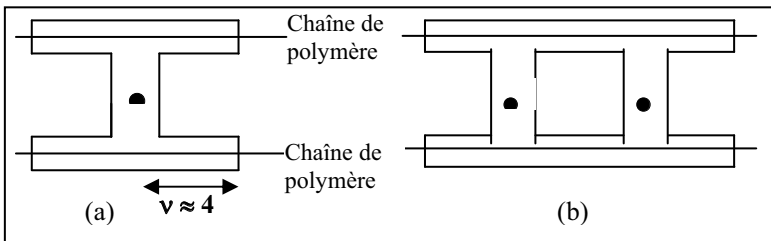


Figure 4.15. Polaron transverse (a) et bipolaron transverse (b); v est la demi-largeur du polaron exprimée en unité de monomères.

La charge électronique transférée par le contre-ion (le dopant) est alors distribuée sur les chaînes adjacentes à celui-ci, et les espèces polaroniques qui se forment sont

transverses, et distribuées sur plusieurs chaînes : elles sont centrées sur les centres dopants et on les appelle des polarons/bipolarons transverses (figure 4.15). Les calculs montrent que les polarons transverses n'existent que si les dopants sont très éloignés les uns des autres ; à plus fort dopage, ce sont les bipolarons transverses qui se forment.

La stabilité de ces polarons/bipolarons transverses est due à la fois au potentiel d'attraction du dopant et à l'aptitude du dopant à renforcer un effet tunnel (figure 4.16).

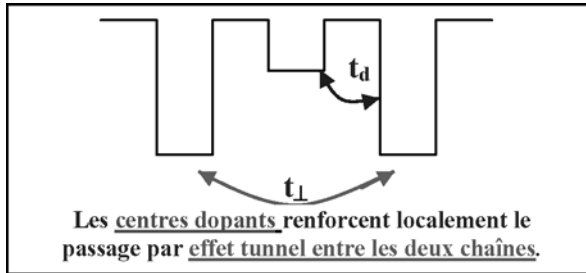


Figure 4.16. Rôle des centres dopants pour renforcer le passage interchaîne.

5.5.3. Conduction par saut dans les polymères désordonnés

Dans le cas où la répartition des dopants connecte plusieurs chaînes adjacentes, il se forme un amas polaronique distribué sur ces chaînes, semblable à un réseau de polarons. Lorsque les polymères sont en outre désordonnés, avec une répartition inhomogène des dopants, les amas polaroniques sont déconnectés les uns des autres. Pour cette configuration, un calcul de conductivité par saut a été conduit avec les hypothèses suivantes :

- à l'intérieur des clusters polaroniques, il se produit des sauts adiabatiques ;
- entre les clusters, ce sont des sauts non adiabatiques à un phonon qui interviennent ;
- l'énergie électrostatique est la barrière principale au mécanisme de saut.

L'expression trouvée pour la conductivité est [zup 93] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2} \right],$$

où T_0 dépend à la fois de l'énergie de charge des clusters et de la granularité du système ;

on a en fait :
$$T_0 = \frac{8U}{k} \frac{\left(\frac{\bar{\delta}}{\delta} - 1 \right)^2}{\left(\frac{\bar{\delta}}{\delta} - \frac{1}{2} \right)},$$
 où $U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{e^2}{a}$ représente la répulsion

électrostatique de deux électrons situés à une distance a (taille du monomère), δ est la distance moyenne entre dopants dans un cluster (avec δ indépendante de la taille des clusters), $\bar{\delta}$ est la distance moyenne des dopants dans l'échantillon lorsqu'on considère une distribution homogène de ces dopants en l'absence de clusters.

Finalement, avec une simple distribution inhomogène de dopants, et sans supposer à aucun moment l'existence de grains avec des propriétés métalliques, la loi trouvée est

semblable à celle de Sheng établie dans le cadre d'un système correspondant à un métal granulaire.

6. Les autres mécanismes de transport envisagés

Dans ce paragraphe, nous nous contenterons d'indiquer, parfois de façon assez condensée, les différents modèles avec les lois associées parfois utilisées pour interpréter le comportement de la conductivité des systèmes organiques.

6.1. Modèle de métal granulaire de Sheng

Ce modèle a été construit pour rendre compte de la conductivité observée dans des systèmes hétérogènes composés de grains nanométriques enrobés dans une matrice céramique isolante : il suppose que les charges libres des amas métalliques se propagent dans le matériau à la suite d'un passage par effet tunnel entre les grains conducteurs. Ce transfert est limité par l'énergie de charge E_{Ch} associée au saut d'un électron d'un grain à un autre : à la suite d'un saut, un électron laisse sur place un grain chargé positivement alors qu'il va charger négativement le grain d'arrivée qui était initialement neutre ; à l'image d'un condensateur chargé, on considère que le système prend une énergie de

charge. La loi obtenue est encore de la forme $\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2} \right]$, avec T_0 qui

dépend de E_{Ch} , de la distance entre grains métalliques, de la transparence de la barrière entre grains.

6.2. Effet des interactions coulombiennes (modèle de Efros-Shklovskii)

Dans le modèle de saut à distance variable de Mott, on suppose que les charges sont sans interactions mutuelles. Quand les interactions coulombiennes entre électron et trou laissé derrière lui deviennent prédominantes (avec ouverture d'un gap de Coulomb : cf. chapitre 3, §4.2), l'énergie moyenne du saut peut être évaluée ; elle conduit encore, et à toute dimension, à une loi du type : $\ln \rho \propto (T_0/T)^{1/2}$, ou $\sigma = \sigma_0 \exp(-T_0/T)^{1/2}$.

Sheng a par ailleurs montré que ce modèle était semblable au sien, la répulsion Coulombienne jouant simplement le rôle de l'énergie de charge.

6.3. Conduction par saut entre sites appartenant à un chemin de percolation

Ici, la conductivité du milieu est modélisée par un réseau de conductance ; cette conductivité σ est supposée de la forme $\sigma = G_m/R_m$, où G_m est la conductance caractéristique et R_m la dimension caractéristique du réseau. Le seuil de percolation est supposé atteint pour une valeur seuil de G_m égale à G_C définie comme étant la plus grande conductance qui permette un passage continu à travers le réseau pour toutes les conductances G_{ij} entre sites i et j qui vérifient $G_{ij} > G_C$.

Une loi semblable à celle du VRH est alors obtenue : $\sigma = \sigma_0 \exp(-AT^{-1/4})$.

6.4. Conduction dans une structure hétérogène (modèle de Kaiser [kai 89])

Ce modèle a été élaboré pour rendre compte du comportement électrique des polymères π conjugués dopés à différents niveaux. Nous présentons uniquement les expressions de la conductivité continue ; celles du pouvoir thermoélectrique sont reportées dans un encart de l'annexe (dernier paragraphe du chapitre).

Pour essayer de rendre compte des différents comportements, des représentations par des modèles de polymères hétérogènes (avec 2 ou 3 domaines) ont été proposées [mol 98].

Dans le cas initialement proposé à deux domaines (figure 4.17-a), l'un étant caractéristique des fibrilles (domaine indicé 1) et l'autre des régions séparant (avec une barrière électrique) les fibrilles (domaine indicé 2), la conductivité résultante σ est telle que : $\sigma^{-1} = f_1 \sigma_1^{-1} + f_2 \sigma_2^{-1}$, avec f_i qui est un facteur de forme tel que $f_i = L_i A / p L A_i$: p représente le nombre de chemins conducteurs caractérisés ici par un même rapport $\frac{L_i}{A_i}$ de leur longueur sur leur section ; L et A sont la longueur et la section de l'échantillon.

Dans le cas des dopages modérés mais suffisants pour que $\sigma_1 \gg \sigma_2$, on a $\sigma \approx f_2^{-1} \sigma_2$: la loi d'évolution de σ est guidée essentiellement par le terme σ_2 , c'est-à-dire par les mécanismes de transport assistés par effet tunnel ; aux basses températures notamment, le mécanisme de saut (VRH) proposé par MOTT peut être particulièrement retenu ; on notera en outre que σ est élevée à cause du terme f_2^{-1} proportionnel à $\frac{L}{L_2}$ (avec L très grand devant L_2 qui représente la mince barrière interfibrilles).

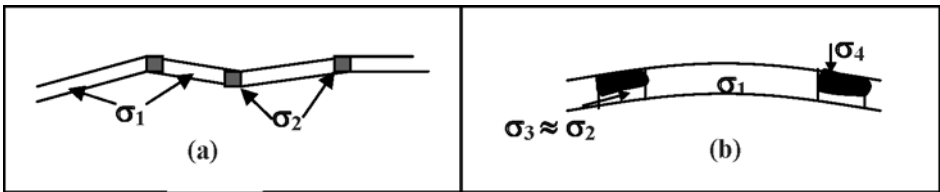


Figure 4.17. Système hétérogène représentant les polymères conducteurs en régime de dopage modéré (a) ou de fort dopage (b).

Pour les dopages élevés et afin de rendre compte de la valeur finie de σ lorsque la température tend vers 0 K, et de l'augmentation aux basses températures du pouvoir thermoélectrique avec T , la représentation du domaine interfibrille (2) précédent doit être modifiée (figure 4.17-b) : on lui substitue deux domaines parallèles, l'un (de conductivité σ_3) qui continue de représenter les sauts interfibrilles et l'autre, de type métal amorphe, qui introduit une composante supplémentaire σ_4 dans la conductivité de la forme : $\sigma_4(T) = \sigma_{40} + \alpha T^{1/2}$, où σ_{40} et α sont des constantes. On a alors :

$$\sigma^{-1} = (f_1 \sigma_1)^{-1} + (g_3 \sigma_3 + g_4 \sigma_4)^{-1}.$$

6.5. Mécanismes de saut dans le modèle de désordre de Gauss : modèle GDM (« Gaussian disorder model ») ; formes de la mobilité

C'est un formalisme du désordre qui a été introduit par Bässler [bäs 93]. Il suppose que le transport de charge dans les systèmes désordonnés (comme les polymères semi-conducteurs) peut être représenté à partir de mécanismes de sauts entre divers états localisés sujets à des fluctuations. Ces dernières peuvent aussi bien concerner les niveaux d'énergie (c'est-à-dire l'énergie impliquée dans le saut : désordre diagonal qui représente les fluctuations des sites d'énergie) que le recouvrement des fonctions représentatives des états dans l'espace (désordre géométrique dit non diagonal relié aux fluctuations des forces d'interaction entre molécules adjacentes ou segments de chaîne, c'est-à-dire relié aux fluctuations des positions/orientations des sites). Ce modèle suppose en particulier que ces grandeurs (énergie du saut et distance intermoléculaire) sont distribuées selon une loi gaussienne.

Pour cela, Bässler a supposé que dans ces milieux désordonnés, la fonction densité des états présente un profil gaussien, comme semble le suggérer la forme des bandes d'absorption ou de fluorescence : c'est entre les niveaux localisés de ces bandes que le transport par sauts est supposé s'effectuer. La fonction de distribution de ces états est alors supposée être de la forme :

$$g(E) = \frac{N_t}{(2\pi)^{1/2} \sigma_t} \exp\left[-\frac{\Delta E^2}{2\sigma_t^2}\right]$$

où N_t représente ici la densité totale d'états, ΔE est l'énergie mesurée par rapport au centre de la fonction de distribution, et σ_t est la déviation standard de la distribution (de valeur typique 0,1 eV [cor 2007]).

En ce qui concerne les probabilités de saut, Bässler suppose que le couplage électron-phonon est suffisamment faible dans les organiques pour que les effets polaroniques soient négligés ; c'est le modèle dit de Miller-Abrahams (M – A) qui est alors censé s'appliquer, où un seul phonon est impliqué dans le franchissement de la barrière énergétique. Entre deux sites i et j séparés spatialement de Δr_{ij} et énergétiquement de $\Delta E_{ij} = E_j - E_i$, la probabilité de transition de i vers j est supposée être de la forme (cf. la relation 17) :

$$P_{ij} = v_{ph} \exp\left(-2\alpha\Delta r_{ij} - \frac{\Delta E_{ij}}{kT}\right) \text{ lorsque } E_j > E_i$$

$$P_{ij} = v_{ph} \exp(-2\alpha\Delta r_{ij}) \text{ lorsque } E_j < E_i$$

(là encore $1/\alpha$ est représentatif de la longueur de localisation et $R \equiv \Delta r_{ij}$ correspond à la distance spatiale des sites i et j [quantiquement, longueur de surchappement entre les fonctions d'onde représentatives des états dans les sites i et j]). Dans ce modèle, on doit noter que l'activation thermique pour le franchissement de la barrière n'a lieu que pour les sauts vers des niveaux d'énergie plus élevés ; en effet, pour des transitions vers des niveaux plus bas en énergie, le terme de Boltzmann est remplacé par le facteur 1. De plus, en présence d'un champ électrique \vec{E} , un terme supplémentaire de la forme $\exp(-e\vec{r}\cdot\vec{E})$ intervient dans l'expression de P_{ij} , et ce uniquement lorsque $E_j > E_i$: cela signifie que l'on suppose qu'un saut vers le bas n'est pas modifié par l'effet du champ, et

qu'il existe alors toujours un passage pour que le déplacement s'effectue vers le site de plus basse énergie (cf. aussi la fin du chapitre 7 : mesure des mobilités).

Remarque : dans le transport polaronique, l'activation thermique a lieu dans les deux cas ($E_j > E_i$ ou $E_j < E_i$) car le transport nécessite dans les 2 cas une même énergie de réorganisation intermoléculaire pour produire l'événement en coïncidence.

Le transport de charge dans ce modèle GDM ne peut cependant pas être résolu analytiquement ; une approche alternative par simulation de type Monte Carlo a alors été utilisée [bäs 93]. À partir des mécanismes de saut de type M – A (Miller et Abrahams), les simulations montrent [blom 07] que les électrons d'énergie arbitraire dans une distribution gaussienne de la fonction densité des états relaxent vers une énergie d'équilibre située au-dessous du centre de la distribution en $-\sigma_t^2/kT$, et que l'énergie nécessaire pour contribuer au transport est localisée en $-(5/9)\sigma_t^2/kT$. Ce résultat conduit à une mobilité de la forme $\mu(T) = \mu_0 \exp\left[-(2\sigma_t/3kT)^2\right]$. En introduisant la dépendance avec le champ électrique, les simulations de Monte Carlo conduisent pour des champs forts ($> 10^8 \text{ Vm}^{-1}$) à une mobilité qui dépend de la température et du champ électrique en étant de la forme :

$$\mu_{\text{GDM}} = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{2\sigma_t}{3kT}\right)^2\right] \exp\left\{C\left[\left(\frac{\sigma_t}{kT}\right)^2 - \Sigma^2\right]\sqrt{E}\right\}$$

Dans cette expression, μ_0 est la mobilité du système sans désordre (avec des valeurs comprises entre 10^{-5} et $10^{-6} \text{ m}^2/\text{V.s}$), C est un paramètre d'ajustage qui dépend de l'espacement des sites, Σ est un paramètre qui rend compte du désordre de position (non diagonal) alors que σ_t rend compte du désordre énergétique (désordre diagonal). De plus on doit avoir $\Sigma > 1,5$, sinon dans l'expression précédente de la mobilité, Σ^2 doit être remplacé par la valeur 2,5.

Les paramètres de transport qui interviennent dans l'expression de μ_{GDM} : μ_0 , σ_t et Σ ont été déterminés pour différents verres moléculaires amorphes [shi 07] ; des valeurs sont également proposées pour les matériaux organiques [moz 06], tsa 06].

Pour étendre la validité du modèle à des champs plus faibles que 10^8 Vm^{-1} , une distribution tenant compte des corrélations avec les sites adjacents a été développée, prenant en compte les interactions à long rayon d'action de type dipôle-dipôle (modèle dit CDM, pour « *correlated disordered model* », avec une forme empirique de la mobilité encore plus compliquée que celle du modèle GDM). De façon alternative et plus courante, la loi empirique établie par Gill avec des complexes amorphes à transfert de charges est aussi utilisée [gil 72] :

$$\mu(T, E) = \mu(0, T) \exp(\gamma\sqrt{E}) = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Delta_0}{kT}\right) \exp\left(G \frac{\sqrt{E}}{kT_{\text{eff}}}\right), \text{ avec } \frac{1}{T_{\text{eff}}} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} ;$$

dans ces expressions, $\mu(0, T)$ est la mobilité en champ nul, γ est un préfacteur qui tient compte d'un effet Poole-Frenkel dans les matériaux désordonnés (cf. §6 & 7 du

chapitre 5 où est présenté le modèle Poole-Frenkel ainsi que le modèle modifié). Δ_0 est l'énergie d'activation en champ nul, G est une constante, et T_0 est la température à laquelle les droites représentant $\ln \mu = f(1/T)$, paramétrées avec le champ électrique, présentent une intersection (expérimentalement, ces droites convergent en $1/T_0$).

Les méthodes de mesure de la mobilité sont proposées au chapitre 8, où les valeurs des mobilités dans les matériaux de l'électronique organique sont également indiquées.

7. Conclusion : le comportement réel des polymères conducteurs ; le paramètre $w = -d(\log \rho)/d(\log T)$

7.1. De façon pratique, comment s'y retrouver ?

Au niveau du comportement pratique des polymères conducteurs, on peut se reporter à l'article de J.P. Travers [tra 00], dans lequel sont également donnés des exemples de structure et des caractérisations magnétiques qui ont leur importance (pour déterminer l'origine des charges), mais que nous n'aborderons pas ici pour se focaliser uniquement sur le transport électrique. En résumé, on peut essayer de classer en trois catégories les polymères conducteurs PC en ce qui concerne leur conductivité (figure 4.18).

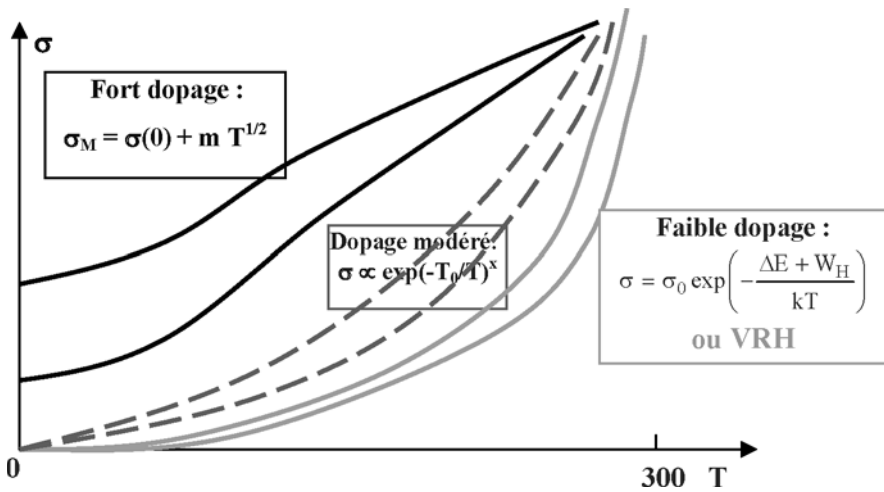


Figure 4.18. Évolutions en fonction de la température de la conductivité des polymères conducteurs dopés selon différents niveaux.

7.1.1. Les PC très dopés, avec un caractère « métallique » (milieu dégénéré : E_F dans les états délocalisés d'un système désordonné)

La conductivité parallèle à l'axe de la chaîne peut être exprimée à partir de la relation de Drude- Boltzmann (§3.1.1) : $\sigma = \sigma // = \frac{nq^2 \ell}{\hbar k_F}$. Avec $k_F = \frac{\pi}{a}$, on obtient

$$\sigma // = \left(\frac{nq^2 a^2}{\pi \hbar} \right) \left(\frac{\ell}{a} \right) \text{ (formule retenue par Kivelson et Heeger [kiv 88]).}$$

En fonction de la température :

- dans le régime des basses températures avec des faibles localisations, on a vu que (loi de Altshuler et Aronov) : $\sigma = \sigma(0) + m T^{1/2}$;
- à température plus élevée, les collisions inélastiques sont contrôlées par les interactions électrons-électrons, avec $\ell \propto T^{-1}$, ce qui conduit à $\sigma \propto T$ (loi linéaire proposée par Mott) ;
- à températures encore plus élevées, les collisions avec les phonons deviennent dominantes avec $\ell \propto T^{-1/2}$, ce qui redonne $\sigma \propto T^{1/2}$ (loi identique à celle proposée par Kaiser pour des systèmes hétérogènes fortement dopés).

7.1.2. Les PC avec un dopage modéré

On peut considérer les deux cas suivants :

- soit E_F est plutôt en dehors des états étendus, avec des états plus ou moins localisés dans le gap ; différentes théories conduisent à des lois du type : $\sigma \propto \exp(-T_0/T)^x$;
- soit on a une structure hétérogène [kai 89], avec des fibrilles conductrices séparées par une barrière électrique : $\sigma^{-1} = f_1 \sigma_1^{-1} + f_2 \sigma_2^{-1} \Rightarrow$ avec $\sigma_1 \gg \sigma_2$, $\sigma \approx f_2^{-1} \sigma_2 \rightarrow$ VRH (effet tunnel) encore de la forme $\sigma \propto \exp(-T_0/T)^x$.

7.1.3. Les PC faiblement dopés (E_F dans un gap assez large avec peu d'états)

Que ce soit le point de vue des états polaroniques ou le point de vue des états liés à des défauts localisés, on a vu que, à basse température, on a toujours une loi de type VRH ; à température plus élevée, la loi devient thermiquement activée.

7.2. Analyse de la dépendance en température avec le paramètre $w = -[(\partial \ln \rho) / \partial \ln T]$

On peut considérer que dans presque tous les cas la résistivité peut être exprimée à l'aide de la formule très générale [zab 84] : $\rho = BT^{-m} \exp(T_0/T)^x$.

$$\text{On en déduit } \ln \rho = \ln B - m \ln T + \left(\frac{T_0}{T}\right)^x, \text{ soit } \frac{d \ln \rho}{dT} = -\frac{m}{T} - x \frac{T_0^x}{T^{x+1}}.$$

Finalement :

$$-T \frac{d \ln \rho}{dT} = m + x \left(\frac{T_0}{T}\right)^x, \text{ c'est-à-dire } w = -\frac{d \ln \rho}{d \ln T} = m + x \left(\frac{T_0}{T}\right)^x.$$

7.2.1. En régime VRH, on doit avoir $m = 0$ et $x = 1/4$ à 3D, soit $w = \frac{1}{4} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}$

D'après la formule littérale précédente, on a alors $\ln w = \ln(x T_0^x) - x \ln T = A - x \ln T$, et la représentation de $\ln w = f(\ln T)$ est une droite de pente négative $-x = -0.25$ (régime isolant – semi-conducteur de la figure 4.19).

On remarquera aussi que l'on peut écrire dans ce cas : $(T_0/T)^x = (T_0 T^{1-x})/T = \varepsilon(T)/T$, si bien que :

- pour $x = 1$, $\varepsilon(T) = T_0 = \text{constante}$, et on a un régime thermiquement activé : $\rho = \rho_0 \exp(\Delta E/kT)$ avec $\Delta E = k T_0$;
- pour $x = 1/4$, $\varepsilon(T) = (T_0 T^{3/4})$ qui est tel que $\varepsilon(T)$ décroît avec T : comportement caractéristique du VRH (énergie d'activation $k\varepsilon(T)$ décroissante avec T).

7.2.2. Près de la transition M-I

La résistivité n'est pas thermiquement activée, et $\rho(T) \approx T^{-m}$.

On a ainsi $T_0 = 0$, et $\ln w = \ln m = \text{constante}$: la représentation $\ln w = f(\ln T)$ est une droite horizontale (figure 4.19).

Cette loi correspond à un TCR (« *temperature coefficient of the Temperature* ») $\alpha_p = (1/\rho)(\delta\rho/\delta T) < 0$, alors que le vrai caractère métallique correspond à $\alpha_p > 0$.

7.2.3. En fait, un vrai comportement métallique a pu être observé dans le cas de la polyaniline dopée [men 93], avec $\rho(T)$ qui croît faiblement avec T dans le domaine des basses températures : le système a basculé de la loi en puissance caractéristique du régime critique (près de la transition M-I) vers un comportement purement métallique.

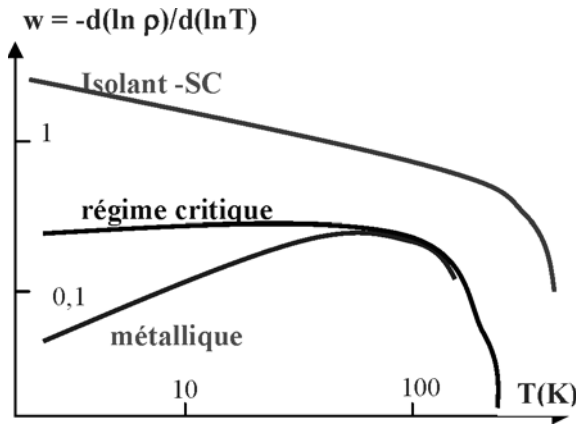
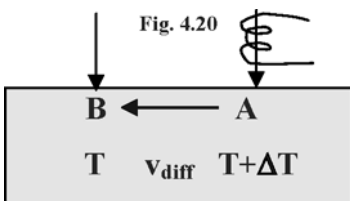


Figure 4.19. Courbe $\ln - \ln$ de $w(T)$ en fonction de la température pour la PANI dopée CSA dans les trois régimes : métallique, critique (M-I), isolant.

8. Annexe : Expressions et représentations du pouvoir thermoélectrique dans les solides ; cas des polymères conducteurs (PC)

8.1. Définition et intérêt



8.1.1. Définition : sous l'effet d'un gradient de température, il apparaît localement une diffusion de porteurs de la pointe chaude vers la pointe froide (associée soit à un gradient de concentration : SC, soit à un gradient de vitesse des porteurs : métal) : il en résulte localement un

excédent de charge et la naissance d'un champ interne E . Le courant résultant est la somme des 2 courants : $\vec{j} = \sigma \vec{E} + M \overline{\text{grad} T}$. À l'équilibre le courant résultant est nul et le champ interne est tel que :

$$\vec{E} = S \overline{\text{grad} T}, \text{ soit } S = -\frac{\text{grad} V}{\text{grad} T} = -\frac{V_A - V_B}{T_A - T_B} = -\frac{\Delta V}{\Delta T}, \text{ où par définition, } S \text{ est le coefficient}$$

Seebeck.

8.1.2. Intérêt

Ce paramètre (appelé pouvoir thermoélectrique PTE) est :

- une propriété intrinsèque du matériau, indépendante des dimensions géométriques de l'échantillon, et insensible aux défauts (fêlures...), contrairement à la conductance par exemple ;
- essentiel pour distinguer les métaux des isolants et connaître le type des porteurs majoritaires.

8.2. PTE métallique (E_F dans une bande d'états délocalisés)

Le calcul rigoureux doit être conduit dans le contexte de l'équation de transport de Boltzmann ; il conduit à :

$$S_m = -\frac{\pi^2 k}{3 q} kT \left\{ \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right\}_{E_F}; \text{ avec } \sigma(E) \propto N(E)$$

$N(E)$ pour un métal au voisinage du niveau de Fermi on a $(d \ln \sigma/dE) < 0$; par conséquent $S_m > 0$.

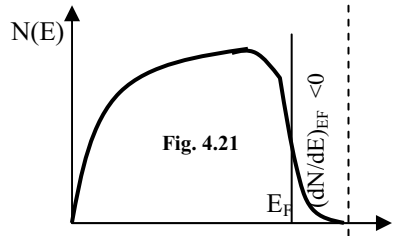


Fig. 4.21

Le développement du calcul (avec $\sigma(E) \propto aE^1$ et $[d \ln \sigma(E)/ dE]_{E_F} \approx 1/E_F$) conduit à l'expression suivante : $S_m \approx \frac{k}{q} \frac{\pi^2}{3} \frac{kT}{E_F} \approx$ quelques $\mu V/K$; S_m a une valeur positive très faible ; $S_m = f(T)$ est linéaire et $S_m \rightarrow 0$ avec T .

Qualitativement, on peut dire que, pour un bon métal, le gradient thermique ne « détruit » pratiquement pas l'équipotentielle de sa surface, et $\Delta V \approx 0$, soit S très petit.

8.3. PTE à caractère SC (E_F dans le gap)

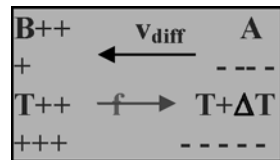
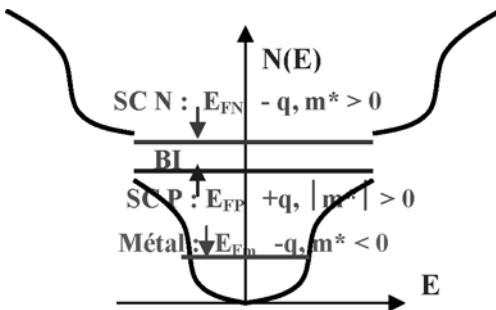


Fig. 4.22

8.3.1. Remarque préliminaire : dans le métal, la diffusion des électrons chauds, de charge $-q$, situés au-dessus de E_F et donc de masse effective négative est telle que la force soit antiparallèle à

la vitesse de diffusion : $\Rightarrow V_A < 0$ et $V_A - V_B < 0$, ce qui donne $S_m > 0$ comme on l'a vu. Pour SC N, les porteurs (-q) ont une $m^* > 0$, alors que pour un SC P, les porteurs sont : +q, $m^* > 0$ (pour avoir le sens de la force qui s'applique sur les porteurs (+q ou - q) on applique $\vec{f} = m^* \vec{\gamma}$ avec $\vec{\gamma} // \vec{v}$ et $m^* > 0$ ou < 0).

8.3.2. Cas d'un SC (idéal) de type N

Localement en A la concentration de porteurs croît sous l'effet de ΔT ($n \propto T^{3/2} \exp(-[E_C - E_F]/kT)$) : il en résulte une diffusion d'électrons (charge -q) de A vers B ($m_e^* > 0 \Rightarrow f_e // v$) où une charge < 0 apparaît ; cette diffusion laisse derrière elle en A une charge > 0 .

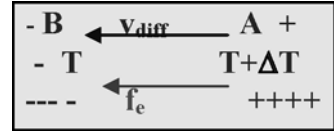


Fig. 4.23

On a donc $V_A - V_B > 0$ et $T_A - T_B > 0$, soit $S_N < 0$.

Un peu plus quantitativement (rigoureusement il faut travailler avec l'équation de transport), on a :

$$S = \frac{\Pi}{T} \text{ (1^{re} relation de Kelvin), où } \Pi \text{ est le coefficient Peltier :}$$

énergie transportée par unité de charge ; pour les électrons, en prenant l'origine des potentiels en E_F , et avec Énergie = $E_{\text{potentielle}} + E_{\text{cinétique}}$, $E_{\text{potentielle}} = E_C - E_F$,

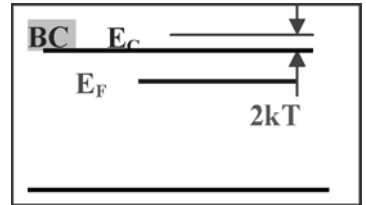


Fig. 4.24

$$E_{\text{cinétique}} \approx 2kT : \Pi = \frac{E_C - E_F + 2kT}{-q} \text{ . Finalement :}$$

$$S_N = -\frac{k}{q} \left[\frac{E_C - E_F}{kT} + B \right], \text{ avec ici } B = 2$$

On a donc $S_N < 0$, l'ordre de grandeur allant typiquement de la centaine de $\mu\text{V/K}$ à plusieurs $\mu\text{V/K}$.

8.3.3. Cas d'un SC (idéal) de type P

La diffusion des trous (+q, $m_h^* > 0$) avec $f_h // v$, conduit à charger B positivement (en laissant une charge négative en A) : $V_A - V_B < 0$ et $T_A - T_B > 0$, soit $S_P > 0$. On a alors :

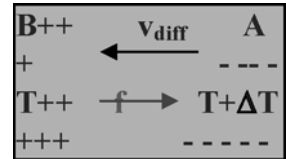


Fig. 4.25

$$S_P = \frac{k}{q} \left[\frac{E_F - E_V}{kT} + B \right], \text{ avec ici } B = 2$$

8.3.4. Remarque : cas des SC amorphes

$$\text{On a : } E_C - E_F = \Delta E - \alpha T ; \text{ pour un SC de type N, on a par exemple : } S_N = -\frac{k}{q} \left[\frac{\Delta E}{kT} - \frac{\alpha}{k} + B \right] :$$

$S = f(1/T)$ et $\ln \sigma = f(1/T)$ ont même pente ; l'ordonnée à l'origine de $S = f(1/T)$ donne α .

8.3.5. SC amorphe non idéal avec des états dans les queues de bande et E_F au-dessous de ces queues de bande

Les porteurs ont une mobilité thermiquement activée dans les queues de bande : $\mu = \mu_0 \exp(-U/kT)$; avec une forme de queue de bande telle que :

$$N(E) = \frac{N(E_C)}{(E_C - E_A)^s} (E - E_A)^s \text{ le calcul de } S \text{ dans le}$$

formalisme de Boltzmann conduit à :

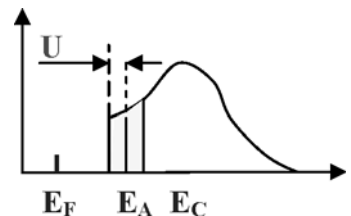


Fig. 4.26

$$S = -\frac{k}{q} \left[\frac{E_A - E_F}{kT} + \frac{C_s}{C_{s+1}} \right]; \text{ on rappelle : cf. §4.1, que pour } \sigma \text{ on a :}$$

$$\sigma \approx \sigma_0 C_s \left(\frac{kT}{E_C - E_A} \right)^s \exp\left(-\frac{E_A - E_F + U}{kT}\right).$$

Conclusion : la pente de $\ln \sigma = f(1/T)$ est plus grande d'une quantité U par rapport à celle de $S = f(1/T)$: c'est la caractéristique de ce mécanisme de transport dans les états localisés des queues de bande (en l'absence d'états localisés dans les queues de bande, les 2 pentes sont identiques).

8.4. PTE en régime polaronique

Comme pour la conductivité, on distinguera le régime des hautes températures et celui des températures moins élevées (températures intermédiaires) :

8.4.1. Régime haute température

L'expression de S peut être là aussi déduite de la première relation de Kelvin : $S = \Pi/T$ où le coefficient Seebeck (énergie transportée par unité de charge) est tel que si on suppose que le polaron ne transporte pas d'énergie vibrationnelle, $\Pi = \frac{E_0}{-q}$ (E_0 est l'énergie qui caractérise la génération thermique des porteurs : $E_0 = E_p - E_f$). On en déduit dans cette configuration :

$$S = -\frac{k}{q} \left(\frac{E_0}{kT} \right).$$

8.4.2. Régime des températures intermédiaires

Ce régime correspond à un mécanisme de transport de type VRH : on verra dans le § suivant que S suit une loi de la forme : $S/T = f(T^{-1/4})$.

8.4.3. Autre régime

Il a été trouvé dans le cas des SC amorphes une valeur de $S \approx Cte$ par rapport à T : Nagels a considéré que la concentration en polarons est constante avec T et que S suit une loi de Heikes de la forme : $S \approx - (k/q) \ln ([N-n]/n)$ [$N \equiv$ le nombre de sites, et $n \equiv$ nombre de porteurs].

8.5. PTE pour une forte densité d'états localisés autour de E_F

8.5.1. Hypothèses de départ

E_F étant « plongé » dans une bande de forte densité d'états (localisés), Cutler et Mott ont initialement supposé que l'expression du PTE métallique (avec une conduction dans une bande d'états dégénérés) était encore valable.

En réalité, les résultats expérimentaux : $S \neq 0$ lorsque $T \rightarrow 0$, sont en désaccord avec cette hypothèse.

En fait, Nagels a montré que dans le domaine des basses températures, on pouvait encore écrire :

$$S = -\frac{\pi^2 k}{3 q} kT \left\{ \frac{d(\ln \sigma(E))}{dE} \right\}_{E=E_F}; \sigma(E) \text{ est exprimée}$$

en fonction de $N(E)$ pour laquelle on suppose au voisinage de E_F une variation linéaire :

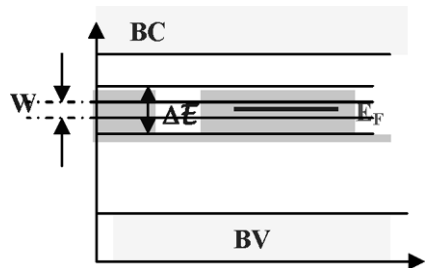


Fig. 4.27

$N(E) = N(E_F)[1 + \gamma(E - E_F)]$ avec $\gamma W \ll 1$ (où W est la hauteur de saut).

8.5.2. Le résultat en VRH selon Nagels (*J. non cryst. sol.* 1983)

Avec les conditions du VRH relatives :

- à l'optimisation de la distance de saut ;
- à l'optimisation de la hauteur $W(E)$ de saut ;

le calcul de S (avec $\gamma = (1/N(E_F)[dN(E)/dE]_{E=E_F})$) conduit à : $\frac{S}{T} = -\frac{\pi^2 k^2 \gamma}{12q} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}$.

Remarque (avantage de ce calcul par rapport à « d'autres ») : il fait intervenir le facteur γ qui tient compte de la variation de $N(E)$ au voisinage de E_F , et ce indépendamment de l'origine des états dans le gap : désordre, polarons...

8.6. Représentation générale

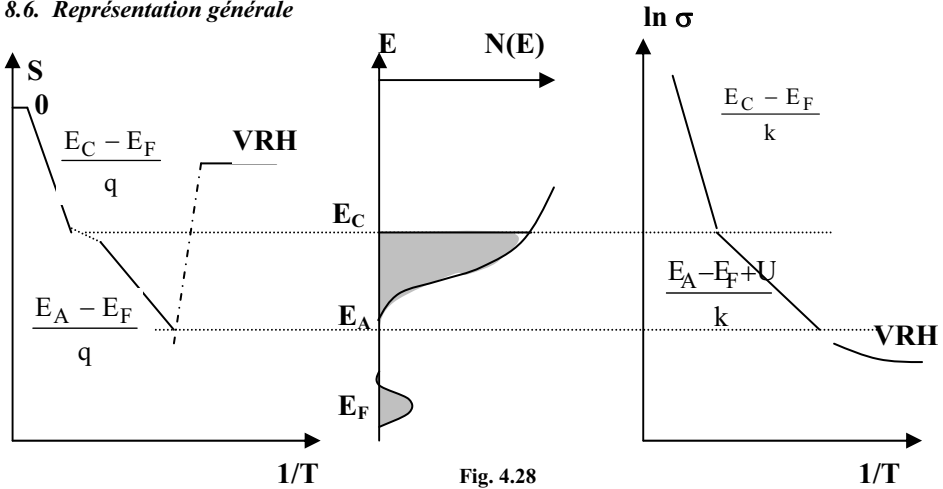


Fig. 4.28

8.7. Comportement réel

8.7.1. Lois générales

8.7.1.1. Différents niveaux de conduction interviennent en parallèle

La loi est obtenue à partir de l'équation générale issue du formalisme de Boltzmann et elle est

telle que
$$S = -\frac{M}{\sigma} = -\frac{\sum M_i}{\sigma} = -\frac{\sum \sigma_i \frac{M_i}{\sigma_i}}{\sigma} = \frac{\sum \sigma_i S_i}{\sigma}$$

(exemple : conduction par électrons et trous : $S = \frac{\sigma_e S_e + \sigma_t S_t}{\sigma_e + \sigma_t}$, soit pour un semi-conducteur

intrinsèque : $S_{int} = \frac{k}{|e|} \frac{\mu^+ - \mu^-}{\mu^+ + \mu^-} \left(\frac{E_g}{2kT} + B \right)$).

8.7.1.2. Différents domaines sont en série

Kaiser propose alors que la chute de température au niveau de chaque domaine i soit proportionnelle à sa résistance thermique W_i ; de :

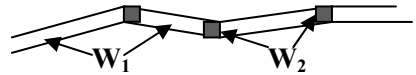


Fig. 4.29

$$S = -\Delta V/\Delta T = -(\Delta V_1 + \Delta V_2)/\Delta T = (\Delta T_1/\Delta T) S_1 + (\Delta T_2/\Delta T) S_2$$

on déduit : $S = (W_1/W) S_1 + (W_2/W) S_2$ avec W : résistance thermique totale.

8.7.2. Comportement en fonction du niveau de dopage

8.7.2.1. Les PC fortement dopés

En plus de la composante métallique de S , il a été observé vers les BT une distorsion dont Kaiser a rendu compte par une composante non linéaire en $\lambda^*(T)T$ associée à un entraînement des porteurs par les phonons : en résultante $S = XT + \lambda^*(T)T$.

8.7.2.2. Les PC avec un dopage modéré

On peut considérer les 2 cas suivants :

- E_F est plutôt en dehors des états étendus, caractère plutôt SC avec des états plus ou moins localisés dans le gap $\Rightarrow S/T \propto -\gamma(T_0/T)^x$, ou comportement de type SC idéal (pente en $[E_C - E_F]/q$ en fonction de $1/T$) ;
- on a une structure hétérogène (Kaiser, Phys Rev 1989), avec des fibrilles conductrices séparées par une barrière électrique ; on a alors : $S = (W_1/W) S_1 + (W_2/W) S_2 = XT + CT^{1/2}$; le premier terme caractérise le transport (métallique) le long des fibrilles et le deuxième terme (sauts interbarrières) suit une loi en $T^{1/2}$ de type VRH proposée par Mott. Si les barrières sont minces et conduisent mieux la chaleur que l'électricité, on a l'hypothèse simplificatrice $W_1 \gg W_2$ qui conduit à $S \approx XT$ (cf. § 8.7.2.1.).

8.7.2.3. Les PC faiblement dopés (E_F dans un gap assez large avec peu d'états, caractère plutôt isolant)

Que ce soit le point de vue états polaroniques ou le point de vue états liés à des défauts localisés, on a vu que à BT ou aux T intermédiaires on a en principe une loi VRH de la forme : $S/T \propto f[T^{-1/4}]$ (une loi de Heikes peut être envisagée dans certains cas [bande d'impuretés] : $S \approx -(k/q) \ln ([N-n]/n)$ est sensiblement constant [ou croit faiblement] avec T).

8.7.3. Représentation graphique

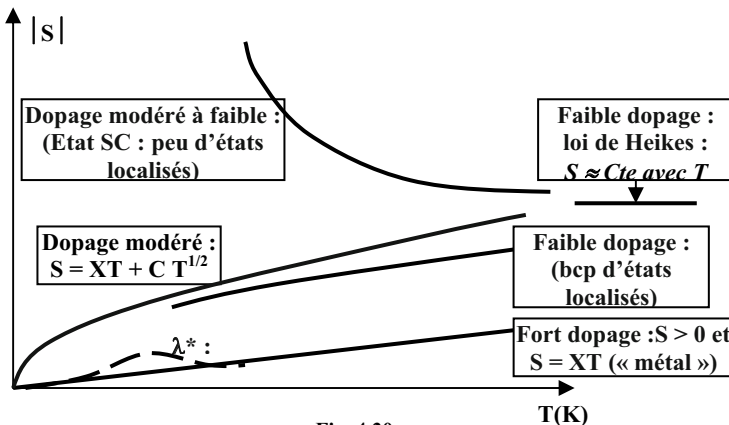


Fig. 4.30

8.7.4. Exemples de résultat

- Étude de la réversibilité du dopage (implantation à 30 keV) dans le PPP à partir du signe de S [mol 98] : figure 4.31-a. La courbe (a) correspond à un échantillon rendu initialement de type P par dopage à l'iode : on étudie alors l'évolution de son dopage par implantation à fluence croissante d'ions alcalins (dopage N). La courbe (b) est relative à un échantillon initialement dopé de type N (par implantation d'alcalins) : la courbe traduit l'effet d'une implantation à fluence croissante en ions halogènes.
- Évolution du pouvoir thermoélectrique du polyacétyleène avec le taux de dopage y en ions iode (figure 4.31-b): une transition de l'état semi-conducteur P ($S > 0$ grand) vers un état conducteur (S petit) se produit pour $y \approx 3\%$ [ald 89].

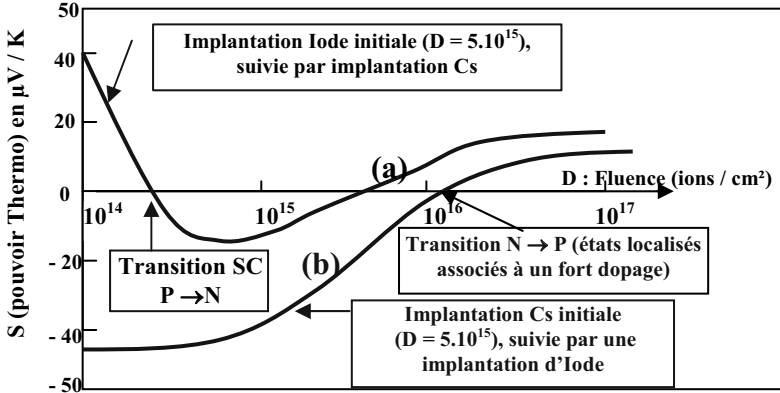


Fig. 4.31-a

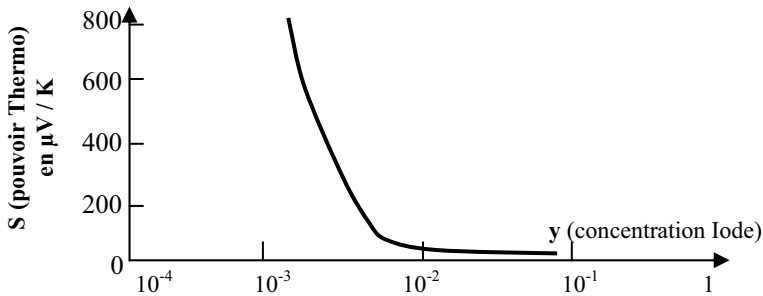


Fig. 4.31-b

8.7.5. Exemple d'utilisation : coefficient Seebeck modulé par une tension de polarisation

L'équipe de Battlog [pern 08] a utilisé l'étude de l'évolution du pouvoir thermoélectrique sous l'effet de la variation de la tension de polarisation de la structure (structure FET dans laquelle on fait varier la tension de polarisation de la grille V_g) pour démontrer que dans des structures organiques de « qualité » comme le rubrène et le pentacène, on obtient les mêmes mécanismes de transport que dans les semi-conducteurs traditionnels : mécanismes qui impliquent le transport dans les états étendus (délocalisés) de la fonction densité des états (DOS) semblable à celle des inorganiques (et une diffusion qui dépend de l'énergie des porteurs). Pour limiter la portée de ces conclusions aux semi-conducteurs organiques, on fera tout de même remarquer que cette étude ne concerne que des structures plutôt très bien ordonnées : semi-conducteur organique de haute qualité selon les termes de la figure 2 de la publication citée et concernant le rubrène (monocristal); le pentacène (polycristallin) semble utilisé (texte du haut de la page 323 de la publication) pour étendre les conclusions à l'ensemble des semi-conducteurs organiques... ce qui à mon sens est plus que très discutable !...

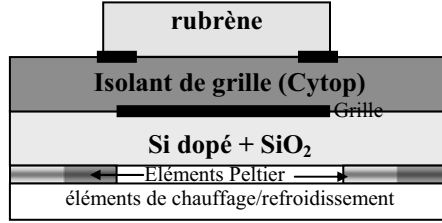


Fig. 4.32

Dans la configuration étudiée (structure FET) par l'équipe de Battlog, la position du niveau de Fermi est déplacée par l'effet de variation de la tension de grille qui induit la présence des porteurs de charge dans la zone active (pour la mesure de S) du semi-conducteur. La structure FET est du type « bottom contact » avec le rubrène : cf. figure 7.31-a, où l'électrode de grille est en Cr/Au et où l'isolant de grille est un film de 450 nm d'épaisseur et de type Cytop (verre de chez Asahi) : figure 4.32. Dans le cas du pentacène, c'est une structure top contact qui semble être utilisée.

Le signe de S positif correspond à un transport par trous ; l'évolution de S en fonction de la tension négative de grille semble suivre la loi $S \propto -\log|V_g|$. Pour sa part, la mobilité mesurée par effet de champ est de l'ordre de $10 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ à température ambiante et apparaît comme sensiblement constante jusqu'à 208 K.

En désignant par V_t la tension seuil de la structure (cf. le chapitre 8), la densité de charge induite est donnée par $N_{\text{ind}} = C_i (V_g - V_t)/e$, où C_i est la capacité par unité de surface de l'isolant de grille. Ces charges doivent alors remplir les pièges localisés près du niveau E_F , si bien que le niveau E_F doit être déplacé selon une variation conditionnée par la forme de la distribution de la fonction densité d'états des pièges. En supposant donc que l'on a des lois semblables à celles qui existent dans les semi-conducteurs conventionnels, soit d'une part $\Delta N_i \propto \exp(-\Delta E_F/kT)$: distribution exponentielle des pièges dans le gap, et d'autre part :

$S = \frac{k}{q} \left[\frac{E_F - E_v}{kT} + B \right]$ (équation du § 8.3.3 avec $B = 2$), on peut en déduire une loi de variation pour ΔS de la forme :

$$\Delta S \propto \Delta E_F \propto -\log(\Delta N_i).$$

Cette loi de variation linéaire de ΔS en fonction de $\log(|\Delta N_i|)$ a été vérifiée expérimentalement, ce qui valide selon les auteurs l'hypothèse de la loi de distribution des pièges. Finalement, pour confirmer leur hypothèse que le transport s'effectue dans les bandes comme pour les semi-conducteurs inorganiques, les auteurs ont comparé les courbes $S = f(V_g)$ obtenues expérimentalement pour différentes températures, avec les courbes théoriques tracées selon

l'équation $S(V_g) = \frac{k}{q} \left[\frac{E_F(V_g) - E_v}{kT} + B \right]$, et ce pour différentes valeurs de B : en montrant que

la valeur de B doit alors être comprise entre 1,7 et 3,6 pour que courbes expérimentales et courbes théoriques s'accordent, soit une valeur proche de la valeur théorique $B = 2$ établie pour les semi-conducteurs conventionnels, les auteurs concluent que leur hypothèse est ainsi bien validée... mais cela est en fait valable pour la loi de distribution des pièges, mais ne démontre rien pour la fonction de distribution des états délocalisés (forme de la fonction des états (DOS) pour les bandes permises) !...

Chapitre 5

Propriétés de transport électronique II - Mécanismes d'injection et de transport dans les milieux relativement résistifs

1. Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons essayé de préciser la structure électronique des matériaux organiques, puis la nature des niveaux électroniques excités à la suite de l'insertion d'une charge (indifféremment, par dopage, injection électrique ou par photoexcitation). Nous avons étudié le transport en volume dans les solides organiques, en nous attachant en particulier sur le cas des matériaux dopés, avec notamment l'étude du transport associé aux quasi-particules (polarons notamment).

Toutefois, et ainsi que nous avons déjà eu l'occasion de l'indiquer dans le cas particulier des composants de type diodes organiques électroluminescentes, le dopage des matériaux doit être banni car les centres dopants agissent comme des centres d'extinction de la luminescence. Aussi, les matériaux utilisés dans ces composants (OLEDs, cellules solaires, structure FET) sont plutôt du type isolants, pour lesquels il convient d'étudier du point de vue électrique les deux processus suivants :

- l'injection des électrons à la cathode et des trous à l'anode ;
- leur transport dans la ou les couches organiques non dopées.

Comme nous le verrons, différents mécanismes peuvent être envisagés : en effet, les caractéristiques courant-tension sont souvent étudiées et expliquées en termes d'injection soit par effet de champ (effet Schottky), soit par effet tunnel ; d'autrefois, elles sont interprétées à l'aide d'un modèle dans lequel le courant est conditionné par son écoulement dans le volume du matériau, avec une loi dite du courant limité par la charge d'espace (SCL) ; selon le processus dominant, pour abaisser la tension de seuil de la diode, on doit alors plutôt s'intéresser au métal d'électrode ou à la mobilité des porteurs dans la couche organique.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différents mécanismes possibles d'injection aux interfaces, et étudier le transport électronique tel qu'il est classiquement envisagé dans le volume des matériaux assez isolants : c'est le cas des solides organiques non dopés, qui sont typiquement assez résistifs, puisque leur conductivité est assez faible, typiquement de l'ordre de $10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (le PPP non dopé et bien purifié peut avoir une conductivité aussi faible que $10^{-15} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$).

2. Les mécanismes de base

2.1. Les niveaux d'injection

Pour obtenir des courants électriques significatifs dans les composants (diodes électroluminescentes par exemple), des porteurs de charge doivent être injectés avec une forte concentration sur des niveaux énergétiquement élevés par application d'un champ électrique E_a suffisamment intense.

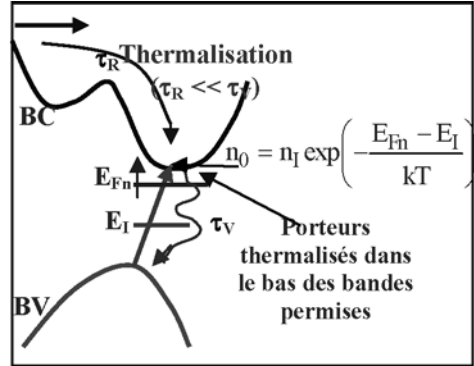
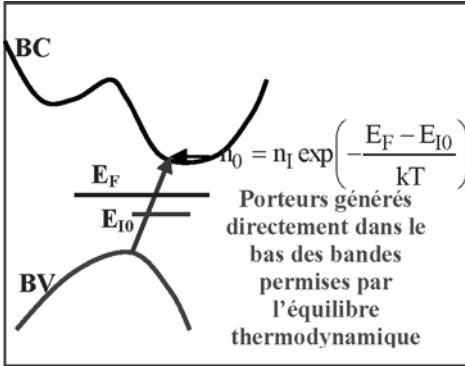


Figure 5.1-a

Equilibre thermodynamique (E_F, n_0).
 Si le champ appliqué E_a reste faible, la concentration des porteurs dans les bandes permises n'est pas modifiée, et il n'y a pas de charge d'espace injectée ($\rho = 0$); la conduction est assurée par les seules charges internes (concentration n_0 et p_0) de l'équilibre thermodynamique : pour les électrons, $J_n = q n_0 \mu_n E_a$. L'intégration de l'équation de Poisson $\Delta V = 0$ donne (avec les conditions aux limites $V(0) = 0, V(d) = V_a$):

$$-\frac{dV}{dx} = E(x) = \text{Constante} = E_a = -V_a/d, \text{ soit :}$$

$$V(x) = (x/d) \cdot V_a \text{ (régime ohmique).}$$

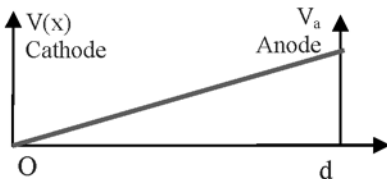


Figure 5.1-b

Hors équilibre thermodynamique (E_{Fn}, n).
 La concentration des porteurs dans les bandes est modifiée par E_a (champ électrique moyen appliqué défini par $E_a = -V_a/d$, où V_a est le potentiel appliqué à l'isolant/semi-conducteur). Il apparaît une charge d'espace, liée à l'injection de porteurs (et à la forte résistivité du matériau) : $\rho \neq 0$.
 E_a est suffisamment élevé pour introduire (par émission, injection) à partir des électrodes une concentration de porteurs qui détruit l'équilibre thermodynamique initial. J n'est plus ohmique (plus gouverné par les propriétés intrinsèques du matériau).

- Le courant J est :
- soit limité par les propriétés d'écoulement en volume des charges introduites dans le matériau : courant J_{EV} ;
 - soit limité par le courant (J_C) produit au niveau des électrodes.
- $$J = J_{EV} \text{ si } J_{EV} < J_C ; J = J_C \text{ si } J_C < J_{EV}.$$

L'équilibre thermodynamique initial (figure 5.1-a) est rompu, et il donne après thermalisation des porteurs dans les extrema des bandes (bande de conduction pour les électrons) un régime de pseudo-équilibre (figure 5.1-b pour les électrons) : le niveau de

Fermi E_F donne alors naissance aux pseudo-niveaux de Fermi E_{Fn} et E_{Fp} pour les électrons et les trous [mol1 09], et les concentrations de charge sont considérablement accrues.

2.2. Les trois mécanismes de base

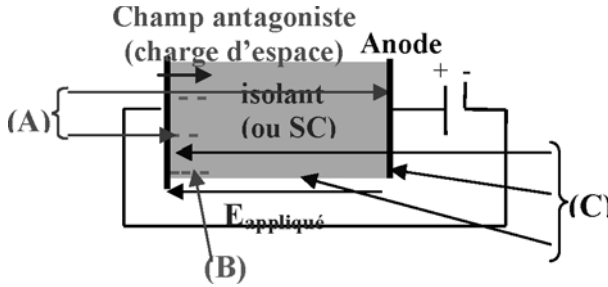


Figure 5.2. Les trois mécanismes de base A, B, C (voir le texte).

Classiquement, on peut considérer que, hors équilibre, trois types de courant peuvent apparaître (figure 5.2) :

(A) : un courant de porteurs au niveau des électrodes qui peut être produit :

- soit par émission thermoélectronique,
- soit par émission par effet de champ (effet Schottky),
- soit par émission par effet tunnel ;

(B) : un courant associé à l'injection d'un seul type de porteurs à une électrode, avec apparition d'une charge d'espace au voisinage de cette électrode d'injection ; un courant limité par cette charge d'espace et noté J_{SCL} peut apparaître ; en présence de niveaux pièges dans le volume de l'isolant, cette loi doit être modifiée, pour notamment tenir compte de la diminution de la mobilité moyenne des porteurs ;

(C) : un courant contrôlé par le volume de l'isolant si une double injection a lieu (à chaque électrode) : le courant est limité à la fois par la charge d'espace (ou les courants d'électrodes si ce sont elles qui limitent l'injection) et par les intenses phénomènes de recombinaison.

Nous allons décrire successivement les différentes formes de courant.

3. Les différentes formes de courant produites par les électrodes (processus A de la figure 5-2 : courants d'émission)

Typiquement, ces courants apparaissent lorsque le contact électrodes métalliques – matériau isolant est rectifiant (ce qui se produit lorsque $W_M > W_{SI}$, en appelant respectivement W_M et W_{SI} les travaux de sortie des électrodes (métal) et de l'isolant I, qui peut être aussi un semi-conducteur SC). Trois types de courant peuvent alors apparaître selon la valeur du champ électrique appliqué E_a (de façon plus détaillée, on peut aussi consulter le chapitre 3 de [mol2 09]).

3.1. Contact rectifiant (bloquant de $M \rightarrow I$)

Il correspond à la condition $W_M > W_{SI}$ (figure 5.3-a) ; dans ces conditions, à la mise en contact (figure 5.3-b), des électrons se déversent de l'isolant I dans le métal, et côté I il apparaît une charge d'espace positive sur une largeur L assez grande (car la densité électronique est relativement faible dans I) : zone de déplétion.

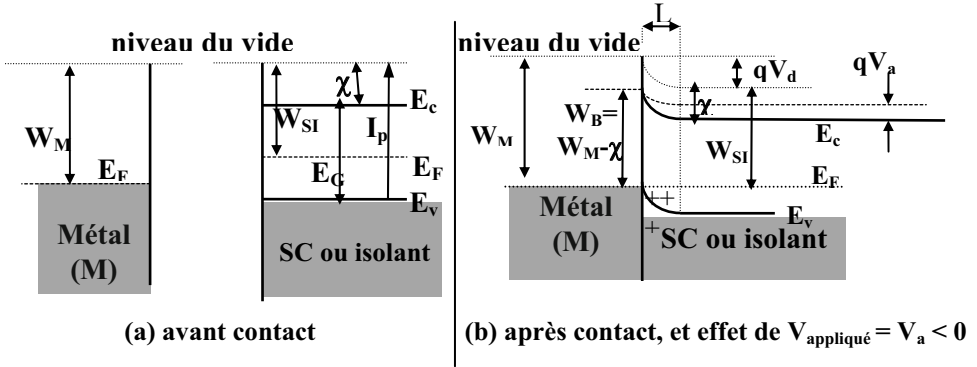


Figure 5.3. Contact métal – isolant avec $W_M > W_{SI}$.

V_a	Barrière côté M	Barrière côté I ou SC	Résultat pour le passage d'e ⁻
0	W_B	$qV_d = W_M - W_{SI}$	
< 0 côté SC (polar directe)	W_B	$qV_d - qV_a$	I ou SC → M facilité M → I ou SC toujours difficile
> 0 côté SC (polar inverse)	W_B	$qV_d + qV_a$	I ou SC → M difficile M → I ou SC toujours difficile

Le tableau ci-dessus résume les caractéristiques d'un tel contact avec $W_M > W_{SI}$. En définitive et du point de vue de l'injection d'électrons (de $M \rightarrow I$), un tel contact est bloquant.

Avec ce type de contact, on ne peut avoir qu'une émission de type thermoélectronique à partir du métal. Si un champ E_a est en plus appliqué, l'abaissement de la barrière de potentiel produit un courant qui tend à être saturé et qui prend la forme : $J_{0SCH} = A \cdot T^2 \exp(-[W_B - \Delta W]/kT)$: émission par effet de champ) ; avec E_a très élevé, un effet tunnel (barrière étroite générée) peut permettre une émission thermoélectronique à travers ce contact bloquant (équation de Fowler-Nordheim). Nous décrivons ces mécanismes dans les paragraphes qui suivent.

3.2. L'émission thermoélectronique ($T \neq 0$; $E_a = 0$)

La loi d'émission est la loi de Dushman-Richardson (déduite de la loi de distribution des vitesses des électrons du métal selon Maxwell-Boltzmann : cf. chapitre 1 de [mol1 09] et chapitre §3.8.2 de [mol2 09]), qui est telle que dans le processus thermoélectronique représenté sur la figure 5.4, la densité du courant émis (courant de

saturation) est donnée par : $J_{0ST} = A^*T^2 \exp(-W_B/kT)$, avec $W_B = W_M - \chi$ où, W_M est le travail de sortie du métal, χ est l'affinité électronique de l'isolant/SC, A^* est la constante de Richardson modifiée : $A^* = (4\pi q m^* k^2)/h^3$.

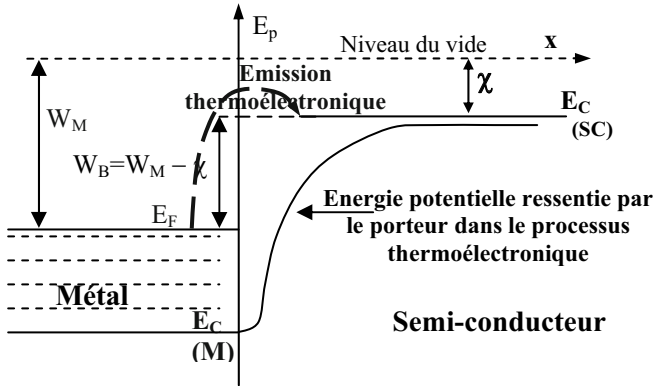


Figure 5.4. Processus d'émission par effet thermoélectronique.

3.3. L'émission par effet de champ (émission Schottky) : E_a « moyennement intense »

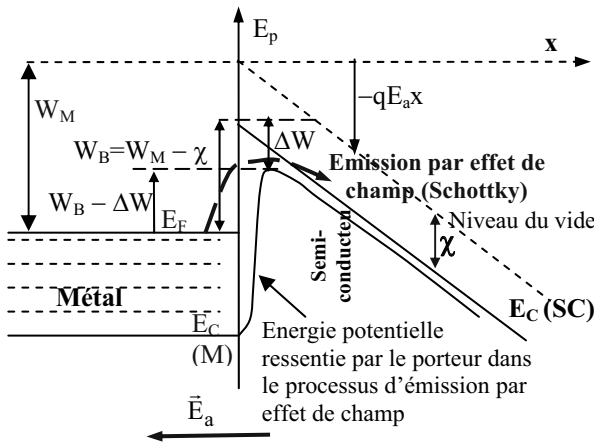


Figure 5.5. Processus de l'émission par effet de champ (émission Schottky).

Le champ électrique E_a abaisse la barrière de potentiel d'une quantité $\Delta W = q(qE_a/4\pi\epsilon)^{1/2}$.

Dans le processus d'émission par effet de champ, la loi précédente qui donnait le courant de saturation devient avec la nouvelle barrière (figure 5.5 et §3.8.3 de [mol2 09]) : $J_{0SCH} = A^*T^2 \exp(-[W_B - \Delta W]/kT)$.

Pour $T =$ constante, $\log J_{0SCH} = f(\sqrt{E_a})$ est théoriquement linéaire ; en fait, pour E_a petit, J mesuré s'éloigne souvent de la droite de Schottky en raison de l'apparition d'une charge d'espace au voisinage de la surface émissive (voir au besoin figure 5.21).

3.4. Émission par effet tunnel ; équation de Fowler-Nordheim

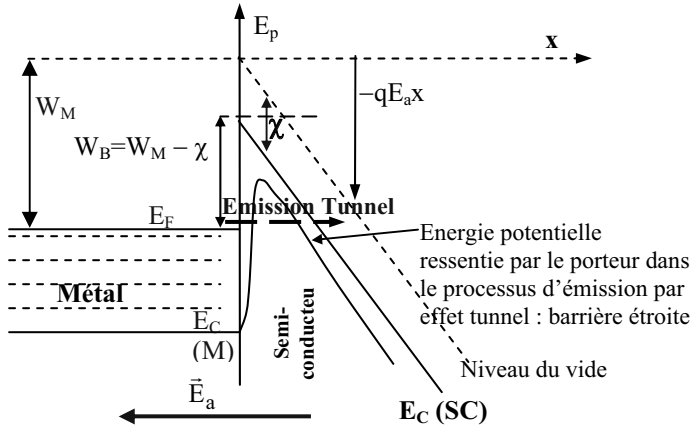


Figure 5.6. Processus d'émission par effet tunnel.

Avec E_a très intense, les courbes d'énergie potentielle deviennent très obliques et la barrière de potentiel vue par les électrons devient très étroite : elle peut être franchie selon le processus qui correspond à un effet tunnel (figure 5.6 et §3.8.4 de [mol2 09]).

La densité du courant d'émission est donnée par l'équation de Fowler-Nordheim :

$$J_{0FN} = \frac{q^3 E_a^2}{8\pi\hbar W_B} \exp \left[-\frac{4}{3} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{W_B^{3/2}}{qE_a} \right].$$

Le tracé $\log(J_{0FN}/E_a^2) = f(1/E_a)$ est alors linéaire, la pente conduisant à la valeur de W_B .

4. Courants limités par la charge d'espace (processus B de la figure 5.2 : simple injection)

4.1. Forme simpliste dans le cas de l'isolant parfait

Le cas le plus simple de calcul de courant dans un isolant est celui relatif à un isolant parfait, c'est-à-dire sans pièges électriques et présentant une concentration négligeable de charges générées par l'équilibre thermique : tous les électrons injectés dans l'isolant suite à une polarisation sont libres, dans la bande de conduction, et contribuent à la formation d'une charge d'espace puisque ces porteurs ont du mal à s'écouler à travers l'isolant [lam 70].

La densité de courant peut s'écrire sous les 2 formes suivantes : $J = \rho v$ ou $J = Q/t$, où ρ est la concentration moyenne de charges (électrons) libres injectées, v la vitesse de dérive des charges, Q la quantité totale de charges injectées par unité de surface entre la cathode et l'anode, et $t = d/v$ est le temps de transit des charges entre cathode et anode distantes de d .

En ne faisant intervenir dans la densité de courant que le courant de dérive, on suppose que le courant de diffusion est négligeable : en fait ce courant ne peut être nul qu'au voisinage immédiat des électrodes, et le négliger revient ici à négliger l'effet des contacts, ce que l'on fera.

Au point de vue électrostatique, la charge Q_0 par unité de surface portée par une électrode d'un condensateur plan polarisé sous la tension V et renfermant un diélectrique de permittivité ϵ et d'épaisseur d est telle que $Q_0 = C_0V = \epsilon V/d$ (puisque $C_0 = \epsilon/d$).

Ainsi, au point de vue électrique, on peut considérer que le courant électrique injecté sous une tension V dans le diélectrique ne peut venir que du réservoir de charges porté par le contact, et que la charge Q injectée est encore proportionnelle à V : $Q = CV$; si la charge est uniformément répartie entre anode et cathode, elle se trouve à une distance moyenne $d/2$ de l'anode, et la capacité vaut $C = \epsilon 2/d = 2 C_0$. En réalité, vu le caractère très résistif de l'isolant, la charge (électrons) injectée reste localisée au voisinage de la cathode et $C \approx \epsilon/d = C_0$. De façon générale on doit en fait considérer que C est compris entre C_0 et $2C_0$, soit : $C_0 < C < 2C_0$, avec en fait C plutôt voisin de C_0 . Il en résulte que :

$$Q \approx C_0V = (\epsilon/d)V$$

d'où l'on déduit avec $J = Q/t$ et $t = d/v$:

$$J = Qv/d \approx C_0Vv/d = \epsilon vV/d^2.$$

Par ailleurs, en utilisant la relation habituelle (qui suppose que le champ ne soit pas trop intense) $v = \mu E = \mu(V/d)$, on obtient :

$$J \approx \epsilon vV/d^2 = \epsilon \mu V^2/d^3.$$

L'égalité serait parfaite si la charge d'espace restait localisée juste à la cathode (mais pour le coup on n'aurait plus du tout de courant injecté !), et on aurait un facteur 2 si la charge était uniformément répartie entre cathode et anode ; le milieu étant bien résistif, on peut penser que la charge est plutôt répartie au voisinage de la cathode, si bien que le facteur à introduire doit être bien plus proche de 1 que de 2 ; on va voir au paragraphe 4.3 que la résolution analytique du problème conduit à un facteur 9/8.

La forme de loi pour J en V^2/d^3 correspond à ce que l'on appelle la loi de Child pour les solides, par analogie avec la loi de Child pour la diode dans le vide. Au paragraphe 4.3, on verra qu'on l'appelle surtout loi de Mott et Gurney.

4.2. Courant limité par la charge d'espace pour un contact ohmique (cas de l'injection d'électrons)

Le courant limité par la charge d'espace se produit lorsque le contact considéré est ohmique, c'est-à-dire que l'électrode se comporte comme une réserve infinie de charge, si bien que le courant n'est plus conditionné que par le volume du matériau : ce dernier étant plutôt isolant, il se forme au voisinage de l'interface électrode-matériau une charge d'espace qui tend à s'opposer à l'écoulement du courant dans le matériau ; pour un champ appliqué E_a suffisamment intense, la charge d'espace est refoulée juste à l'interface et il peut alors s'établir un courant de saturation. Nous allons préciser ces différentes étapes.

4.2.1. Définition

Le contact M – I (Métal – Isolant) est ohmique lorsque sa résistance (son impédance) est petite et négligeable devant celle du volume de I ou SC. Il en résulte que la densité des porteurs libres au voisinage du contact doit être beaucoup plus grande que celle du volume du matériau (générée thermiquement en volume) : le contact ohmique agit ainsi

comme un réservoir de charges, et la conduction électronique est contrôlée par l'impédance (et les phénomènes de recombinaison éventuels) du volume du matériau I (ou SC) et est donc limitée par ce volume.

4.2.2. Remarque

La terminologie ohmique est malheureuse car la concentration des porteurs dépasse très rapidement (en champ élevé) la concentration n_0 générée intrinsèquement dans le matériau (et qui donne la loi ohmique) ; on obtient rapidement à champ croissant une concentration n excédentaire à n_0 , produite par l'injection hors équilibre : la loi $I(V)$ devient non linéaire et donc non ohmique [kao 81].

4.2.3. Réalisation et schématisation (contact ohmique obtenu lorsque $W_M < W_{SI}$)

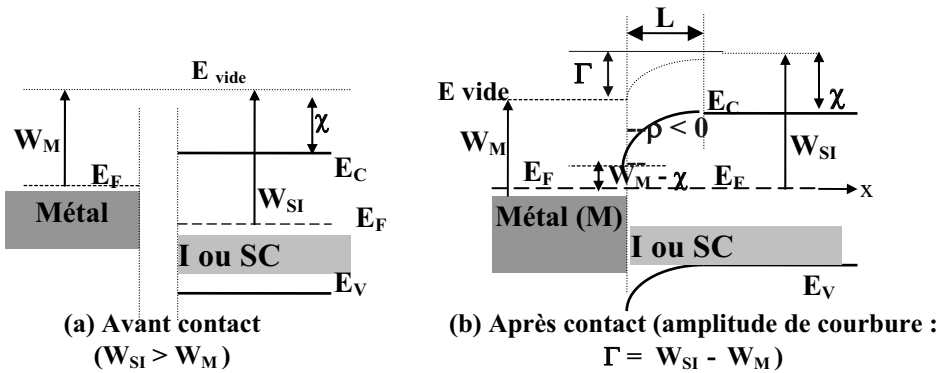


Figure 5.7. Contact métal-isolant, avec $W_M < W_{SI}$.

Après mise en contact (figure 5.7), l'équilibrage des niveaux de Fermi E_F génère une charge d'espace ρ négative côté isolant (I ou SC), qui s'étend sur la zone d'accumulation étroite qui devient donc peu résistive (zone étroite car la densité des états N_c pour accueillir les porteurs est généralement grande : $N_c \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Il se produit alors une courbure des bandes avec abaissement de la barrière de $M \rightarrow I$, qui devient égale à $W_M - \chi$: si $(W_M - \chi) \approx 0$ ou négatif, le contact est ohmique.

Avec l'application de E_a (dirigé de l'isolant I vers le métal M, avec donc $V_a > 0$ sur I : figure 5.8), c'est tout le volume de I très résistif, qui subit la chute de potentiel (chute qui croît avec V_a) ; sous l'effet combiné et antagoniste de $E_{interne}$ (produit par ρ et dirigé de $M \rightarrow I$) et de E_a , la bande de conduction de I (repérée par E_C sur la figure 5.8) passe par un maximum en $x = L_C$; en ce point x , dV/dx est nul, tout comme $E(x) = E_{résultant}$ (V étant le potentiel résultant) : les deux effets des deux champs (internes et externes) se compensent donc exactement en $x = L_C$; ce point est appelé « la cathode virtuelle ». Lorsque E_a croît ($V_1 \rightarrow V_2$ avec $V_2 \gg V_1$), $L_C \rightarrow L'_C$ avec $L'_C < L_C$: la cathode virtuelle se déplace vers O et la charge d'espace s'y retrouve refoulée ; un courant peut plus facilement s'écouler dans I : c'est le courant de saturation limité par la charge d'espace J_{SCL} .

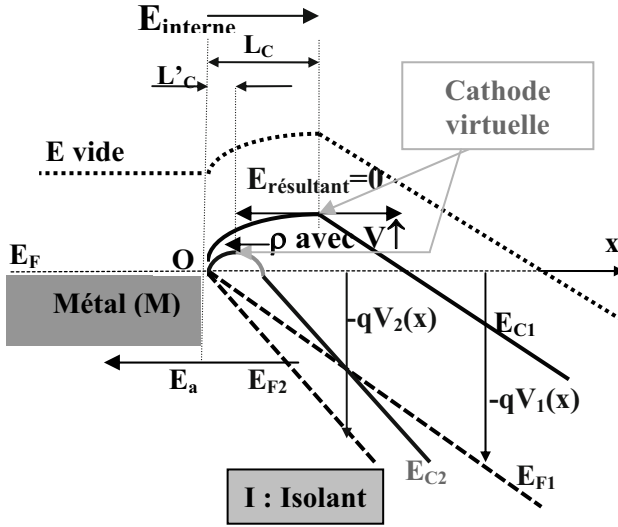


Figure 5.8. Effet du champ appliqué E_a (polarisation $V_a > 0$ sur l'isolant, avec $V_a = V_1$ ou V_2 tels que $V_2 > V_1$).

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 [Space Charge Limited Current])

4.3.1. Les hypothèses (injection seule d'électrons à la cathode)

1. Le modèle de bande est applicable pour traiter l'injection des porteurs et le courant n'est pas limité par l'électrode (contact ohmique parfait par exemple). Des discussions pénibles ont eu lieu pour contester dans le cas des solides organiques l'utilisation du modèle des bandes (nécessaire par exemple à la description du contact ohmique) : un tel modèle (voir figure 3.23 pour les polymères), proche de celui des semi-conducteurs amorphes existe pour le solide organique [pfu 86], [mol 96] & [mol 98] ; en fait, même dans les semi-conducteurs inorganiques, la représentation des bandes par un continuum n'est qu'une approximation ; ce qui compte avant tout c'est l'existence de niveaux d'énergie dans l'isolant pour accueillir à l'interface les porteurs injectés, que les niveaux soient localisés ou non !... l'effet sur la mobilité résultante est bien pris en compte puisqu'elle intervient dans l'expression finale de la densité de courant.
2. La mobilité des porteurs est indépendante du champ électrique $E(x)$ et la permittivité diélectrique ϵ n'est pas modifiée par l'injection de charges ! Les effets Poole-Frenkel ou l'ionisation par impact ne sont pas considérés.
3. L'intensité du champ électrique est suffisamment élevée pour négliger les composantes du courant dues :
 - aux porteurs générés thermiquement de densité n_0 : le courant ohmique lié à ces porteurs est négligeable en régime de forte injection puisqu'alors $n \gg n_0$;
 - à la diffusion : cela revient à considérer que la tension V appliquée est beaucoup plus élevée que le potentiel thermique kT/q : le terme du courant de dérive (de

conduction) est prépondérant devant le terme de diffusion :

$$J = \sigma E + q D_n \text{grad } n = q n(x) \mu_n E(x) + q (kT/q) \mu_n (dn/dx) \\ = \mu_n \rho_1(x) E(x) + \mu_n (kT/q) (d\rho_1(x)/dx) \approx \mu_n \rho_1(x) E(x) ;$$

Remarque : avec la forme trouvée a posteriori pour $\rho_1(x) \approx x^{-m}$ (et $m \approx 1$: cf. §4.2.2 suivant), on a :

$$\frac{J_{\text{diff}}}{J_{\text{dérive}}} \approx \frac{kT}{exE(x)} = \frac{kT}{eV(x)} : \text{ à } T_{\text{ambiante}} \text{ on a } kT = 0,025 \text{ eV} ; \text{ avec } V(x) \gg 0,025 \text{ V}$$

l'approximation se trouve justifiée.

4. Le traitement est unidimensionnel, le plan en $x = 0$ étant celui de la cathode injectrice d'électrons, le plan en $x = d$ étant celui de l'anode collectrice. Le champ appliqué E_a est suffisamment intense pour que le champ résultant à la cathode soit nul (cathodes réelle et virtuelle confondues) :

$E(x = 0) = -(dV/dx)_{x=0} = 0$: le courant correspondant à cette condition est le courant de saturation J_s (approximation de Mott) qui est ainsi le courant maximum qui peut s'écouler à travers l'isolant.

4.3.2. Expression de Mott-Gurney (1940)

- Remarque préalable : en régime stationnaire, $\text{div } \vec{J} = 0$, soit $J = \text{Cte}$ (par rapport à x) bien que $J = q n(x) \mu E(x)$: pour avoir J_s , il suffira d'introduire la condition $E(x = 0) = 0$.

- Forme de $E(x)$: l'équation de Poisson donne $\frac{dE(x)}{dx} = \frac{\rho(x)}{\epsilon} = \frac{qn(x)}{\epsilon} = \frac{J}{\epsilon \mu E(x)}$.

Par intégration de $2E(x) \frac{dE(x)}{dx} = \frac{d[E(x)]^2}{dx} = \frac{2J}{\epsilon \mu}$, et en utilisant la condition aux limites ($E(0) = 0$ pour $J = J_s$) on a :

$$E(x) = - \left[\frac{2}{\epsilon \mu} J_s x \right]^{1/2} \quad (1)$$

(on choisit le signe négatif car $V_a > 0$ et le champ moyen que l'on notera encore E_a est défini de façon telle que $\int_0^d -dV = -V_a = \int_0^d E(x) dx = E_a d$, soit $E_a = -\frac{V_a}{d}$: expression du

champ (dit ohmique) identique à celle du champ appliqué à un matériau qui suit la loi d'Ohm avec une concentration des porteurs alors indépendante de x : cf. figure 5.1-a).

- Expression de J_s : on a :

$$\int_0^d -dV = -V_a = \int_0^d E(x) dx = - \left(\frac{2J_s}{\epsilon \mu} \right)^{1/2} \int_0^d x^{1/2} dx = - \left(\frac{2J_s}{\epsilon \mu} \right)^{1/2} \frac{2}{3} d^{3/2},$$

soit :

$$J_s = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V_a^2}{d^3} = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{E_a^2}{d} \tag{2}$$

4.3.3. Représentation graphique (figure 5.9)

En reportant (2) dans (1) on a :

$$E(x) = -\frac{3}{2} \frac{V_a}{d} \left(\frac{x}{d}\right) = \frac{3}{2} E_a \left(\frac{x}{d}\right)^{1/2}, \text{ et aussi : } E(d) = \frac{3}{2} E_a.$$

Par ailleurs, $V(x) = -\int_0^x E(x) dx = -E_a d \left(\frac{x}{d}\right)^{3/2}$, soit $V(x) = V_a \left(\frac{x}{d}\right)^{3/2}$. L'énergie potentielle $W(x)$ d'un électron peut être directement déduite de $V(x)$ puisque $W(x) = -q V(x)$ [encart figure 5.9-b].

Pour sa part, la densité de charge ρ a la forme : $\rho(x) = \epsilon \frac{dE}{dx} = \frac{3\epsilon E_a}{4d} \left(\frac{x}{d}\right)^{-1/2}$.

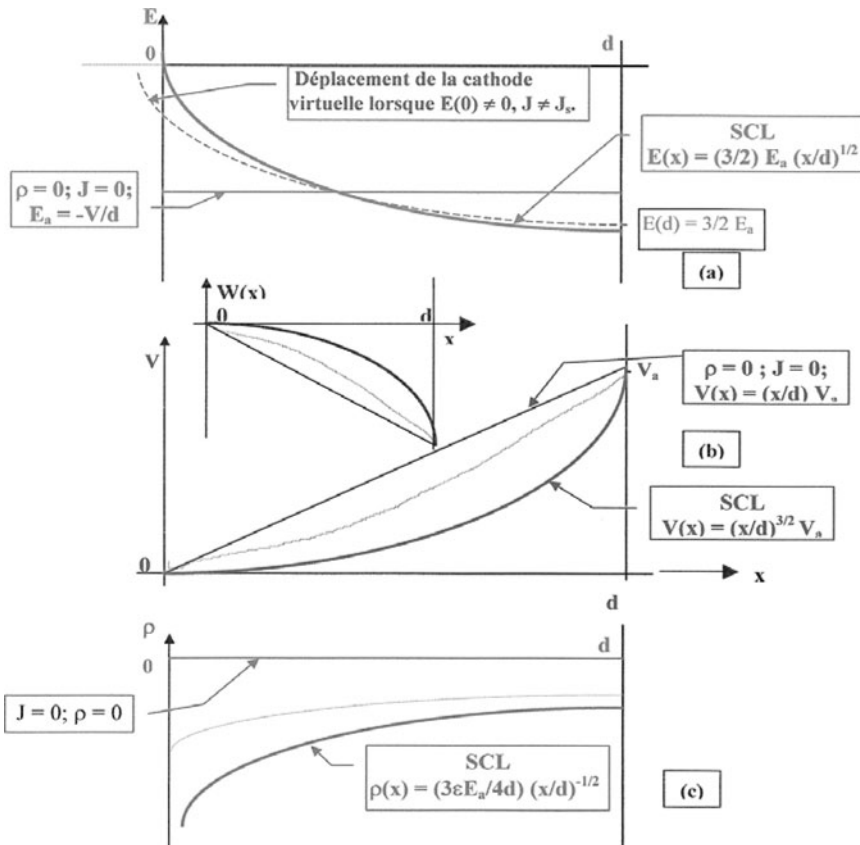


Figure 5.9. Représentation (a) de $E(x)$, (b) de $V(x)$, $W(x)$ et (c) de $\rho(x)$. On remarquera que l'on vérifie bien : $J = \sigma E = \mu \rho(x) E(x) = \text{constante}$; si $\rho(x)$ est petit, $E(x)$ est grand et réciproquement.

Remarque 1 : On remarquera que le tracé expérimental de la loi J_{SCL} peut conduire à la détermination de la mobilité électronique μ .

Remarque 2 : Fréquence limite jusqu'à laquelle la caractéristique statique $J_s = f(V_a)$ peut s'appliquer :

pour que la relation (2) obtenue en régime stationnaire ($\text{div } \vec{J} = 0$) puisse continuer à s'appliquer en régime dynamique, il faut que le temps de transit t_s d'un électron sur l'épaisseur d , soit inférieur à la période T du signal électrique appliqué, soit $t_s < T = 1/\nu$, ce qui fixe la fréquence critique ν_c que la fréquence du champ appliqué ne doit pas dépasser ($t_s = 1/\nu_c$).

Avec $dt = \frac{dx}{v_n}$ où $v_n = -\mu_n E$, on a $t_s = \int dt = \int_0^d \frac{dx}{\mu_n E(x)}$; comme selon (1)

$$E(x) = - \left[\frac{2}{\varepsilon \mu} J_s x \right]^{1/2}, \text{ on obtient : } t_s = \left[\frac{\varepsilon}{2\mu J_s} \right]^{1/2} \int_0^d x^{-1/2} dx = \left[\frac{2\varepsilon}{\mu J_s} \right]^{1/2} d^{1/2} ;$$

compte tenu de (2), on a $t_s = \frac{4}{3} \frac{d^2}{\mu V_a}$ et la relation $t_s < \frac{1}{\nu}$ donne :

$$\nu < \nu_c = \frac{1}{t_s} = \frac{3}{4} \frac{\mu V_a}{d^2} \quad (3)$$

Numériquement, pour $V_a = 5$ V et $d = 1 \mu\text{m}$, on obtient $\nu_c \approx 60$ GHz.

4.4. Transitions entre différents régimes

4.4.1. Transition aux très basses tensions

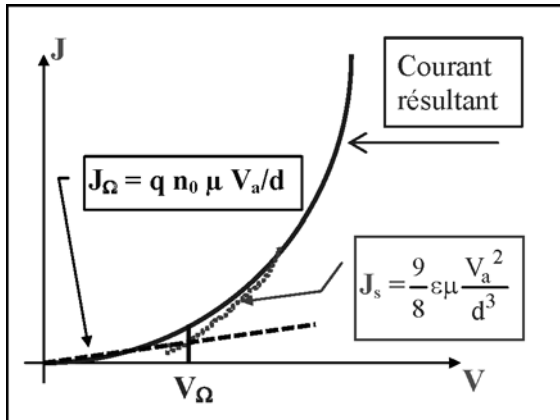


Figure 5.10. Tension de transition entre le régime de l'équilibre thermodynamique et celui de la loi SCL.

En fait, les caractéristiques $J(V)$ présentent généralement vers les basses tensions une tension de transition V_Ω entre le régime de conduction intrinsèque et le régime SCL (figure 5.10) : en effet, pour des tensions suffisamment faibles, la concentration n des

porteurs injectés reste bien inférieure à la concentration n_0 des porteurs intrinsèques (générés par l'équilibre thermodynamique) et la conductivité suit la loi d'Ohm classique : $J_\Omega = q n_0 \mu V_a/d = q n_0 \mu E_a$.

La tension seuil V_Ω à partir de laquelle la densité de courant J commence à s'éloigner de la loi ohmique et commence à suivre la loi quadratique (SCL) est telle que $(J_\Omega)_{V=V_\Omega} = (J_s)_{V=V_\Omega}$, ce qui donne :

$$V_\Omega = \frac{8}{9} \frac{q n_0 d^2}{\epsilon} \tag{3'}$$

Cette tension seuil peut servir à estimer n_0 .

4.4.2. Transitions entre les différents régimes vers les plus hautes tensions ($V > V_\Omega$)

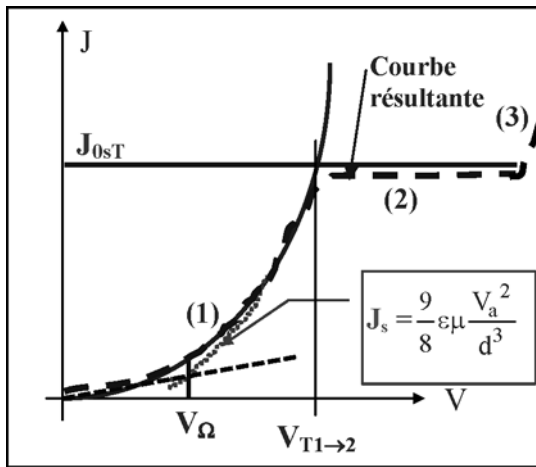


Figure 5. 11. Transitions possibles entre les différents régimes à tension croissante.

4.4.2.1. Contact (bloquant) avec un isolant

Le courant à l'électrode suit d'abord (faible tension) avec une densité J_{0sT} la loi d'émission thermoélectronique ; cependant, en volume, le courant injecté peut créer une charge d'espace (isolant bien résistif) avec un courant qui tend vers $J_{SCL} = J_s$;

1. si $J_{SCL} < J_{0sT}$, c'est la loi SCL qui limite et qui représente donc le courant à travers la structure (zone 1 de la figure 5.11) ;
2. si $J_{SCL} > J_{0sT}$ (en $V_a = V_{T1 \rightarrow 2}$) : c'est la loi d'émission thermoélectronique (Richardson) qui conditionne le courant à travers la structure (zone 2 de la figure 5.11) ;
3. lorsque E_a devient très grand, J_{0sT} laisse place à l'émission par effet de champ puis à l'émission tunnel (zone 3 de la figure 5.11) ; si J_{0T} représente ces densités de courant émises aux électrodes, selon que $J_{SCL} < J_{0T}$ ou $J_{SCL} > J_{0T}$ le courant à travers la structure suivra la loi SCL ou celles qui gouvernent l'électrode (J_{0T}).

4.4.2.2. Contact non parfaitement ohmique

Si le contact est ohmique, l'électrode se comportant comme une réserve infinie de charge, et en principe $J = J_{SCL}$ (peu de pièges : zone 1 de la figure 5.11) (ou $J = J_{TFL}$ si nombreux pièges comme on le verra par la suite).

Cependant, en champ très élevé, ces lois en puissance de E (E^2 pour SCL, E^m pour TFL) peuvent conduire à des courants volumiques intenses J_{SCL} ou J_{TFL} supérieurs aux courants d'injection $J_{Electrodes}$ générés au niveau des contacts qui, en fait, ne sont jamais parfaitement ohmiques (réserve de charge jamais infinie).

Aussi, en champ extrêmement intense, $J_{SCL} > J_{Electrodes}$ est possible : à travers la structure, une transition de la loi SCL (ou TFL) vers une loi gouvernée par l'électrode peut apparaître (par exemple loi d'émission par effet tunnel).

4.5. Cas des isolants avec pièges : caractéristiques des niveaux pièges

4.5.1. Origine et distribution des pièges dans les solides organiques

Comme les solides organiques sont loin d'être parfaits, des pièges créés par différents types d'imperfection (impuretés, dislocations...) sont toujours présents dans le matériau et interagissent avec les porteurs injectés : ils contrôlent en volume le courant de porteurs et déterminent les formes des caractéristiques $J(V)$.

Deux types de distribution énergétique de pièges sont généralement considérés :

- une distribution correspondant à des niveaux discrets de pièges (généralement liés à des imperfections de type impuretés chimiques) ;
- une distribution continue de pièges (généralement liés à des imperfections de type défauts de structure) de forme gaussienne ou exponentielle avec un maximum de densité en bord de bande.

Ces pièges, neutres quand ils sont vides et chargés lorsqu'ils sont pleins, sont considérés à faible rayon d'action et peuvent être modélisés spatialement par une loi exponentielle ; le champ électrique E_a modifie peu (de $\Delta E_T \approx \text{meV}$) la barrière de potentiel U (figure 5.12-a), et le piégeage-dépiégeage suit la loi de Randall et Wilkins : $p_d = \nu_0 \exp(-U/kT)$.

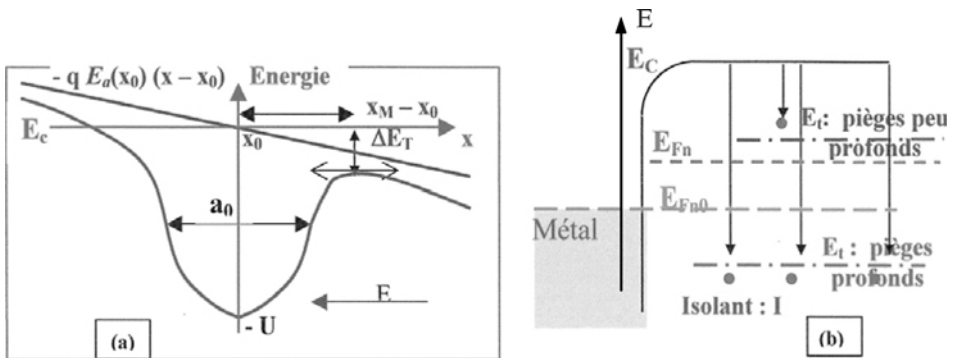


Figure 5.12. (a) Modélisation spatiale d'un piège neutre et (b) niveaux d'injection d'électrons dans un isolant avec pièges à électrons peu profonds et profonds.

Par ailleurs, deux profondeurs de pièges doivent être considérées du point de vue thermodynamique (figure 5.12-b pour les pièges à électrons) : soit E_{Fn} (et E_{Fp}) les pseudo-niveaux de Fermi des électrons (et des trous), et désignons par g_n (et g_p) le facteur de dégénérescence d'occupation des pièges par les électrons (ou les trous) ; la probabilité de capture d'un électron par un piège de niveau d'énergie E_t est alors donnée par : $f_n(E_t) = 1/[1 + g_n^{-1} \exp\{(E_t - E_{Fn})/kT\}]$.

À partir de la probabilité d'occupation des pièges par les porteurs, on peut alors distinguer deux types de profondeurs de pièges :

- les pièges peu profonds, qui correspondent à des niveaux $E_t (\equiv U)$ situés bien au-dessus de E_{Fn0} pour les électrons (où E_{Fn0} est le pseudo-niveau de Fermi correspondant à une faible tension appliquée : c'est un état proche de l'équilibre thermodynamique si bien que $E_{Fn0} \approx E_F$) ;

Dans le régime proche de l'équilibre, la plupart des pièges peu profonds sont vides. Hors équilibre (forte injection telle que $E_{Fn} \rightarrow E_t$), certains de ces pièges peu profonds se remplissent ;

- les pièges dits profonds, qui sont tels que leurs niveaux E_t soient situés au-dessous de E_{Fn0} pour les électrons : à l'équilibre thermodynamique, les pièges profonds sont, pour la plupart, remplis avec des porteurs piégés. En régime de forte injection ($E_t < E_{Fn0} < E_{Fn}$) pratiquement tous les pièges profonds sont pleins.

4.5.2. Ordres de grandeur des densités de pièges

- Typiquement, la densité de pièges N_t dans un solide est de l'ordre de $N_t \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

- Si l'on considère un réseau cfc qui contient en moyenne 4 atomes par maille, et si l'on prend comme paramètre de maille $a = 4 \text{ \AA}$, la densité atomique est de l'ordre de $4/(4 \cdot 10^{-8})^3 \approx 6 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$:

le rapport $\frac{\text{densité de défauts}}{\text{densité atomique}} \approx 0.2 \cdot 10^{-4}$, soit moins de 1 défaut pour 10 000 atomes.

4.5.3. Statistique de piégeage-dépiégeage pour des pièges correspondant au niveau discret E_t

La densité volumique n_t d'électrons piégés (ou de pièges occupés) peut être donnée par $n_t = N_t f_n(E_t)$, où $f_n(E_t)$ représente donc la probabilité de capture d'un électron par un piège de niveau d'énergie E_t (avec $E_t \equiv U$: profondeur du piège : cf. figures 5.12-a et b).

On peut également considérer que si c représente le coefficient de capture d'un piège, et si n désigne la densité de porteurs mobiles (avec $n = N_C \exp[-(E_C - E_{Fn})/kT]$), le nombre de porteurs capturés par unité de temps par un piège non préalablement occupé est égal à cn ; comme $(N_t - n_t)$ est égal à la densité volumique de pièges non occupés, le nombre de porteurs piégés par unité de temps et par unité de volume est donc $cn(N_t - n_t)$: cette grandeur représente donc le taux de piégeage résultant.

Inversement, un piège occupé libère par dépiégeage p_d électrons par unité de temps (avec p_d donné par $p_d = v_0 \exp(-U/kT)$) ; comme n_t représente le nombre de pièges occupés par unité de volume, le nombre d'électrons dépiégés par unité de temps et de volume est donc $p_d n_t$: c'est aussi le taux de dépiégeage.

À l'équilibre, taux de piégeage et de dépiégeage se compensent et on doit donc avoir : $p_d n_t = c n (N_t - n_t)$, soit :

$$n_t = \frac{N_t}{1 + p_d / c n} ; \quad (4)$$

$p_d / c n$ représente le rapport de la probabilité de dépiégeage à partir d'un piège occupé sur la probabilité de piégeage par un piège vide.

Différents cas sont envisageables :

• $n_t \ll N_t$ (faible taux de piégeage) : on a $\frac{n_t}{N_t} = \frac{1}{1 + p_d / c n} \ll 1$, soit $p_d / c n \gg 1$, ce qui

conduit à : $\frac{n_t}{N_t} \approx \frac{1}{p_d / c n}$, soit $\frac{n}{n_t} = \frac{p_d}{c N_t} = \frac{v_0}{c N_t} \exp(-E_t / kT)$.

A.N. Avec $E_t = 0,25$ eV, $N_t \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $c = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $v_0 = 10^{10} \text{ s}^{-1}$, on obtient pour $T = 80$ K : $\frac{n}{n_t} \approx 10^{-14}$, et pour $T = 300$ K : $\frac{n}{n_t} \approx 10^{-4}$; dans les deux cas, il y a donc une

très forte proportion d'électrons piégés par rapport à celle des électrons libres (mobiles), et ce malgré le faible taux de piégeage ;

• $n_t \approx N_t$ (taux de piégeage très élevé) : cela est obtenu lorsque $p_d \rightarrow 0$ (très faible probabilité de dépiégeage), c'est-à-dire lorsque $E_t \equiv U \gg kT$: cas des pièges très profonds, ou à la limite, cas des très basses températures.

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

4.6.1. Cas des basses tensions, telles que $n_0 \gg n$

La densité n_0 des porteurs générés thermiquement étant bien supérieure à n (faible densité des porteurs injectés aux basses tensions), le courant ohmique l'emporte (sur le courant émis ou injecté). En présence de pièges de densité N_t , on a : $n_0 = n_{of} + n_{ot}$ avec :

• $n_{of} = N_c \exp(-[E_c - E_{Fn0}]/kT)$: densité de charges libres (non piégées) de mobilité μ_{of} (avec un pseudo-niveau de Fermi dans ce régime des basses tension $E_{Fn0} \approx E_F$: niveau de Fermi de l'équilibre thermodynamique) ;

• $n_{ot} = N_t f_{n0}(E_t) = \frac{N_t}{1 + g_n^{-1} \exp[(E_t - E_{Fn0})/kT]}$ densité de charges piégées.

La loi d'ohm, relative aux porteurs libres de mobilité μ_{of} ($= \mu_n$: mobilité des charges libres) est :

$$J_\Omega = q n_{of} \mu_{of} E_a \quad (5)$$

4.6.1.1. Deux cas limites sont à considérer :

• Pièges peu profonds : $E_t > E_{Fn} > E_{Fn0}$, soit $\exp[(E_t - E_{Fn0})/kT] \gg 1$ et $n_{ot} \approx 0$: $n_0 = n_{of} + n_{ot} \approx n_{of}$. La loi d'Ohm est inchangée par rapport au cas sans pièges : $J_\Omega = q n_0 \mu_{of} E_a$.

- Pièges profonds : $E_t \leq E_{Fn0}$, et $n_{0t} \neq 0$. Pour la loi d'Ohm, outre l'expression générale (5) précédente, on peut écrire aussi :

$$J_{\Omega} = q n_0 \mu_{\text{eff}} E_a = q (n_{0f} + n_{0t}) \mu_{\text{eff}} E_a ; \tag{6}$$

cette relation (6) définit la mobilité effective μ_{eff} dont la valeur est obtenue en

égalant les deux expressions (5) et (6) : $\mu_{\text{eff}} = \frac{n_{0f}}{n_{0f} + n_{0t}} \mu_{0f} . \tag{6'}$

Remarque : De façon générale, on a $n_0 = n_{0f} + n_{0t}$ et on peut considérer la situation des deux façons alternatives suivantes :

- à un instant donné, la mobilité μ_{0t} des porteurs piégés est nulle puisqu'à l'instant considéré ils sont piégés et :

$$j = q n_{0f} \mu_{0f} E + q n_{0t} \mu_{0t} E = q n_{0f} \mu_{0f} E$$

- si on regarde sur un intervalle de temps, des porteurs piégés vont se dépiéger et leur mobilité ne sera plus nulle, alors que des porteurs initialement libres de mobilité μ_{0f} vont être piégés avec une mobilité qui devient nulle ; globalement on définit une mobilité effective μ_{eff} (moyenne de la mobilité des électrons initialement libres et piégés) :

$$j = q (n_{0f} + n_{0t}) \mu_{\text{eff}} E .$$

De l'égalité des 2 expressions de j on déduit (6') : $\mu_{\text{eff}} = n_{0f} (n_{0f} + n_{0t})^{-1} \mu_{0f} .$

4.6.1.2. Remarques importantes

- Expression générale de la mobilité :

De façon générale, on pose $\theta = n_{0f}/n_{0f} + n_{0t}$, et on a : $\mu_{\text{eff}} = \theta \mu_{0f} .$

Avec des pièges peu profonds, ($n_{0t} \approx 0$ et $n_0 \approx n_{0f}$) : $\theta \approx 1$ et $\mu_{\text{eff}} \approx \mu_{0f}$.

- Lorsqu'en régime continu $V < V_{\Omega}$, la conduction ohmique est prédominante mais n'empêche pas l'injection (minoritaire dans ce régime de basse tension) des porteurs : ces derniers génèrent alors un régime transitoire correspondant au phénomène de piégeage de ces porteurs injectés, associés à l'apparition de pics de courants ; ce n'est que lorsque ces porteurs sont piégés que le régime linéaire de conduction ohmique peut être observé : le tracé d'une deuxième caractéristique $J(V)$ dans ce domaine des basses tensions est alors beaucoup plus lisse, pratiquement sans pics (les pièges responsables des pics de courants sont alors remplis).

4.6.2. Forme de J pour des tensions plus élevées (injection)

Dans ce régime, le pseudo-niveau d'énergie de Fermi est E_{Fn} et on a :

$$-n = N_c \exp(-[E_c - E_{Fn}]/kT) : \text{densité de charges libres (non piégées) de mobilité } \mu_f = \mu_n ;$$

$$-n_t = N_t f_n(E_t) = \frac{N_t}{1 + g_n^{-1} \exp[(E_t - E_{Fn})/kT]} \text{ densité de charges piégées.}$$

On a alors $\theta \rightarrow \theta_n = n/(n + n_t)$ et $\mu_{\text{eff}} = \theta_n \mu_n$.

En régime d'injection, que les pièges soient profonds ou peu profonds, les porteurs injectés se répartissent entre porteurs libres et porteurs piégés, ce qui fait qu'en moyenne ils présentent une mobilité effective que l'on peut également obtenir à partir de l'équation de Poisson.



Figure 5.13 : repérage des niveaux d'énergie pour les pièges peu profonds et profonds

4.6.2.1. Mobilité effective

Avec $\rho_{\text{mobile}} = nq$ et $\rho_{\text{piège}} = n_t q$, l'équation de Poisson donne :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\rho_{\text{mobile}} + \rho_{\text{piège}}}{\varepsilon} = \frac{(n + n_t)q}{\varepsilon} ; \text{ avec } J = nq v = nq \mu_n E, \text{ on obtient :}$$

$$E \frac{dE}{dx} = \frac{J}{n\mu_n} \frac{n + n_t}{\varepsilon} = \frac{J}{\mu_{\text{eff}} \varepsilon} \quad (7) \text{ avec } \mu_{\text{eff}} = \mu_n \frac{n}{n + n_t} \quad (8)$$

Comme $n + n_t > n$, on a dans tous les cas $\mu_{\text{eff}} < \mu_n$. (Dans le cas d'un faible taux de

piégeage, on peut aussi écrire $\mu_{\text{eff}} = \mu_n \frac{1}{1 + n_t/n} = \frac{1}{1 + cN_t/p_d} = \frac{p_d}{p_d + cN_t}$; on a vu que $n/n \gg 1$ ce qui conduit alors en fait à $\mu_{\text{eff}} \ll \mu_n$).

4.6.2.2. Expression de J

L'intégration de (7) conduit pour E à une solution semblable à la solution (1), à ceci près que ici la mobilité effective μ_{eff} remplace la mobilité μ_n ($\equiv \mu$ par notation) ; l'expression de J_s (notée ici en présence de pièges J_{sp}) est alors donnée par (2), formule dans laquelle μ doit être remplacé par μ_{eff} :

$$J_{sp} = \frac{9}{8} \varepsilon \mu_{\text{eff}} \frac{V_a^2}{d^3} = \frac{9}{8} \varepsilon \mu_{\text{eff}} \frac{E_a^2}{d}. \quad (9)$$

Remarque : La densité de courant peut être écrite aussi soit $J = q n \mu_n E_a$, soit $J = q(n + n_t) \mu_{\text{eff}} E_a$; l'égalité de ces deux expressions permet alors d'obtenir $\mu_{\text{eff}} = \theta_n \mu_n$ avec encore $\theta_n = n/(n + n_t)$; la comparaison de (9) avec (9') : $J = q(n + n_t) \mu_{\text{eff}} E_a$ montre que $(n + n_t) \propto E_a$ si bien que dans (9') $J n$ est pas en fait ohmique ; cela est physiquement normal puisque la concentration n est conditionnée par la valeur de E_a dans ce régime de haute tension).

4.6.2.3. Effet des pièges sur la conduction

- Si la concentration de pièges N_t croît, selon (4) n_t croît aussi, si bien que μ_{eff} (donnée par (8)) diminue, de même que J_{sp} : le matériau apparaît comme plus isolant.
- Lorsque E_t augmente, ou lorsque T décroît, p_d diminue et n_t croît : là encore μ_{eff} diminue aussi, tout comme J_{sp} .

4.6.2.4. Limite de validité en fréquence de l'expression de J_{sp} obtenue en statique (expression (9))

Dans l'expression (3) qui correspond à l'absence de piège : $v < v_c = \frac{1}{t_s} = \frac{3}{4} \frac{\mu V_a}{d^2}$, on

doit maintenant remplacer μ par μ_{eff} et la condition limite d'utilisation de l'expression (9) correspond à des fréquences :

$$v < v_{\text{ceff}} = \frac{1}{t_{\text{seff}}} = \frac{3}{4} \frac{\mu_{\text{eff}} V_a}{d^2}. \quad (10)$$

Comme $\mu_{\text{eff}} < \mu$, on a aussi $v_{\text{ceff}} < v_c$: ceci s'explique physiquement par le fait que le temps de transit est augmenté par le temps de séjour des porteurs dans les pièges, si bien que le temps de transit t_{seff} en présence de pièges vérifie $t_{\text{seff}} > t_s$, et donc :

$$v_{\text{ceff}} = \frac{1}{t_{\text{seff}}} < v_c = \frac{1}{t_s}.$$

En effectuant le rapport $\frac{(10)}{(3)}$, on obtient : $\frac{v_{\text{ceff}}}{v_c} = \frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu} = \frac{n}{n + n_t} = \frac{J_{\text{SP}}}{J_s}$. Le calcul effectué avec les valeurs numériques données dans le cas d'un faible taux de dopage (§4.5.3 précédent) conduit à $J_{\text{SP}} \approx 3 V_a^2$ à 300 K, et $J_{\text{SP}} \approx 10^{-14} V_a^2$ à 80 K, ce qui conduit à des fréquences limites $v_{\text{ceff}} \approx 4$ MHz à 300 K et $v_{\text{ceff}} \approx 7$ μ Hz à 80 K : à basse température il faut donc se limiter à des fréquences inférieures au μ Hz, ce qui correspond à des périodes de signaux de durées excessives (supérieures à 10^6 s).

4.6.3. Représentation des caractéristiques $J_{\text{SP}} = f(V)$, pour des niveaux discrets de pièges peu profonds et profonds (figure 5. 14)

4.6.3.1. Cas de niveaux pièges discrets peu profonds

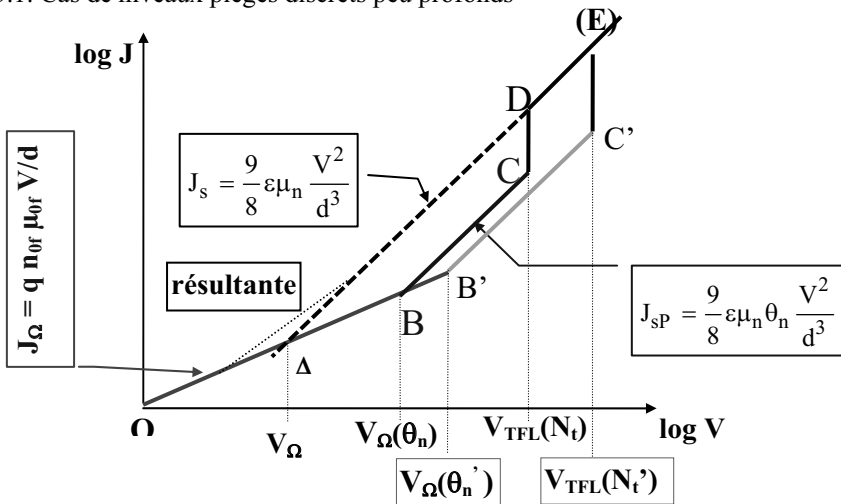


Figure 5.14. Loi SCL en présence de pièges discrets peu profonds. Pour les basses tensions, la loi est ohmique (J_{Ω}) ; pour des tensions plus élevées ($V > V_{\Omega}$), le courant suit la loi J_{SP} qui est une loi SCL modifiée par la mobilité des porteurs qui devient en moyenne plus faible : $\mu_{\text{eff}} = \mu_n \theta_n$ avec $\theta_n < 1$. Lorsque tous les pièges sont remplis (pour $V = V_{\text{TFL}}$), on retrouve la loi SCL (courant J_s).

En présence de niveaux pièges discrets peu profonds et pour une tension suffisamment élevée (n_0 est négligeable devant la densité des charges injectées et le pseudo-niveau de Fermi est au-dessous du niveau d'énergie des pièges), la loi J_{SCL} précédente (courant noté J_s) tend vers la nouvelle loi J_{SP} , que l'on peut écrire avec

$$\theta_n = \frac{n}{n + n_t} : J_{\text{SP}} = \frac{9}{8} \epsilon \mu_n \theta_n \frac{V^2}{d^3} ; \text{ cette loi varie aussi en } V^2/d^3 \text{ mais avec une mobilité}$$

des porteurs réduite (figure 5.14). Pour les tensions encore plus élevées ($V \geq V_{TFL}$), tous les pièges deviennent remplis (d'où les initiales TFL pour « *Trap filled Limited* »), on retrouve la loi SCL normale (J_s). Les tensions de transition (V_Ω et V_{TFL}) sont décalées vers les plus hautes tensions lorsque la densité de pièges croît ($N'_t > N_t$ et $\theta'_n < \theta_n$).

Pour ces pièges peu profonds ($E_t \gg E_{Fn0}$) et à l'équilibre thermodynamique, la concentration des porteurs dans les niveaux pièges est :

$$n_{t0} = \frac{N_t}{1 + g_n^{-1} \exp[(E_t - E_{Fn0})/kT]} \approx 0.$$

La densité des pièges non occupés à l'équilibre thermodynamique est donc $(N_t - n_{t0}) \approx N_t$, et l'application de la tension jusqu'à $V = V_{TFL}$ conduit à remplir ces N_t pièges initialement vides.

L'équation de Poisson permet d'écrire pour cette tension V_{TFL} (en notant E_{TFL} le champ correspondant) : $\frac{dE_{TFL}}{dx} = \frac{qN_t}{\epsilon}$; en intégrant deux fois cette équation entre 0 et d on obtient :

$$V_{TFL} = \int_0^d E_{TFL} dx = \frac{qN_t d^2}{2\epsilon}.$$

(À partir de la détermination de V_{TFL} , on peut alors déduire N_t).

4.6.3.2. Cas de niveaux pièges discrets profonds

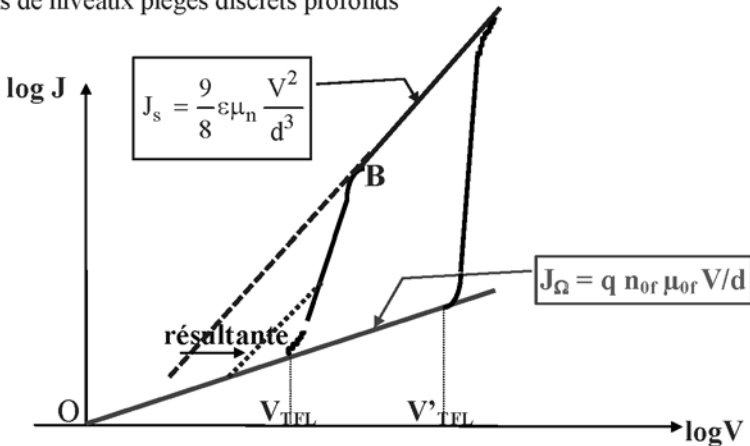


Figure 5.15. Caractéristique courant tension avec des pièges discrets profonds.

La figure 5.15 résume le résultat du mécanisme qui se produit avec des pièges profonds : la mobilité effective devient très petite et le courant limité par la charge d'espace (associée essentiellement à des porteurs piégés) est très petit (à cause de la très faible mobilité effective) dans le domaine des tensions pas trop élevées : le régime ohmique l'emporte jusqu'à ce que tous les pièges soient remplis, ce qui se produit pour une tension suffisamment élevée V_{TFL} à partir de laquelle le courant suit la loi SCL caractérisée par la densité de courant J_s .

Dans le cas de ces pièges profonds, on a $E_t < E_{Fn0}$, et à l'équilibre thermodynamique, la concentration des porteurs dans les niveaux pièges est :

$$n_{t0} = \frac{N_t}{1 + g_n^{-1} \exp[(E_t - E_{Fn0})/kT]} \neq 0.$$

La densité de pièges non occupés à l'équilibre thermodynamique est donc $N_t - n_{t0}$: la tension V_{TFL} produit le remplissage de ces $(N_t - n_{t0})$ pièges qui présentent alors une densité de charge associée $q(N_t - n_{t0})$. L'équation de Poisson permet alors de déterminer

$$V_{TFL} = \int_0^d E_{TFL} dx = \frac{q(N_t - n_{t0})d^2}{2\epsilon}.$$

4.6.3.3. Remarque

Ce type de caractéristiques a été mis en évidence (surtout pièges peu profonds), mais seules les 2 premières parties des courbes apparaissent en général (domaine 0ABC de la caractéristique des pièges peu profonds : figure 5.14) : pour des tensions plus élevées, il se produit souvent une dégradation prématurée (!) des diodes.

4.7. Cas de niveaux pièges profonds distribués selon une loi exponentielle ou gaussienne

4.7.1. Forme de la distribution

Différents types de distributions énergétiques peuvent être considérés : gaussienne, exponentielle. Nous nous limiterons à développer ce dernier cas (les résultats pour la distribution gaussienne étant donnés dans le § suivant) : on suppose alors que la densité de pièges par unité d'énergie et centrée sur l'énergie E est de la forme : $g(E) = (N_t/kT_t) \exp(-[E_c - E]/kT_t)$; N_t est la densité totale des niveaux pièges, et T_t est une constante caractéristique de la décroissance avec la profondeur E de l'énergie de piégeage ; on pose $T_t = E_t/k = m T$, où E_t représente l'énergie caractéristique des pièges repérée par rapport à E_c , et où m est aussi caractéristique de la distribution : pour m grand, la décroissance de la distribution est plus lente qu'avec Boltzmann (qui correspond à $m = 1$).

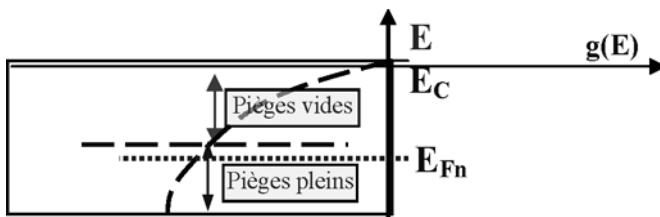


Figure 5.16. Représentation d'une distribution exponentielle de piège.

Lorsque $T_t \gg T$ ($E_t \gg kT$: niveaux pièges répartis largement sous E_c , ce qui conduit à une probabilité non dégénérée d'occupation des niveaux pièges (représentée par une distribution de Fermi Dirac), on peut supposer que $f_n(E) \approx 1$ pour $-\infty < E < E_{Fn}$, et $f_n(E) \approx 0$ pour $E > E_{Fn}$ (comme si $T = 0$).

Avec ces hypothèses, la concentration en niveaux pièges remplis est :

$$n_t = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} g(E) f_n(E) dE = \int_{-\infty}^{E_{Fn}} \frac{N_t}{kT_t} \exp\left(-\frac{E_c - E}{kT_t}\right) dE = N_t \exp\left(-\frac{E_c - E_{Fn}}{kT_t}\right).$$

Avec $n = N_c \exp(-[E_c - E_{Fn}]/kT)$ on obtient : $n_t = N_t \left(\frac{n}{N_c}\right)^{T/T_t} = N_t \left(\frac{n}{N_c}\right)^{1/m}$.

4.7.2. Forme du courant de saturation J_{exp} pour la distribution exponentielle

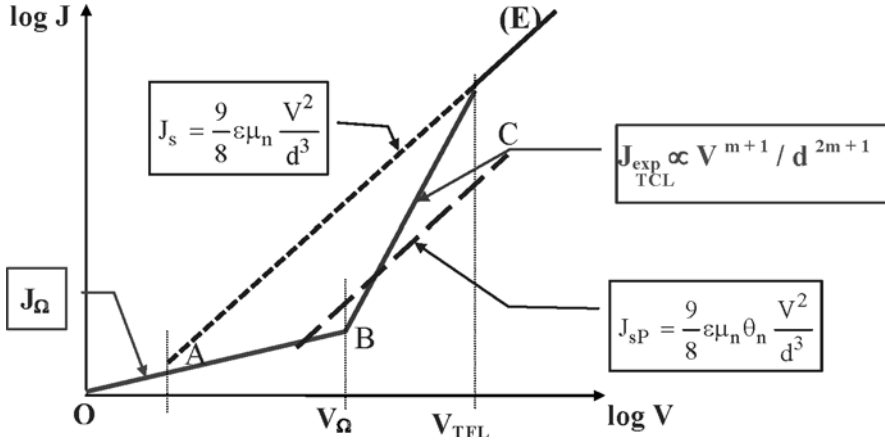


Figure 5.17. Caractéristique courant tension avec des pièges distribués exponentiellement.

En multipliant les deux membres de l'équation de Poisson par $[(m+1)/m][E(x)]^{1/m}$ on obtient :

$$\left(\frac{m+1}{m}\right) [E(x)]^{1/m} \frac{dE(x)}{dx} = \frac{d[E(x)]^{(m+1)/m}}{dx} = \frac{m+1}{m} [E(x)]^{1/m} \frac{q}{\varepsilon} (n + n_t).$$

Si $n_t \gg n$, soit $N_t \gg N_c$, et avec $E(0) = 0$ et $n = J_{exp}/q \mu_n E(x)$ (en notant par J_{exp} la densité de courant dans cette configuration de distribution exponentielle de pièges), l'intégration sur l'intervalle $[0, h]$ donne :

$$E(h) = \left[\left(\frac{m+1}{m}\right) \frac{q N_t}{\varepsilon} \left(\frac{J_{exp}}{q \mu_n N_c}\right)^{1/m} \right]^{\frac{m}{m+1}}.$$

En utilisant l'intégrale bornée (qui traduit les conditions aux limites) $V = \int_0^d E(h) dh$, on obtient :

$$J_{exp} = q^{(1-m)} \mu_n N_c \left(\frac{2m+1}{m+1}\right)^{m+1} \left(\frac{m}{m+1} \frac{\varepsilon}{N_t}\right)^m \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}}.$$

Cette loi est une loi dite TCL (pour « *Tapped Charge Limited Current* ») de la forme (figure 5.17) :

$$J_{TCL} = J_{exp} \propto V^{m+1}/d^{2m+1} .$$

Qualitativement, on peut considérer que au fur et à mesure que la tension croît, le pseudo-niveau de Fermi E_{Fn} « monte » vers E_C (bas de la bande de conduction) et les pièges qui se retrouvent au fur et à mesure de ce déplacement sous E_{Fn} se remplissent ; le nombre de pièges vides se réduit progressivement et les nouvelles charges injectées se répartissent de plus en plus vers les états libres (où les charges ont la densité n) : la mobilité effective (d'autant plus grande que n est élevée) croît avec V selon une loi en puissance élevée (V^{m+1}) où m , comme nous l'avons vu, est caractéristique de la profondeur moyenne E_t des niveaux pièges : $E_t = kT_t = k m T$.

Quand tous les pièges sont remplis, une transition du courant TCL avec des porteurs piégés exponentiellement vers un courant SCL avec des porteurs non piégés se produit ; la tension de transition V_{TFL} est obtenue pour $J_s = J_{TCL}$, soit :

$$V_{TFL} = \frac{qd^2}{\epsilon} \left[\frac{9 N_t^m}{8 N_c} \left(\frac{m+1}{m} \right)^m \left(\frac{m+1}{2m+1} \right)^{1+1} \right]^{\frac{1}{m-1}} ;$$

(ici les 2 pentes de $\ln J = f(\ln V)$ pour J_s et J_{TCL} sont différentes, contrairement à J_s et J_{sp} qui donnent des droites parallèles toutes deux de pente 2).

Ainsi que nous l'avons fait avec des pièges associés à des niveaux discrets, on peut déterminer V_Ω : c'est la tension caractéristique de la transition du régime ohmique (loi

$J_\Omega = qn_{of}\mu_n \frac{V}{d}$) qui apparaît aux basses tensions avec le régime TCL ; cette tension V_Ω est donc obtenue pour $J_\Omega = J_{exp}$, soit :

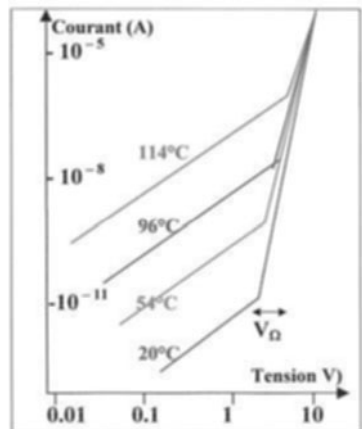
$$V_\Omega = \frac{qd^2 N_t}{\epsilon} \left(\frac{n_{of}}{N_c} \right)^{\frac{1}{m}} \left(\frac{m+1}{m} \right) \cdot \left(\frac{m+1}{2m+1} \right)^{\frac{m+1}{m}} .$$

4.7.3. Exemple de distribution exponentielle (cas d'une α phtalocyanine de cuivre, d'après [kao 81])

Expérimentalement, les caractéristiques montrent que (figure 5.18) :

- dans la zone non ohmique, la pente m décroît avec les températures croissantes (puisque le produit $m.T = T_t = E_t/k = \text{constante}$ pour un matériau donné : si T augmente, m diminue) ;
- V_Ω augmente lorsque T augmente ;
- $N_t \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Figure 5.18. Représentation grossière de $J_{exp} = f(V)$ pour une CuPc.



4.7.4. Cas d'une distribution gaussienne de pièges

Elle peut être décrite par : $g(E) = \frac{N_t}{(2\pi)^{1/2} \sigma_t} \exp\left[-\frac{(E - E_{tm})^2}{2\sigma_t^2}\right]$, où E_{tm} est le niveau où la densité de piégeage est la plus élevée, et σ_t la déviation standard.

Deux types de distribution de pièges peuvent être là aussi considérés :

- *Pièges peu profonds* : ils sont supposés correspondre à $E_{tm} < E_{Fn}$ (niveau au-dessus de E_{Fn}), et le courant prend une forme semblable à J_{sp} (un niveau discret de piégeage), soit $J_G \propto V^2 / d^3$.

- *Pièges profonds* : ils correspondent à $E_{tm} > E_{Fn}$ (niveau au-dessous de E_{Fn}) et le courant prend une forme semblable à J_{exp} , le paramètre m devant être remplacé par un paramètre de la forme [kao 81] : $m \rightarrow (1 + 2\pi \sigma_t^2 / 16 k^2 T^2)^{1/2}$.

L'expression du courant reste de la forme : $J_{Gaus.} \propto V^{m+1} / d^{2m+1}$.

5. Double injection : courant contrôlé par le volume (régime « VCC », pour « volume controlled current ») : mécanisme C de la figure 5.2

5.1. Introduction ; différence entre solides organiques et inorganiques

Ici, on considère uniquement le cas de milieux sans pièges et sans centres recombinants, et donc uniquement les recombinaisons directes bande à bande, dites « bimoléculaires » [kao 81]. Le taux de recombinaison bande à bande R est alors défini par l'équation : $\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = -R = -C_R np$, où $C_R = \langle v \sigma_R \rangle$ est la constante de ce taux

de recombinaison ; v est la vitesse relative d'un électron et d'un trou : si lors du déplacement par saut de ces porteurs, le franchissement des barrières est plus assisté par l'effet du champ électrique que par l'agitation thermique, on devra considérer que cette vitesse est la vitesse de dérive de la forme : $v = (\mu_n + \mu_p) E_a$, vitesse qui dépend des mobilités des porteurs et du champ appliqué. Pour sa part, σ_R est la section efficace de recombinaison (section à travers laquelle un porteur doit passer pour être recombiné) et dans un milieu isotrope elle peut être considérée comme étant de la forme : $\sigma_R = \pi r_c^2$, si r_c représente la distance électron-trou lors du processus de recombinaison. De façon générale, cette recombinaison s'effectue à partir d'un état dit excitonique, dans lequel électron et trou sont liés l'un à l'autre en formant une quasi-particule appelée exciton (cf. le chapitre 6) : en simplifiant de façon drastique le problème (en négligeant l'effet du champ électrique appliqué ainsi que le caractère localement anisotrope du transport dans les polymères), on peut considérer que cet exciton se forme lorsque l'énergie d'attraction coulombienne électron-trou devient égale à (compense juste) l'énergie d'agitation thermique kT (capture dite de type Langevin) ; la distance r_c (rayon de Langevin) est

ainsi définie par $\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_c} = kT$, soit :

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT}.$$

Cette distance apparaît comme relativement grande dans les organiques où ϵ_r est petit : pour $\epsilon_r = 4$, on obtient à température ambiante $r_c \approx 15$ nm.

Remarques

Remarque 1: le taux de recombinaison R discuté ci-dessus représente le nombre de recombinaisons d'électrons (avec des trous) par unités de temps et de volume ; cette recombinaison étant supposée s'effectuer sans perte (par exemple sans piégeage des charges après leur association dans la quasi-particule exciton), ce taux de recombinaison est égal au taux de génération G_{ex} des excitons.

Remarque 2 : la distance de capture dépend évidemment du champ extérieur s'il existe (cf. effet Poole-Frenkel et analogues), et également de la dimensionalité du système (dans un système 1D, donc non isotrope, on ne peut plus parler de rayon de capture, ni de surface de capture !...).

Étudios maintenant la différence de comportement (en présence de ces recombinaisons « bimoléculaires ») entre les solides inorganiques et organiques.

5.1.1. Cas des solides inorganiques

Dans ces matériaux, les mobilités des porteurs sont grandes mais les constantes C_R sont petites (puisque $C_R = \pi v r_c^2$ où r_c est petit car ϵ_r y est relativement grand : $\epsilon_r \approx 10$) ; il en résulte que dans ces milieux inorganiques les recombinaisons bimoléculaires sont négligeables (typiquement, on doit introduire des centres recombinants pour favoriser les recombinaisons, qui ne sont plus bimoléculaires, et v est pratiquement la vitesse thermique des électrons et des trous, indépendante du champ appliqué). Aussi, en « VCC », bien qu'aux électrodes les charges d'espace positive et négative soient de l'ordre de grandeur de celles en SCL avec simple injection à chaque électrode, les charges d'espace positive et négative se surchappent dans le volume du cristal (sans se recombiner) et s'annulent en grande partie l'une avec l'autre : en volume, on dit qu'on a un « plasma injecté » : figure 5.19-a ; le courant n'est plus limité par la charge d'espace et il peut atteindre de grandes valeurs.

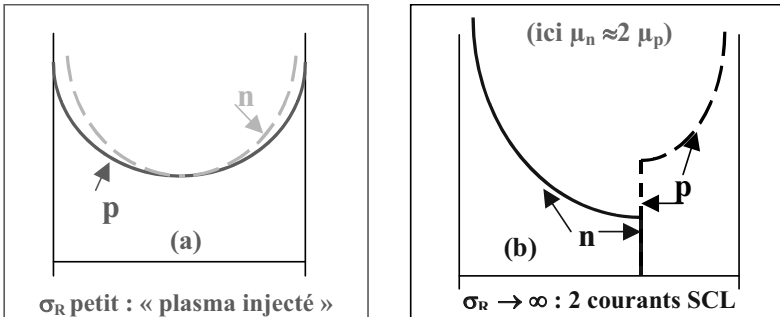


Figure 5.19. Répartition spatiale des densités de charges en double injection dans le cas des inorganiques (a) et des organiques (b).

5.1.2. Cas des solides organiques

Au contraire, les porteurs y ont une faible mobilité et de grandes constantes C_R (avec ϵ_r petit on a r_c grand) : dans les organiques R est élevé, si bien que les « plasmas injectés de haute densité » sont peu probables ; généralement, à cause de σ_R élevé, il n'y a pas de zone où électrons et trous se surchappent (sinon il y aurait un courant de recombinaison

infini) : le courant d'électrons existe seul du côté cathode alors que le courant de trous existe seul du côté anode ; ces 2 courants se rencontrent et s'annihilent dans un plan séparant les 2 régions (figure 5.19-b).

5.2. Les équations fondamentales de la double injection planaire (2 types de porteurs) dans le cas où le courant des 2 porteurs est limité par la charge d'espace ; forme du courant résultant : J_{VCC} (ni piège, ni centre recombinant)

5.2.1. On fait les hypothèses suivantes, comme en SCL (puisque'on traite ici le cas où le courant des 2 porteurs est limité par la charge d'espace) :

- Le modèle de bande est applicable.
- E_a est suffisamment grand pour négliger $J_{\text{intrinsèque}}$ et $J_{\text{Diffusion}}$.
- Les mobilités μ et ε ne sont pas modifiées par le champ électrique.
- On a un contact ohmique parfait (réserve infinie de charges) à la cathode (en $x = 0$) et à l'anode (en $x = d$) métalliques : $n(0) = \infty$; $p(d) = \infty$; $E(x = 0) = E(x = d) = 0$;

$$\int_0^d E(x) dx = -V.$$

5.2.2. Cas général : équation de Parmenter et Ruppel

On suppose que la double injection est gouvernée par :

- les équations de courant $J_n = n q \mu_n E$, $J_p = p q \mu_p E$, $J = J_n + J_p$;
- les équations de continuité $\frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} = R$ et $-\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = R$;
- l'équation de Poisson $\frac{dE}{dx} = \frac{\rho}{\varepsilon} = \frac{q}{\varepsilon} [p(x) - n(x)]$.

Des calculs assez longs [kao 81, p 259] conduisent, avec les conditions aux limites précédentes, à la forme suivante pour le courant résultant J_{VCC} : $J_{VCC} = \frac{9}{8} \varepsilon \mu_{\text{eff}} \frac{V^2}{d^3}$;

μ_{eff} est la mobilité effective qui a une forme compliquée :

$$\mu_{\text{eff}} = (8 q \mu_n \mu_p / 9 \varepsilon \langle v \sigma_R \rangle) f(\alpha, \beta, \mu_n, \mu_p), \text{ avec } \alpha = 2q/\varepsilon, \beta = \langle v \sigma_R \rangle.$$

5.2.3. Cas Limite 1 : $\langle v \sigma_R \rangle$ petit (cas des inorganiques)

σ_R est petit alors que μ_{eff} devient grand :

- la faible recombinaison n'est pas un obstacle à la pénétration des électrons et des trous dans l'échantillon, et la condition de neutralité vérifiée dans le volume conduit à $n \approx p$ (« plasma injecté », figure 5.19-a) ;
- pas de charge d'espace résultante limitant le courant : μ_{eff} est grand et J_{VCC} aussi.

5.2.4. Cas limite 2 : C_R et $\langle v \sigma_R \rangle$ grands (σ_R grand : cas des solides organiques) (c'est le cas de deux courants SCL avec un très faible recouvrement des charges d'espace).

Le calcul direct de J_{VCC} est possible dans le cas où C_R est grand [hel 67], ce qui impose que les recombinaisons soient très efficaces, et que par conséquent la zone de recombinaison soit extrêmement mince : il n'y a ainsi qu'une très mince couche de surchappement des charges d'espace. On considère ainsi que 2 courants SLC sont produits aux 2 électrodes, les 2 courants convergents l'un vers l'autre en s'annihilant.

Aussi, on considère successivement que :

- les épaisseurs et les tensions relatives à chaque type de charges (bien séparées) s'additionnent : $L = L_n + L_p$ et $V = V_n + V_p$; (1)

- le champ électrique ne subit pas une grande discontinuité de part et d'autre de la zone de recombinaison ; on a ainsi : $V_n/L_n = V_p/L_p$. (2)

- le courant associé soit aux électrons (sur L_n), soit aux trous (sur L_p), est tel que $J_n = J_p = J_{VCC} =$ constante, chaque J_i étant de la forme $J_i = (9/8) \epsilon \mu_i V_i^2 / L_i^3$; on a ainsi :

$$1 = \frac{J_n}{J_p} = \frac{\mu_n (V_n/L_n)^2 (1/L_n)}{\mu_p (V_p/L_p)^2 (1/L_p)} = \frac{\mu_n L_p}{\mu_p L_n} \text{ soit } \mu_n/\mu_p = L_n/L_p = V_n/V_p. \quad (3)$$

(On remarquera que $\mu_n > \mu_p$ implique bien que $L_n > L_p$, c'est-à-dire que les porteurs les plus mobiles parcourent bien la plus grande distance).

À partir de (3) on a $V_n = V_p \mu_n/\mu_p$ (4), qui reportée dans (1) donne : $V_p = V/(1 + \mu_n/\mu_p)$.

L'insertion de V_p dans $J_{VCC} = J_p = (9/8) \epsilon \mu_p V_p^2 / L_p^3$ donne :

$$J_{VCC} = \frac{9}{8} \epsilon \frac{\mu_p^3}{L_p^3} \frac{V^2}{(\mu_n + \mu_p)^2} ; \text{ de (3) on peut aussi déduire } \frac{\mu_p}{L_p} = \frac{\mu_n}{L_n} = \frac{\mu_n + \mu_p}{L_n + L_p}, \text{ qui reporté dans}$$

$$J_{VCC} \text{ donne finalement : } J_{VCC} = \frac{9}{8} \epsilon (\mu_n + \mu_p) \frac{V^2}{L^3}.$$

La mobilité effective qui apparaît est bien $\mu_{eff} = \mu_n + \mu_p$: le courant résultant est la somme des deux courants individuels limités par la charge d'espace ; le courant d'électron n'existe qu'à la cathode et le courant de trou à l'anode : lors de leur rencontre, ils s'annihilent en un certain plan (dont la position est déterminée par les valeurs respectives de μ_n et μ_p), qui divise en deux cet espace (figure 5.19-b et 5.20).

J_{VCC} est relativement faible comme $\mu_{eff} = \mu_n + \mu_p$.

Remarque : si $\mu_n \gg \mu_p$ ou $\mu_n \ll \mu_p$: on obtient $\mu_{eff} \approx \mu_n$ ou $\mu_{eff} \approx \mu_p$ et on retrouve que le courant est limité par la charge d'espace (SCL) associée à un seul type de porteurs. C'est souvent le cas dans les solides organiques ; cependant, on doit noter que dans ces milieux souvent $J_n \neq J_p$, si bien que le calcul précédent n'est pas totalement approprié (toutefois, et comme on le verra, l'optimisation du rendement des OLEDs conduit à produire $J_n \approx J_p$).

5.2.5. Cas limite 3. Cas réel avec C_R toujours grand mais borné : C_R ne tend donc pas vers l'infini, ce qui impose un « certain » surchappement des 2 charges d'espace [hel 67].

On peut alors exprimer $n(x)$ en fonction d'une largeur W qui apparaît comme la largeur de la zone de recombinaison ; pour cela on utilise :

- $J = J_n + J_p = q [n(x) \mu_n + p(x) \mu_p] E(x) =$ constante (5)

- que compte tenu du fait que la zone de recombinaison est cependant assez mince devant l'épaisseur totale du film, le champ électrique peut être considéré comme sensiblement constant ; l'équation de continuité donne alors pour les électrons [charge $-q$ et vitesse $v_n = -\mu_n E$, soit

$$J_n = -qn v_n = qn\mu_n E \text{ et compte tenu de la relation } \frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = -R = -C_R np : \\ (dJ_n/dx) = q\mu_n E (dn/dx) = qC_R n p. \quad (6)$$

(De même pour les trous : $(dJ_p/dx) = q\mu_p E (dp/dx) = -qC_R n p$).

En éliminant p de (6) à l'aide de (5) on peut obtenir $n(x)$ sous la forme :

$$n(x) = \frac{n_\infty}{1 + \exp[2(L_h - x)/W]} \text{ avec } W = \frac{2qE^2\mu_n\mu_p}{JC_R}, \text{ soit avec } E = (3/2)V/L,$$

$$W = \frac{4q\mu_n\mu_p L}{C_R \varepsilon (\mu_n + \mu_p)} : \text{ par définition, } W \text{ est la largeur de la zone de recombinaison.}$$

On trouve naturellement que cette largeur W varie de façon inversement proportionnelle à C_R , c'est-à-dire que plus C_R est grand, plus W est naturellement petit (ce qui est le cas limite 2 du §5.2.4 précédent).

5.3. Applications

5.3.1. Cas pratique de la double injection dans les solides organiques

À partir de la formule qui donne la densité de courant lors d'une double injection dans les solides organiques qui sont tels que C_R soit grand : $J_{VCC} = \frac{9}{8} \varepsilon (\mu_n + \mu_p) \frac{V^2}{L^3}$,

on voit de suite comme on l'a remarqué, que si $\mu_n \gg \mu_p$ ou $\mu_n \ll \mu_p$, on obtient $\mu_{\text{eff}} \approx \mu_n$ ou $\mu_{\text{eff}} \approx \mu_p$: on retrouve que le courant est limité par la charge d'espace (SCL) associée à un seul type de porteurs. C'est précisément le cas des solides organiques, qui sont tels que si les 2 courants sont de type SCL, on a les 2 cas suivants :

- soit $\mu_n \gg \mu_p$ (cas des solides moléculaires : Alq3), et $\mu_{\text{eff}} \approx \mu_n$: la zone de recombinaison est alors située près de l'anode « injectrice » de trous, et le courant est essentiellement un courant « SCL » d'électrons ;
- soit μ_n est environ 2 ordres de grandeur plus faible que μ_p (cas des polymères conjugués dans lesquels la faible mobilité des électrons est généralement attribuée au piégeage des électrons par des impuretés du type oxygène [gre 95 p74]) : $\mu_{\text{eff}} \approx \mu_p$, et la zone de recombinaison est alors située près de la cathode « injectrice » d'électrons ; le courant est essentiellement un courant « SCL » de trous.

5.3.2. Si les courants d'électrons et de trous sont tous les deux limités par les électrodes (au lieu d'être des courants SCLC comme jusqu'alors envisagés dans ce §5), le problème est traité comme la superposition des deux courants individuels, à ceci près que si les recombinaisons électrons-trous ne sont pas complètes, le taux d'injection peut être modifié aux contacts.

5.3.3. Application en électroluminescence

En fait, en électroluminescence, il est essentiel de faire en sorte au niveau de l'injection et du transport que les deux types de courant (associés aux deux types de porteurs) :

- existent et s'équilibrent, de sorte qu'il n'y ait pas un courant prépondérant par rapport à l'autre qui pourrait traverser seul la diode (sans rencontrer les charges de signe opposé) ;

- se rencontrent dans le volume du solide (figure 5.20-a) et si possible, pas au voisinage des électrodes où ont lieu de nombreuses recombinaisons non radiatives (figure 5.20-b).

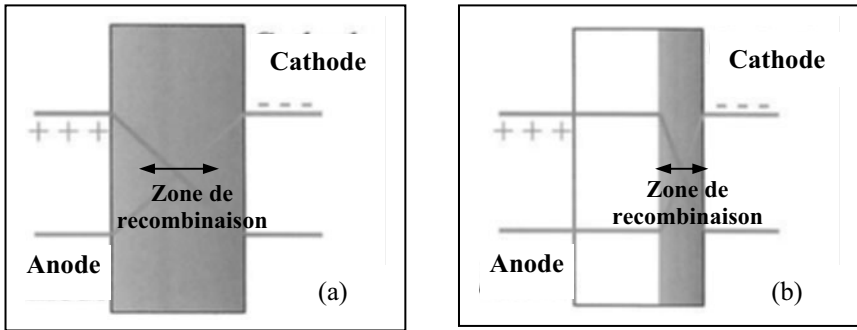


Figure 5.20. Position de la zone de recombinaison pour différentes hypothèses sur la forme des courants injectés (liée aux barrières, à la mobilité des porteurs...) : voir le texte.

Plusieurs stratégies peuvent alors être menées ainsi que nous le verrons :

- si le courant est gouverné par les électrodes, on peut ajuster les barrières vues aux électrodes par les électrons (Ca) et les trous (ITO) pour que les courants soient du même ordre de grandeur : l’ajustement au même faible niveau des barrières peut être obtenu en jouant soit sur les travaux de sortie des métaux d’électrode choisis, soit sur l’affinité électronique et l’énergie d’ionisation des matériaux de volume ;
- si le courant est gouverné par le volume, on peut choisir à chaque électrode des matériaux de mobilité adaptée pour équilibrer les deux courants SCL, la recombinaison pouvant avoir lieu dans une couche émissive où les rendements quantiques se trouvent optimisés.

Une autre stratégie consiste à générer une couche de confinement : ainsi on peut utiliser des hétérojonctions avec au moins des structures bicouches qui permettent de confiner les 2 types de porteurs dans un plan (normal à leur trajectoire) du volume où les recombinaisons ont alors lieu.

5.3.4. Transition d’une simple injection vers une double injection

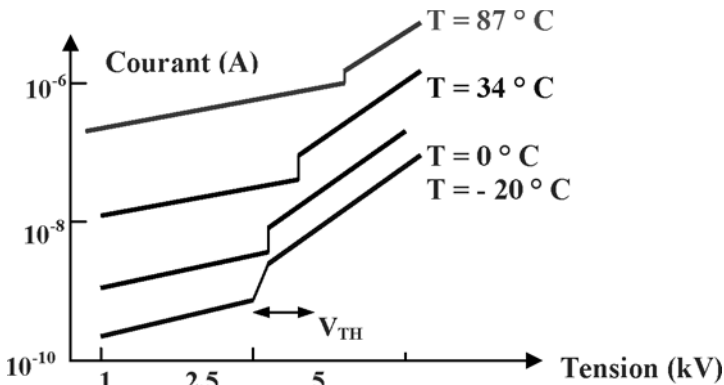


Figure 5.20-bis. Transition simple – double injection dans le cas de l’anthracène avec électrodes d’or. (D’après HWANG et KAO (1973) : [kao 81].)

À faible champ électrique, il peut arriver qu'une électrode puisse déjà injecter des électrons par exemple, alors que l'autre est incapable d'injecter des trous.

Pour une valeur de E_a plus élevée (et donc à partir d'un champ seuil), la deuxième électrode peut à son tour injecter, d'où la transition représentée sur la figure 5.20-bis pour l'anthracène avec des électrodes en or :

- pour des tensions $V < V_{TH}$, tension seuil d'électroluminescence, $J \propto V^2$ caractéristique d'une simple injection (de trous) dans un solide contenant des pièges à trous de niveaux discrets ;
- pour des tensions $V > V_{TH}$, $J \propto V^n$, avec $n > 6$ caractéristique d'un important courant qui peut être associé à une injection d'électrons par effet de champ (qui peut être produit par l'accumulation d'une charge d'espace suffisante à la cathode capable d'y favoriser une émission d'électrons par effet tunnel).

Quand il y a double injection, les courants s'additionnent, et si l'un est beaucoup plus intense que l'autre, c'est lui qui détermine la loi résultante.

5.4. Balance entre courant de recombinaison bimoléculaire et courant d'extraction aux électrodes : distinction entre fonctionnement OLED et OPV

Dans un système constitué par un matériau pris en sandwich entre deux électrodes, et éventuellement photoexcité (matériau dans lequel il y a destruction de l'état d'équilibre avec injection de charges, soit de façon électrique soit par photoexcitation), l'équation décrivant l'évolution de la concentration des porteurs fait intervenir la somme des taux de génération G et de recombinaison R des porteurs considérés ; en toute généralité, ce dernier taux R contient en fait deux termes :

- le taux de recombinaison monomoléculaire (recombinaison non radiative aux électrodes après que les porteurs se sont déplacés sur l'épaisseur d de l'échantillon à la vitesse de dérive $v = \mu E = d/\tau_{tr}$ où τ_{tr} est le temps de transit) ;
- le taux de recombinaison bimoléculaire de la forme (cf. § 5.1) : $\frac{dn}{dt} = -C_R np$, où C_R

est la constante caractéristique de ce mécanisme de recombinaison bimoléculaire, souvent notée β comme ci-dessous.

Dans le cas simple (où $\mu_n = \mu_p = \mu$) où $n = p$, on a $C_R np = \beta n^2$, et l'équation décrivant l'évolution de la concentration n des électrons (ou p des trous) s'écrit alors :

$$\frac{dn}{dt} = G - \frac{n}{\tau_{tr}} - \beta n^2 . \quad (1)$$

En fait, selon que l'on travaille :

- en cellule solaire : OPV ou on souhaite produire in fine une extraction de charges vers un circuit extérieur, et où on a donc intérêt à ce que les charges une fois séparées rejoignent sans aucune perte les électrodes où elles sont collectées,
- ou en électroluminescence : OLED ou l'on souhaite au contraire une recombinaison radiative des charges en évitant leur perte vers les électrodes,

la condition sur la valeur respective des termes de recombinaison monomoléculaire et bimoléculaire sera inversée.

Aussi, si on fonctionne en OPV (ou en OLED), on cherchera respectivement à minimiser (ou à renforcer) l'efficacité des recombinaisons bimoléculaires devant l'efficacité du transport des charges aux électrodes ; ce critère impose que le temps de transit τ_r des porteurs doit être plus court (ou plus long) que le temps de recombinaison bimoléculaire.

Finalement :

• en OPV, la condition pour que l'on n'ait que des disparitions/collections de charges aux électrodes, est que les recombinaisons monomoléculaires dominent les recombinaisons bimoléculaires, soit dans l'équation (1) : $\beta n < 1/\tau_{tr} = \mu E/d$ (puisque

$$v = \mu E = d/\tau_t), \text{ ce qui donne : } n < \frac{\mu E}{\beta d} ; \quad (2)$$

• en OLED, inversement on recherche à ce que les recombinaisons bimoléculaires (radiatives) dominent le phénomène de décharge aux électrodes ; pour cela, on doit avoir $\beta n > 1/\tau_{tr} = \mu E/d$, soit : $n > \frac{\mu E}{\beta d}$. (3)

Physiquement, la condition de capture (recombinaison) Langevine requiert le fait que le libre parcours d'une des charges doive être inférieur au rayon de capture r_c d'un type de porteur par l'autre : $\ell < r_c$: cette condition est remplie dans les semi-conducteurs à bande étroite où la mobilité est inférieure à $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$.

La recombinaison Langevine peut être vue comme la suite de la dérive des 2 porteurs sous l'influence du champ coulombien E_C , à laquelle correspond une densité de courant de la forme (en supposant par exemple l'électron fixe devant le déplacement du trou qui s'effectue alors par rapport à l'électron avec une mobilité $\mu_T = \mu_n + \mu_p$) :

$$j = pq\mu_T E_C = pq\mu_T \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_c^2}.$$

L'intensité I du courant qui en découle à travers la surface $S = 4\pi r_c^2$ de la sphère traversée par le flux de trous est alors :

$$I = jS = p\mu_T \frac{q^2}{\epsilon_0\epsilon_r}.$$

Les charges (trous) portées par ce courant se recombinent alors avec les électrons, avec un taux de recombinaison de la forme βp où β est la constante de recombinaison bimoléculaire (dans l'équation (1) βn a bien les dimensions de l'inverse d'un temps, c'est-à-dire d'une probabilité (taux) de recombinaison) ; à ce taux de recombinaison, il correspond un courant de recombinaison de la forme $q\beta p$. Pour que ce courant de recombinaison corresponde exclusivement à des recombinaisons de type Langevin, il faut qu'il soit strictement égal au courant I calculé précédemment : $q\beta p = p\mu_T q^2 / \epsilon_0\epsilon_r$,

soit :

$$\beta = \frac{q\mu_T}{\epsilon_0\epsilon_r} \stackrel{\text{notation}}{=} \beta_L, \quad (4)$$

forme de la constante de recombinaison bimoléculaire pour que les recombinaisons s'effectuent selon le modèle de Langevin (recombinaison bimoléculaire sous l'effet du champ coulombien provenant de l'interaction coulombienne entre électron et trou).

En reportant cette dernière expression (4) de β :

- dans la condition (2) : cas de l'OPV où $n < \frac{\mu E}{\beta d}$, on obtient : $n < \frac{\mu}{\mu_T} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r E}{qd}$.

Remarquons que la densité superficielle de charge σ_s est de la forme :

$$\sigma_s = n_s q = \frac{Q}{S} = \frac{C}{S} V = \frac{S \varepsilon_0 \varepsilon_r}{S d} V = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{V}{d} = \varepsilon_0 \varepsilon_r E, \text{ où } n_s \text{ représente la densité}$$

superficielle des porteurs de charge ; on en déduit que $n_s = \varepsilon_0 \varepsilon_r E / q$, si bien que

l'inégalité précédente $n < \frac{\mu}{\mu_T} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r E}{qd}$, s'écrit : $n < \frac{\mu}{\mu_T} \frac{n_s}{d}$, soit aussi :

$$nd < (\mu / \mu_T) n_s ; \quad (5)$$

- en considérant que l'une des charges est beaucoup plus mobile que l'autre, on a $\mu \approx \mu_T$ et (5) devient : $nd < n_s$. Pour sa part, l'égalité $nd = n_s$ correspond à des recombinaisons bimoléculaires non négligeables ; elle est obtenue lorsque la charge totale interne à l'échantillon d'épaisseur d est égale à la densité superficielle de charge (c'est-à-dire la densité de charge portée par les armatures du condensateur constitué par les deux électrodes qui prennent en sandwich l'échantillon d'étude). Cette condition est donnée comme étant la limite du régime linéaire du photocourant en régime permanent d'une cellule solaire [ark 06] ;

- dans la condition (3), on obtient pour $\mu \approx \mu_T$: $nd > n_s$; ainsi la charge totale interne à l'échantillon d'épaisseur d doit être supérieure à la densité superficielle de charge pour un fonctionnement en OLED.

L'étude de ce coefficient β de recombinaison bimoléculaire a été spécifiquement menée dans le cas de cellules solaires à matériaux de faible mobilité [piv2 05].

5.5. Remarque sur la terminologie : « recombinaison géminée » [sch et fav 10]

Une recombinaison géminée est un mécanisme qui fait intervenir deux charges de signe opposé et d'origine commune (charges « parents »), c'est-à-dire que ces charges une fois dissociées restent malgré tout corrélées par leur origine antérieure avant leur recombinaison dite alors géminée).

Ainsi, si par photoexcitation on génère un exciton (cf. §5.1 et chapitre 6) et que cet exciton est dissocié, on a 2 charges obtenues par dissociation (il est inutile de dire dissociation géminée, puisque toute dissociation, chimique ou électronique, produit deux [voire plus] objets à partir d'un seul). Ensuite, la recombinaison des charges peut intervenir selon différents mécanismes :

- si les 2 charges obtenues par dissociation restent liées l'une à l'autre, c'est-à-dire restent à une distance moyenne l'une de l'autre inférieure au rayon de capture r_c (rayon de Langevin défini au §5.1) de la recombinaison coulombienne, elles ont une probabilité de recombinaison géminée à tout moment, mais avec une cinétique qui n'a rien à voir avec celle d'une recombinaison bimoléculaire ;
- si les 2 charges obtenues par dissociation s'éloignent fortement l'une de l'autre en sortant de leur rayon d'action mutuel (rayon de capture de Langevin), on peut considérer que leur probabilité de recombinaison ensemble est pratiquement nulle (c'est-à-dire

négligeable devant les autres probabilités de recombinaison) : la recombinaison, lorsqu'elle a lieu, se produit alors de façon indépendante pour chaque charge issue de la dissociation, et peut être :

- soit bimoléculaire :
 - recombinaison bande à bande entre un électron et un trou ne provenant pas de la même dissociation (et pouvant provenir soit de dissociations différentes, soit de charges complémentaires : pour un électron qui se recombine la charge complémentaire est un trou peuplant indépendamment la bande HOMO, et pour un trou qui se recombine la charge complémentaire est un électron peuplant indépendamment la bande LUMO),
 - recombinaison entre une des charges et un piège chargé avec un signe opposé, mais avec bien entendu une cinétique différente de la précédente ;
- soit monomoléculaire (recombinaison d'une des charges avec un piège non chargé : dislocation, aux électrodes...)

Pour sa part, la recombinaison bimoléculaire dépend du produit des densités de porteurs, contrairement à la recombinaison géminée qui est un événement individuel et qui n'affecte qu'une paire de porteurs : en général, sa cinétique est donc indépendante de la densité des paires.

Dans le cas d'une recombinaison bimoléculaire entre un électron (appartenant à un effectif de densité n) et un trou (appartenant un effectif de densité p), la probabilité de recombinaison est d'autant plus importante que le produit $n.p$ est grand. Si la recombinaison du porteur mobile a lieu avec un piège chargé (et de signe opposé), la recombinaison dépend de la mobilité du porteur libre.

6. Cas particulier : la conduction par effet Poole-Frenkel

Elle se rencontre dans les solides contenant des centres ionisables qui se comportent comme des pièges de type coulombien.

6.1. Pièges coulombiens

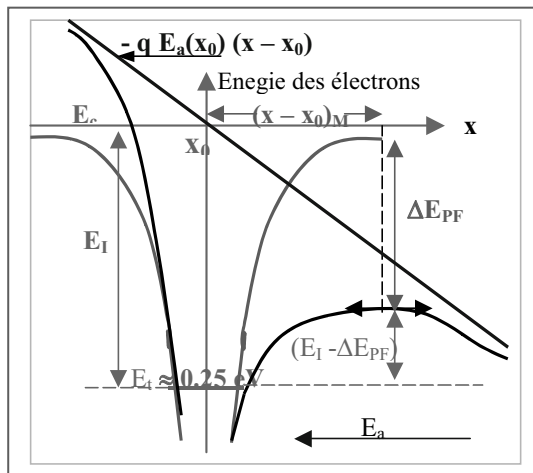


Figure 5.21. Effet d'un champ électrique sur un piège coulombien.

Ces pièges sont positivement chargés lorsqu'ils sont vides (par exemple charge + q avant capture d'un électron), neutres lorsqu'ils sont pleins. Typiquement, l'énergie potentielle d'un électron (repéré par x) dans le piège coulombien (centré en x₀) est de la forme (avec ε = ε₀ε_r : permittivité absolue du milieu) : U (x - x₀) ≈ - q² / 4π ε₀ ε |x - x₀|.

Si E_t représente le niveau de liaison, l'énergie d'ionisation (égale en module à E_t) est modifiée (abaissée de ΔE_{PF}) par application d'un champ E_a : en présence de ce champ, l'énergie totale d'un électron devient U = - q E_a(x₀) (x - x₀) - q² / 4π ε |x - x₀| ; la condition 0 = (dU/dx)_{x = x_M} permet alors de déterminer (x - x₀)_M = [q / 4π ε E_a(x₀)]^{1/2}. Finalement, avec ΔE_{PF} = (U)_{(x - x₀)_M} on obtient :

$$\Delta E_{PF} = (q^3 E_a / \pi \epsilon)^{1/2} = \beta_{PF} E_a^{1/2}, \text{ avec } \beta_{PF} = (q^3 / \pi \epsilon)^{1/2}.$$

La barrière initiale E_I devient E_I - ΔE_{PF} en présence de E_a.

Pour les matériaux organiques (isolants), ε_r est petit (≈ 3) et (x - x₀)_M est « grand » :

$$(x - x_0)_M \text{ (en } \mu\text{m)} \approx 40 / \sqrt{E_a}, \text{ si } E_a \text{ en V/m, soit } (x - x_0)_M \approx 100 \text{ nm.}$$

Par ailleurs, ΔE_{PF} est grand aussi ; on a : ΔE_{PF} (en eV) ≈ 8.10⁻⁵ √E_a si E_a en V/m, soit ΔE_{PF} ≈ 0,1 eV pour E_a ≈ 10⁵ V/m.

Si E_a croît, (x - x₀)_M diminue, et l'émission électronique tend vers un processus d'effet tunnel.

6.2. Conduction par effet Poole-Frenkel (discrimination avec l'effet Schottky)

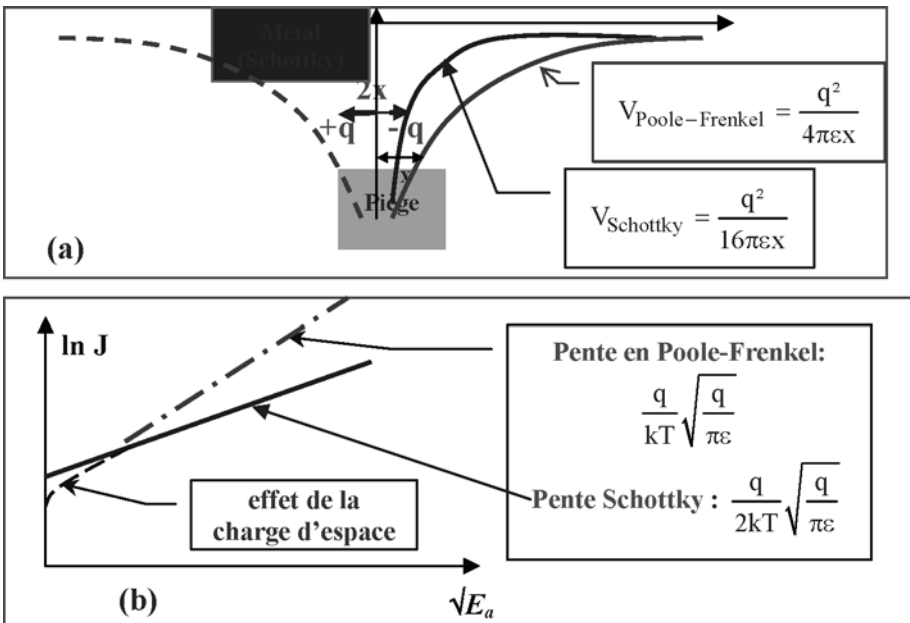


Figure 5.22. (a) Potentiels Poole-Frenkel et Schottky ; (b) : représentation comparative des lois Poole-Frenkel et Schottky.

L'effet Poole-Frenkel (appelé parfois effet Schottky interne) est rattaché dans les solides au mouvement des électrons issus des centres ionisables : ces derniers étant eux-mêmes peu mobiles dans les solides, ils ne participent pas à la conduction.

Si $n(0)$ est la concentration des électrons dépiégés dans le solide en l'absence de champ E appliqué, cette concentration est modifiée par l'application de ce champ qui abaisse la barrière vue par les électrons d'une quantité $\Delta E_{PF} = \beta_{PF} E^{1/2}$, avec $\beta_{PF} = (q^3/\pi\epsilon)^{1/2}$.

En présence de E , cette concentration de charges dépiégées (et qui participent donc au transport) est augmentée et devient :

$$n(E) = n(0) \exp(\Delta E_{PF}/kT) = n(0) \exp(\beta_{PF} E^{1/2}/kT), \quad (1)$$

et la conductivité suit alors une loi en $\exp(\beta_{PF} E^{1/2}/kT)$:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[\left(\frac{\beta_{PF}}{kT}\right) E^{1/2}\right] \quad (2)$$

On peut remarquer que cette loi, dite de Poole-Frenkel, est de la même forme que celle trouvée lors d'une émission Schottky : dans ce dernier cas, la loi est plus exactement en $\exp[(\beta_{PF} E^{1/2}/2kT)]$, car à la place de la force coulombienne (en $1/4\pi\epsilon x^2$), c'est la force image (en $1/4\pi\epsilon[2x]^2 = 1/16\pi\epsilon x^2$) qui intervient dans l'émission Schottky (figure 5.22-a).

Dans les deux cas, on a une loi linéaire $\ln J = f(\sqrt{E})$ (figure 5.22-b) ; en réalité, il est parfois difficile de distinguer les deux mécanismes bien que les pentes diffèrent d'un facteur 2, et que l'origine physique des deux lois soit différente (l'une, effet Schottky, est une limitation du courant par l'émission de l'électrode et l'autre, Poole-Frenkel, est une limitation du courant par le volume du matériau). Cela peut être dû à différents facteurs : incertitude sur la valeur de ϵ (au champ considéré), au fait que les puits puissent se chevaucher et produire un dépiégeage dans un site voisin plutôt que dans la bande de conduction, à la représentation unidimensionnelle du transport...

En fait, cette loi Poole-Frenkel est parfois modifiée, pour porter non seulement sur la dépendance de la concentration avec le champ électrique, mais aussi sur la dépendance de la mobilité avec ce champ électrique ; elle est ainsi particulièrement utile pour justifier l'aménagement des lois de transport proposées dans les composants organiques, où la mobilité suit effectivement une loi de ce type en présence d'un champ électrique E (loi de variation de μ en \sqrt{E} comme introduit au chapitre 4). Nous allons donner au paragraphe suivant une illustration d'une telle modification de cette loi.

7. Exemple d'application

Comme application de l'utilisation des lois présentées au cours de ce chapitre, nous allons traiter le cas de l'étude du composite P3HT :PCBM couramment utilisé dans les cellules solaires organiques (et qui ont été les premières à conduire à des rendements énergétiques autour de 6 % : cf. le chapitre 10). La structure étudiée ici est une structure sandwich ITO/P3HT :PCBM/Al, où la couche active P3HT :PCBM a une épaisseur d'environ 200 nm et où le composite correspond à un rapport en masse 30 :24 ; la surface active (déterminée par le recouvrement commun entre l'anode ITO et la cathode) Al est de 25 mm². Les caractéristiques $I(V)$ ont été tracées entre 80 K et 480 K, pour la

plage de tension $[-4V, +4V]$. Pour chaque tension, la polarisation est maintenue constante durant 1 seconde avant la mesure effectuée avec un pas de 0,1 V à l'aide d'un analyseur d'impédance (Agilent 4294 A fonctionnant en mode circuit RC parallèle avec un signal alternatif de 50 mV).

La forme des caractéristiques expérimentales conduit en fait à distinguer deux domaines d'étude pour la modélisation (travail de Peiqing Yu dans le cadre du contrat ANR Conaposol [yu 09]) :

- le domaine de faible polarisation $[0,2 V - 1,5 V]$ avec comme paramètre la température variant entre 180 et 260 K (domaine de température modérée), où le modèle Poole-Frenkel est bien adapté pour décrire le comportement électrique ;
- le domaine de polarisation plus élevée $[1,6 V - 4 V]$ avec comme paramètre la température variant entre 80 et 170 K (basse température), où ce sont les modèles de type SCLC qui se prêtent le mieux à la description du transport électrique.

7.1. Utilisation du modèle Poole-Frenkel et de sa forme modifiée : mobilité de Poole-Frenkel ; domaine des températures intermédiaires et des basses tensions (0,2 – 1,5 V)

Dans le modèle précédent, en l'absence de champ électrique, la concentration des charges dépiégées (et donc considérées comme libres et de densité maintenant notée n_l) est de la forme (avec $E_t \equiv E_i$, profondeur des puits de potentiel en l'absence de champ appliqué : cf. la figure 5.21) :

$$n(0) = n_l = n_d \exp(-E_t/kT), \quad (3)$$

où n_d représente la densité des dopants (des pièges occupés à 0K).

De façon plus précise, on peut dire [chen 05] pour le cas d'un matériau excitonique (comme celui de notre étude), que n_d peut correspondre à la concentration d'électrons liés initialement avec un trou dans chaque exciton généré, si bien que E_t représente la profondeur du puits coulombien dans lequel se trouve l'électron (et n_d représente donc en fait la concentration d'excitons formés) ; rappelons que dans les organiques cette formation d'excitons est favorisée par la faible permittivité diélectrique de ces matériaux qui produit une forte liaison coulombienne entre électron et trou au sein de cette entité exciton. La présente étude étant cependant effectuée dans l'obscurité, le nombre d'excitons doit être particulièrement faible ; les charges impliquées proviennent probablement d'une forme différente de piégeage, que l'on attribuera ici pour couper court à des charges dans des états localisés dont l'existence est largement admise dans les matériaux π -conjugués : cf. le chapitre 4 ou par exemple [hor 07].

Ainsi que nous l'avons vu, dans le modèle de type Poole-Frenkel, la concentration n_l de charges libres précédente est augmentée en présence d'un champ électrique E, pour devenir $n(E) = n_l$, soit :

$$n = n_l \exp\left[\left(\beta_{PF}/kT\right)E^{1/2}\right] \quad (4)$$

en notant donc par n_l la concentration des charges dépiégées qui se déplacent de site en site en l'absence de champ électrique E (charges dites libres).

Si on note par μ_0 la mobilité de ces charges de densité n (et de mobilité considérée comme indépendante de E, c'est-à-dire pouvant correspondre à $E = 0$), la loi d'Ohm $J = qn\mu_0 E$ peut s'écrire en présence d'un champ $E = V/d$ (avec $\beta_{PF} = (q^3/\pi\epsilon)^{1/2}$) :

$$J = qn\mu_0 \left(\frac{V}{d} \right) = qn_d\mu_0 \frac{V}{d} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \exp\left[\left(\frac{\beta_{PF}}{kT}\right)\left(\frac{V}{d}\right)^{1/2}\right]. \quad (5)$$

Cette loi peut aussi s'écrire sous la forme :

$$J = J_0 \exp\left[A\left(\frac{V}{d}\right)^{1/2}\right], \quad (6)$$

où :

$$A = \frac{\eta}{kT} = \frac{\beta_{PF}}{kT} \quad (7), \quad \text{et } J_0 = q \frac{V}{d} n_d \mu_0 \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (8)$$

La représentation de la caractéristique dans le domaine de polarisation $V \in [0.2V, 1.5V]$ doit alors se faire dans une représentation $\log(J/V) = f(V^{1/2})$ pour vérifier que le transport s'effectue bien selon le modèle proposé : on obtient effectivement une droite (figure 5.23-a), mais en désaccord avec cette simple théorie de Poole Frenkel, le coefficient A ne conduit pas à une droite qui passe par l'origine dans la représentation $A/d^{1/2} = f(1/T)$: figure 5.23-b.

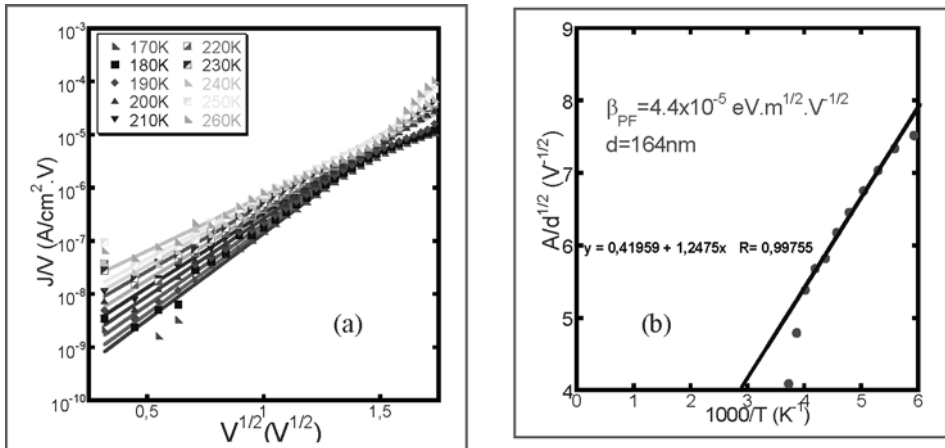


Figure 5.23. (a) Caractéristique $J/V = f(V^{1/2})$ à différentes températures $T \in [80 - 170 K]$, et (b) droite $A/d^{1/2} = g(1/T)$ ne passant pas par l'origine.

Ce désaccord impose une modification de la représentation initiale de Poole-Frenkel. Pour cela, on peut considérer que le transport s'effectue dans un potentiel qui présente des fluctuations entre les puits de potentiels (de profondeur E_t) susceptibles de piéger les charges (figure 5.24-a) ; ces fluctuations (de profondeur E_μ) ne « bloquent » pas les charges comme les puits de profondeur $E_t \gg E_\mu$ (puits qui conditionnent la densité de charges libres n_1), mais modifient la mobilité des charges (figure 5.24).

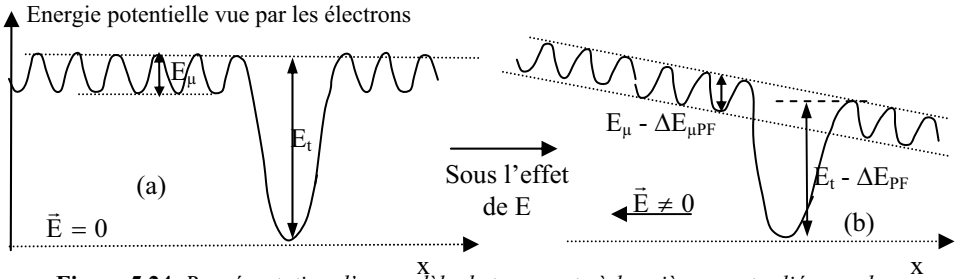


Figure 5.24. Représentation d'un modèle de transport où les pièges sont reliés par des fluctuations de potentiel dont les hauteurs de barrières sont modifiées par un champ E de la même manière que le sont les profondeurs des niveaux pièges.

En considérant que l'effet du champ électrique E sur les barrières associées aux fluctuations (et de hauteur E_μ) est semblable à l'effet de ce champ sur les puits coulombiens de profondeur E_t (figure 5.24-b), la loi de variation de la mobilité en fonction de E doit être semblable à celle suivie par les densités de charge dans le modèle simple de Poole Frenkel. Par analogie avec (4), on peut alors considérer que dans l'expression (5), la mobilité μ_0 des charges libres doit être remplacée par une mobilité μ_1 qui dépend du champ électrique, et dont la forme doit correspondre à celle établie pour la concentration (mobilité dite de Poole-Frenkel) :

$$\mu_1 = \mu_0(T) \exp\left[\left(\alpha_{PF}/kT\right)E^{1/2}\right], \quad (9)$$

où α_{PF} est l'analogie du coefficient de Poole-Frenkel et où $\mu_0(T)$ est la mobilité en champ nul, mais qui ici doit être différente de μ_0 ; en effet, dans ce nouveau modèle, la mobilité en champ nul $\mu_0(T)$ doit être plus faible que dans le modèle simple où on ne considère pas de fluctuations de potentiel (et où elle vaut μ_0); elle est alors supposée suivre maintenant une loi analogue à (3), si bien que l'on peut écrire :

$$\mu_0(T) = \mu_0 \exp\left(-E_\mu/kT\right) \quad (10)$$

où μ_0 représente la mobilité des porteurs libres dans le matériau parfait en dehors de toute perturbation (pièges, fluctuations électrostatiques...) [chen 05]. Il en résulte que :

$$\mu_1 = \mu_0 \exp\left[\left(-E_\mu + \alpha_{PF}E^{1/2}\right)/kT\right] \quad (11)$$

En remplaçant dans (5) μ_0 par μ_1 donnée par (11), on obtient :

$$J = qn_d\mu_1 \frac{V}{d} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \exp\left[\left(\frac{\beta_{PF}}{kT}\right)\left(\frac{V}{d}\right)^{1/2}\right] \stackrel{(11)}{=} qn_d\mu_0 \frac{V}{d} \exp\left[\left(\frac{-E_{t,\mu} + \eta E^{1/2}}{kT}\right)\right],$$

avec *a priori* :

$$E_{t,\mu} = E_t + E_\mu, \text{ et } \eta = \alpha_{PF} + \beta_{PF}.$$

On peut écrire l'expression précédente de J sous une forme plus condensée et qui remplace (6) :

$$J = J_{0J} \exp \left[A_J \left(\frac{V}{d} \right)^{1/2} \right] \tag{12}$$

avec $J_{0J} = qn_d\mu_0 \frac{V}{d} \exp \left[-\frac{E_{t,\mu}}{kT} \right]$, et $A_J = \frac{\eta}{kT}$.

En fait, dans un composant, le champ électrique interne est affecté à la fois par n_i et par μ_i , si bien que n_i et μ_i sont couplés l'un à l'autre : la théorie montre alors que le terme η doit tenir compte de ce facteur de couplage et que le coefficient $A_J = \frac{\eta}{kT}$ doit être de la forme [yu 09] : $A_j = \alpha + \frac{\beta_{PF}}{kT}$, en accord avec la représentation de la figure 5.23-b.

L'énergie d'activation $E_{t,\mu}$ de la densité de courant peut être déduite de la représentation $\log \left(\frac{J_{0J}}{V} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$ qui est bien linéaire : figure 5.25 ; on obtient ainsi : $E_{t,\mu} = 0,19 \text{ eV}$ (ordre de grandeur classique pour des niveaux de piégeage).

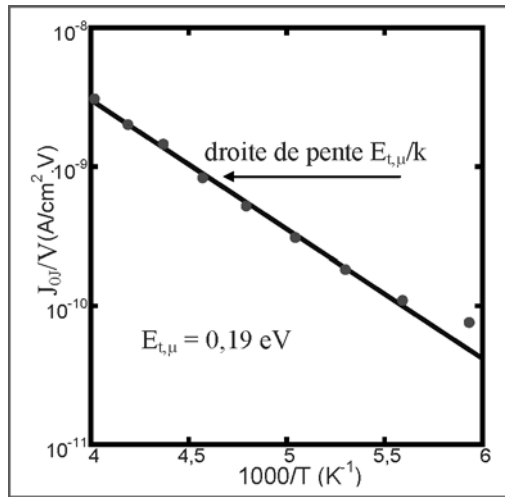


Figure 5.25. Courbe $\log(J_{0J}/V) = f(1/T)$ dont la pente permet de déduire $E_{t,\mu} = 0,19 \text{ eV}$.

7.2. Utilisation des courants limités par la charge d'espace (lois SCLC ou TCL) : étude du domaine des basses températures et des tensions modérées (1,6 – 4 V)

Dans le domaine des basses températures, et pour le domaine des polarisations modérées $V \in [1,6V, 4V]$, on va considérer deux interprétations successives possibles du comportement électrique.

7.2.1. Analyse des résultats à l'aide de la forme du courant obtenue avec des pièges profonds distribués selon une gaussienne : loi TCL (§4.7.2)

Dans ce cas la forme du courant est (cf. § 4.7.2) :

$$J_{\text{exp}} = q^{(1-m)} \mu_n N_c \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{m+1} \left(\frac{m}{m+1} \frac{\varepsilon}{N_t} \right)^m \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}}$$

qui peut être aussi écrite sous la forme (loi TCL) :

$$J_{\text{exp/TCL}} = K V^s, \tag{13}$$

avec $s = m + 1 = T_t/T + 1$, et $K = \frac{q\mu_n N_c}{d} \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{m+1} \left(\frac{m}{m+1} \right)^m \left(\frac{\varepsilon}{qN_t d^2} \right)^m$. (14)

Le tracé des caractéristiques à diverses températures sous la forme $\ln J = f[\ln V]$ est donné à la figure 5.26-a, où l'on constate une bonne linéarité en dehors des basses tensions en accord avec la loi donnée par l'équation (16).

En accord avec une des équations (14) : $s = T_t/T + 1$, la représentation $s = f(1/T)$ est linéaire, dont on déduit $T_t \approx 480$ K. On doit cependant noter sur la figure 5.26-b que la droite ne coupe pas l'axe des ordonnées (variable s) exactement en 1 pour $1/T = 0$, contrairement à ce que prévoit la loi TCL (une explication possible de cet écart peut provenir du fait qu'on ne tient pas compte ici de la dépendance de μ avec E : voir aussi la fin du § 2.2.3.2. du chapitre 9).

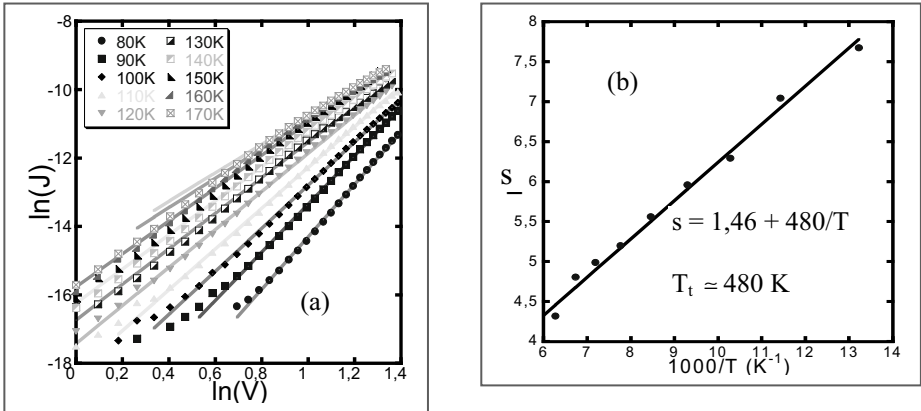


Figure 5.26. (a) Caractéristique $\ln J = f(\ln V)$ qui vérifie la loi TCL en dehors des plus basses tensions, et (b) représentation de $s = f(1/T)$ dont on déduit $T_t \approx 480$ K.

7.2.2. Analyse des résultats à l'aide d'un courant SCL en présence de pièges discrets : loi J_{sp} du §4.6.2, avec la mobilité qui suit une loi de Gill (§6.5 du chapitre 4)

On se propose maintenant d'analyser les mêmes résultats expérimentaux à l'aide de la forme du courant obtenue avec la loi SCL en présence de pièges discrets de faible profondeur (§ 4.6.2) : loi J_{sp} , dans laquelle on suppose en plus que la mobilité suit une loi de Gill (§6.5 du chapitre 4).

On a ainsi : d'une part (équation 9 du § 4.6.2) : $J_{sp} = \frac{9}{8} \epsilon \mu_{eff} \frac{V^2}{d^3}$,

et d'autre part une mobilité (loi de Gill du §6.5 au chapitre 4) :

$$\mu_{eff}(T, E) = \mu(0, T) \exp(\gamma \sqrt{E}) = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Delta_0}{kT}\right) \exp\left(G \frac{\sqrt{E}}{kT_{eff}}\right), \text{ avec } \frac{1}{T_{eff}} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0};$$

dans cette dernière expression Δ_0 est l'énergie d'activation en champ nul, et G est de la forme β_{PF} si le transport est limité par les charges d'espace de volume, ou de la forme $\beta_{PF}/2 = \beta_S$ si le transport est contrôlé par une barrière Schottky à l'interface.

En supposant que la mobilité varie suffisamment peu pour permettre son introduction dans l'expression de J_{sp} obtenue en fait en supposant que la mobilité est indépendante de E , la densité de courant peut alors être écrite sous la forme :

$$\frac{J_{sp}}{V^2} = \frac{9}{8} \epsilon \mu_{eff} \frac{V^2}{d^3} = J_0 \exp\left(\frac{\gamma}{d^{1/2}} V^{1/2}\right) \text{ avec } J_0 = \frac{9}{8} \epsilon \mu_0 \frac{1}{d^3} \exp\left(-\frac{\Delta_0}{kT}\right) \quad (15)$$

(on remarquera que l'équipe de Conwell a mené une démarche voisine en introduisant l'expression de la mobilité de type Poole-Frenkel dans la loi d'ohm : cf. le chapitre 9, §2.2.3.2).

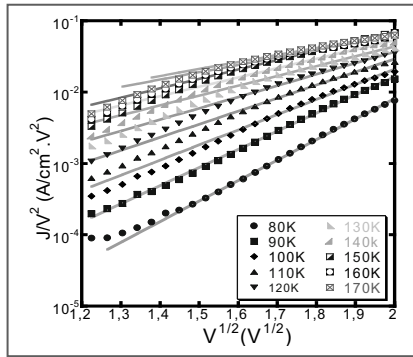


Figure 5.27. Caractéristique $\ln(J/V^2) = f(1/T)$ qui est une droite en accord avec la loi J_{sp} où la mobilité suit la loi de Gill.

La caractéristique $\ln(J/V^2) = f(1/T)$ est une droite (figure 5.27), conformément aux prédictions de la loi décrite par l'équation (15).

Par ailleurs, comme $\frac{\gamma}{d^{1/2}} = \frac{G}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$, la représentation $\frac{\gamma}{d^{1/2}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permet de déterminer

G que l'on trouve de la forme $G = \beta_{PF}/2 = \beta_S$ (figure 5.28-a) ; d'autre part, la représentation $J_0 = f(1/T)$ permet de déterminer $\Delta_0 = 0,13$ eV (figure 5.28-b).

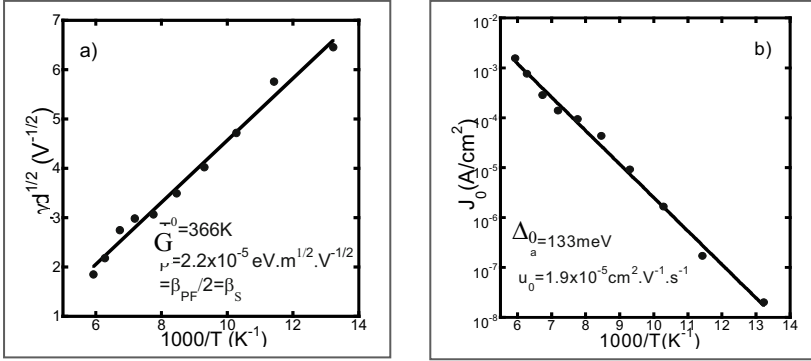


Figure 5.28. (a) Droite $\gamma d^{1/2} = f(1/T)$ dont on déduit $G = \beta_{\text{S}}$ et
(b) droite $J_0 = f(1/T)$ dont on déduit $\Delta_0 = 0,13 \text{ eV}$.

7.2.3. Discussion sur le choix de la loi à retenir

Les deux représentations avec les lois J_{TCL} ou $J_{\text{SP}\mu}$ (courants J_{SP} où la mobilité suit la loi de Gill) semblent convenir puisque les représentations expérimentales des caractéristiques semblent suivre les formes analytiques des deux lois, à une exception près : l'exposant s de la loi $J_{\text{exp/TCL}}$ diffère légèrement (d'environ 0,5) de sa valeur théorique attendue (puisque pour $1/T = 0$ on trouve $s \approx 0,5$ au lieu de 1). De plus, on doit remarquer que la loi $J_{\text{exp/TCL}}$ est conditionnée par le remplissage des pièges (jusqu'à la polarisation qui fini de remplir les pièges), alors que la loi $J_{\text{SP}\mu}$ fait intervenir les deux types de charges (libres et piégées) puisqu'une mobilité effective tient compte de la « moyenne » qui s'effectue entre mobilité de charge libre et de charge piégée (du moins à tension suffisamment élevée). Pour essayer de déterminer quel modèle est le plus acceptable, P. Yu a comparé les deux modèles à un troisième modèle dit SCLC2 dans lequel au courant de la forme $J_{\text{exp/TCL}}$ (courant limité par les charges d'espace localisées sur les pièges) est ajoutée une composante représentant la contribution des courants de charges libres (courant J_{S} où le remplissage des pièges n'intervient pas : équation (2) du §4.3.2).

L'accord entre le tracé expérimental de la courbe $J = f(V)$ avec la courbe théorique représentant $J_{\text{exp/TCL}}$ est obtenu pour des tensions inférieures à 2,3 V, alors que pour des tensions supérieures à cette tension limite 2,3 V, $J_{\text{SP}\mu}$ et $J_{\text{SCLC2}} = J_{\text{exp/TCL}} + J_{\text{S}}$ s'accordent bien avec la courbe expérimentale.

On peut finalement en conclure que c'est l'introduction de la composante de courant associé aux charges libres qui permet de faire accorder aux tensions plus élevées la courbe expérimentale avec les 2 courbes théoriques où cette composante de courant intervient ; inversement, l'absence de cette composante dans $J_{\text{exp/TCL}}$ fait que cette loi ne peut s'appliquer qu'aux basses tensions pour lesquelles les pièges ne sont pas encore remplis si bien qu'on n'a pas encore de charges libres dans le milieu (cf. Figure 5.14). En définitive, la conduction est limitée par les pièges pour $V \in [1\text{V}, 2.3\text{V}]$, et pour des tensions plus élevées les porteurs libres contribuent en plus au mécanisme de conduction. L'écart de 0,5 entre valeur théorique et expérimentale de s proviendrait ainsi de l'absence de prise en compte des porteurs libres par la loi $J_{\text{exp/TCL}}$.

Chapitre 6

Photophysique et processus optiques dans les milieux π -conjugués

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'origine des propriétés optiques observées dans les matériaux π -conjugués : en effet, ce sont elles qui vont gouverner en grande partie les propriétés des composants optoélectroniques actuellement développés à partir de ces milieux. La photophysique de ces matériaux est alors d'importance, puisque c'est la position en énergie des niveaux excités (électro- ou photo-excités) qui gouvernera les rendements/performances des OLEDs, des cellules solaires organiques (et évidemment des lasers photo-pompés [gehe 00], mais que nous ne traiterons pas en détail dans cet ouvrage).

En dépit d'intenses études des propriétés optiques linéaires et non linéaires [sko 86] et [sko 98], l'établissement d'un modèle de base pour décrire les photo-excitations électroniques dans les matériaux π -conjugués est encore sujet à de larges controverses [varde 07] et [gre 95]. Tout d'abord, on peut rappeler que les modèles 1D avec absence de fortes interactions électrons-électrons ont été largement utilisés pour interpréter avec succès les propriétés optiques [sko 86] et [sko 98]. Dans ces modèles (cf. chapitre 3), les fortes interactions électron-réseau (phonons) conduisent à une rapide auto-localisation des excitations chargées, appelée effet polaronique. Alors, les excitations optiques à travers le gap E_G (gap de Peierls avec le polyacétylène) sont de nature bien différentes à celles rencontrées dans les semi-conducteurs conventionnels (formation-annihilation des paires électron-trou). On peut rappeler très brièvement que pour les polymères non dégénérés, c'est l'utilisation d'un hamiltonien avec les termes d'interaction électron-réseau (phonon) qui conduit à la description des charges excitées (en termes de polarons et/ou bipolarons) ; pour le trans-polyacétylène (polymère dégénéré), l'hamiltonien approprié aux polymères dégénérés [su 79] conduit à introduire la quasi-particule soliton pour décrire l'excitation associée à la séparation des deux états possibles (dégénérés) ; le même hamiltonien conduit pour le même matériau dopé avec un électron à une description polaronique du système.

Cependant, dans la photophysique des polymères conducteurs, il a été montré que les excitons singulets et triplets jouent un rôle majeur [varde 07], que nous allons préciser dans ce chapitre. Il est alors très important de noter que leur existence au point de vue théorique provient de l'introduction dans l'hamiltonien des termes d'interaction et de corrélations électron-électron, négligés généralement dans l'étude du transport électronique (chapitre 4). Aussi, l'introduction de ces interactions électron-électron est

indispensable pour décrire les différents états excités (photo-excités) des polymères π -conjugués, en particulier pour décrire la photoluminescence, l'électroabsorption... Finalement, dans les milieux π -conjugués, cette description en termes d'excitons ne peut plus être ignorée, avec, comme on le verra dans ce chapitre, la « notation exciton » qui présente une connotation différente de celle utilisée dans les semi-conducteurs où ils décrivent au plus simple une paire électron-trou (cf. chapitre 10 de Phys-Mat_AMJ).

En définitive, dans ces milieux organiques, les propriétés optiques sont en grande partie gouvernées :

- d'une part, par l'écart énergétique entre les niveaux quantiques qui apparaissent dans les structures organiques : c'est cet écart qui conditionne bien entendu les longueurs d'onde émises ou absorbées par la structure (et pour mémoire, nous reporterons en annexe, dernier paragraphe de ce chapitre, la construction et le repérage quantique des niveaux d'énergie qui apparaissent successivement dans un atome isolé à la suite de l'intervention de perturbations d'intensité décroissante) ;
- d'autre part, par les règles de transition (appelées aussi règles de sélection) qui précisent quelles sont les transitions permises entre les niveaux quantiques précédents.

De manière très générale, ces règles sont basées sur la conservation du moment cinétique total du système associé à l'émission ou à l'absorption d'un photon lorsqu'un électron transite d'un état d'énergie vers un autre.

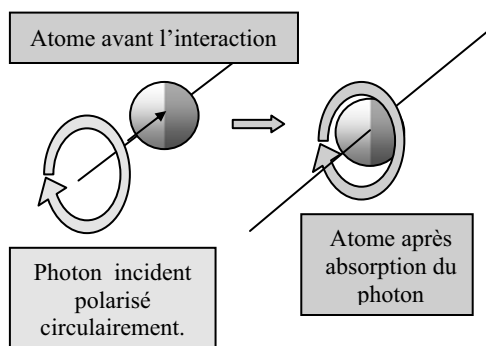


Figure 6.1. Sur cette figure, on a schématisé l'interaction photon-atome, au cours de laquelle un photon polarisé circulairement a transféré (absorption) son moment cinétique à un électron périphérique de l'atome.

La variation du moment cinétique de cet électron doit donc vérifier $\Delta l = \pm 1$.

De façon plus précise, il faut que la variation du moment cinétique de l'électron impliqué dans la transition radiative soit égale à 1. En effet, par définition, une transition radiative correspond à une transition qui met en jeu l'émission (ou l'absorption) d'un photon ; ce dernier est un corpuscule du type bosons (corpuscules indiscernables ne suivant pas le principe de Pauli : p. 8 de [bla 67]), si bien qu'un nombre quelconque de bosons peut occuper le même état quantique ; sa fonction d'état doit donc être symétrique (par rapport à la permutation des coordonnées entre deux particules) et

associée à un spin entier (propriété issue du postulat de symétrisation (p. 1374 de [coh 73]) et donc du principe de Pauli (p. 99 de [lev 68])), si bien que pour le photon on a $S = 1$.

Il en résulte les règles de sélection qui gouvernent les transitions radiatives et qui doivent être telles que le moment cinétique électronique varie, lors d'une telle transition, d'une quantité qui compense celle prise (émission) ou cédée (absorption) par le photon : cf. figure 6.1.

2. Niveaux d'énergie dans les édifices moléculaires : propriétés générales [atk 00]

2.1. Rappel de quelques propriétés de base

Les édifices moléculaires sont, ainsi que nous l'avons vu (chapitre 1), des milieux constitués par des molécules à l'intérieur desquelles les atomes sont liés entre eux par des forces intramoléculaires ; pour sa part, la solidité de l'édifice est assurée par les forces intermoléculaires. Les spectres moléculaires sont encore plus riches que les spectres atomiques à cause des possibilités de rotation et de vibration des molécules. Toutefois, compte tenu des valeurs des énergies vibrationnelles et de rotation, respectivement de l'ordre de $\Delta E_v \approx 0,1$ eV et $\Delta E_r \approx 0,005$ eV, les spectres associés ne sont pas situés à proximité du domaine du visible (domaine essentiellement exploré pour les composants électroluminescents ou photovoltaïques) ; cependant, on doit dès maintenant noter que lors de l'étude des seuls spectres électroniques qui eux mettent en jeu des énergies $\Delta E_e \approx 2$ à 6 eV (liées aux transitions électroniques à l'intérieur des orbitales moléculaires), ces énergies importantes peuvent également exciter les niveaux vibrationnels et rotationnels, si bien que les spectres électroniques correspondent plutôt à des bandes d'absorption qui regroupent des raies qu'il est difficile de résoudre. Tout comme pour les atomes, on définit pour les molécules des termes électroniques dont on propose ici une brève introduction : pour simplifier, on se limitera à les introduire dans le cas des molécules diatomiques.

2.1.1. Cas des molécules diatomiques hétéronucléaires

Dans le cas simplifié d'une molécule diatomique, appelons Oz l'axe qui joint les deux atomes : c'est un axe de symétrie qui est tel que l'hamiltonien est invariant au cours d'une rotation autour de cet axe tout comme L_z ; il en résulte que L_z et H commutent, si bien qu'ils peuvent avoir un même système de fonctions propres. On introduit habituellement la valeur absolue $\Lambda \hbar = |M| \hbar$, de la projection du moment cinétique sur l'axe de symétrie Oz ; avec $M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ on a $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ qui correspond respectivement aux états $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$

En fait, pour $\Lambda \neq 0$, deux états sont possibles pour une même valeur de l'énergie : ils sont distingués par le sens de la projection du moment cinétique sur Oz, qui change de signe à la suite d'une opération de symétrie par rapport à un plan contenant l'axe Oz (L_z n'est pas invariant à la suite de cette opération O de symétrie), alors que l'énergie reste invariante dans cette opération (puisque la molécule est en fait symétrique par rapport à ce plan, ce qui assure la conservation de l'hamiltonien). Cette dégénérescence explique le choix de $\Lambda = |M|$ pour caractériser l'état d'énergie de la molécule (plutôt que celui de M dont les deux valeurs conduisent, pour $M \neq 0$, à la même valeur de l'énergie).

Le cas particulier $\Lambda = 0$ (état Σ) correspond au cas où la projection du moment cinétique est nulle ; L_z est alors invariant sous l'effet de O et commute avec O par

conséquent : L_z et O peuvent alors avoir un même système de fonctions propres avec H . Comme l'application successive de deux fois l'opérateur O ramène au point de départ, les valeurs propres t sont telles que $t^2 = 1$, soit $t = \pm 1$ (voir remarque ci-dessous) : les états Σ peuvent donner naissance en fait à deux états Σ^- ou Σ^+ , selon que les fonctions d'onde changent ou non de signe à la suite de l'application de O .

Pour sa part, et comme dans un atome, la composition des spins de tous les électrons de la molécule conduit à une valeur S du spin résultant : le terme moléculaire est alors décrit en portant la valeur $(2S + 1)$ en haut à gauche de la lettre associée à la valeur de Λ .

Remarque : rappelons rapidement la forme des valeurs propres associées à un opérateur I (inversion) qui transforme la variable x en $-x$.

Cherchons alors les fonctions propres de I qui doivent être telles que $I\psi(x) = t\psi(x)$, où t est la valeur propre ; d'autre part (propriété de définition de I) $I\psi(x) = \psi(-x)$, si bien que :

$$I\psi(x) = t\psi(x) \text{ et } I\psi(x) = \psi(-x) ;$$

multiplions à gauche ces deux égalités par I , ce qui donne :

$$\begin{aligned} I(I\psi(x)) &= tI\psi(x) = t^2\psi(x) \\ &= I(\psi(-x)) = \psi(x). \end{aligned}$$

Finalement, on a $t^2 = 1$, soit $t = \pm 1$, ce qui conduit à $\psi(-x) = \pm\psi(x)$: cela démontre que les fonctions propres associées à I sont soit symétriques ψ^+ , soit antisymétriques ψ^- .

Par ailleurs, si $H(x)$ est le hamiltonien tel que $H(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$, avec $V(x) = V(-x)$, on a aussi $H(x) = H(-x)$. On a ainsi $I H(x) = H(-x) = H(x)$, et le hamiltonien est invariant sous l'effet de I : il commute avec I et peut avoir le même système de fonctions propres que I (cf. §1.2 de Phys-Mat_AM) ; les fonctions propres de ce hamiltonien sont symétriques ou antisymétriques.

2.1.2. Molécules diatomiques homonucléaires

Ce sont des molécules de type A_2 , qui peuvent correspondre à des atomes A de la deuxième ligne de la classification de Mendeleïev, et notamment à C_2 (C [liaison] C , quel que soit le type de liaison), particulièrement intéressant pour les milieux organiques.

Ainsi que nous l'avons vu (chapitre 1), on obtient deux types d'orbitales moléculaires :

- les orbitales σ qui admettent comme axe de symétrie la droite joignant les deux atomes liés par covalence (axe Ox par exemple) ;
- les orbitales π qui admettent un plan de symétrie qui passe par l'axe (Ox) joignant les deux atomes et qui est perpendiculaire à un des axes normaux (axe Oy ou axe Oz) à celui qui joint les atomes (axe Ox).

Ces orbitales sont dites paires (et notées g pour « *gerade* » en allemand) lorsqu'à la suite de l'opération de symétrie par rapport au centre de symétrie de la molécule, le signe de l'orbitale ne change pas ; lorsque le signe change, elles sont notées u pour « *ungerade* ».

Sur la figure 1.20 du chapitre 1, on voit ainsi que :

- les orbitales liantes σ sont paires et notées ainsi σ_g , alors que les orbitales antiliantes σ^* sont impaires et notées σ_u^* ;
- les orbitales liantes π sont impaires et peuvent être notées π_u , alors que les orbitales antiliantes π^* sont paires et notées π_g^* .

On remarquera aussi que l'opération de symétrie par rapport au centre symétrie change \vec{r} en $-\vec{r}$: cette opération est appelée opération de parité I, qui est donc telle que la molécule homonucléaire soit invariante sous son effet.

2.2. Règle de sélection relative à la parité des orbitales pour les systèmes qui présentent un centre de symétrie

Typiquement, dans les cas classiques, on peut considérer que l'émission d'un photon lors d'une transition électronique est due à un comportement de type dipôle électrique oscillant de l'atome ou de la molécule (cf. la théorie du rayonnement du dipôle : par exemple, chapitre 1 de A. Moliton, *Processus fondamentaux en électromagnétisme*, Hermès, 2004). L'opérateur associé au moment dipolaire de l'édifice électronique

(atome ou molécule) peut être pris sous la forme : $\hat{M}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) = (-e) \sum_{i=1}^n \hat{r}_i$, où \vec{r}_i repère la

position des électrons ; c'est un opérateur impair (il change de signe lorsque tous les \vec{r}_i sont transformés en $-\vec{r}_i$). Son élément de matrice (moment dipolaire de transition) entre les états 1 et 2, caractérisés par les fonctions d'onde $\psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ et $\psi_2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$, est de la forme : $d = \iint \psi_1^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \hat{M}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) \psi_2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\tau_1 \dots d\tau_n$.

On peut alors remarquer que :

- d'une part, sous l'effet d'une transformation associée à l'opérateur inversion I, qui transforme \vec{r}_i en $-\vec{r}_i$ (et donc \vec{M} en $-\vec{M}$), ψ_1 et ψ_2 sont transformés en $\varepsilon_1 \psi_1$ et $\varepsilon_2 \psi_2$ avec $\varepsilon_1 = \pm 1$ et $\varepsilon_2 = \pm 1$ (fonctions d'ondes symétriques ou antisymétriques), si bien que sous l'effet de I, d devient égal à $-\varepsilon_1 \varepsilon_2 d$;
- d'autre part, dans le cas d'un système qui présente un centre d'inversion (de symétrie), d est invariant sous l'effet de la transformation associée à l'opérateur inversion I.

On en déduit que pour les systèmes qui présentent un centre d'inversion on a :

$$d = -\varepsilon_1 \varepsilon_2 d$$

Il en résulte que pour ces systèmes qui présentent un centre d'inversion :

- si $\varepsilon_1 \varepsilon_2 = -1$, alors $d \neq 0$; cela signifie que les systèmes qui présentent un changement de parité lors de la transition état 1 \rightarrow état 2 ($\varepsilon_1 \varepsilon_2 = -1$), produisent une transition radiative (moment dipolaire de transition $d \neq 0$) : en effet $\varepsilon_1 \varepsilon_2 = -1$ est obtenu soit pour $\varepsilon_1 = 1$ et $\varepsilon_2 = -1$ (transition état 1 symétrique \rightarrow état 2 antisymétrique), soit pour $\varepsilon_1 = -1$ et $\varepsilon_2 = 1$ (transition état 1 antisymétrique \rightarrow état 2 symétrique) ;

• si $\varepsilon_1 \varepsilon_2 = 1$, alors on doit avoir obligatoirement $d = 0$; cela signifie que les systèmes qui ne présentent un changement de parité lors de la transition état 1 \rightarrow état 2 ($\varepsilon_1 \varepsilon_2 = 1$), produisent une transition non radiative (moment dipolaire de transition $d = 0$) : en effet $\varepsilon_1 \varepsilon_2 = 1$ est obtenu soit pour $\varepsilon_1 = 1$ et $\varepsilon_2 = 1$ (transition état 1 symétrique \rightarrow état 2 symétrique), soit pour $\varepsilon_1 = -1$ et $\varepsilon_2 = -1$ (transition état 1 antisymétrique \rightarrow état 2 antisymétrique).

Finalement, pour les complexes qui présentent un centre de symétrie, la règle de sélection, dite règle de Laporte, indique que les seules transitions électroniques permises sont celles qui impliquent une variation de la parité des états, c'est-à-dire que les transitions qui vérifient :

$g \rightarrow u$ et $u \rightarrow g$ sont permises, alors que les transitions $g \rightarrow g$ et $u \rightarrow u$ sont interdites.

On voit ainsi que les transitions $\pi_u \rightarrow \pi_g^*$ sont permises (alors que $\sigma_g \rightarrow \pi_g^*$ est interdite).

On peut alors tout de suite remarquer que si la centrosymétrie est brisée (par exemple sous l'effet de mouvements de vibration), cette règle n'est plus respectée, si bien que des transitions $g \rightarrow g$ et $u \rightarrow u$ deviennent possibles : elles sont appelées transitions vibroniques.

2.3. Cas de molécules plus complexes. Existence et exemples classiques de chromophores

Dans ce paragraphe, nous présentons quelques exemples de chromophores types : groupes d'atomes sur lesquels les transitions radiatives sont localisées. Ici nous nous limiterons aux seuls chromophores organiques (et ne traiterons pas le cas des complexes de métaux de transition ou de terres rares introduits dans la précédente édition).

2.3.1. Généralités : niveaux d'énergie et transitions dans les molécules avec doubles liaisons

2.3.1.1. Molécules conjuguées

Les transitions radiatives observées proviennent de la transition d'un électron d'une orbitale π vers une orbitale π^* (absorption) ou d'une orbitale π^* vers une orbitale π (émission) :

- pour une double liaison non conjuguée et isolée, l'écart énergétique est de 7 eV ;
- lorsque cette liaison double appartient à un système conjugué, plus la liaison qui apparaît est délocalisée (c'est-à-dire que le nuage d'électrons π est plus étendu), et plus l'écart énergétique entre niveaux π et π^* est faible : c'est le comportement représenté à la figure 2.23 pour un système moléculaire devenant de taille de plus en plus grande où E_G diminue avec l'extension du système (avec l'effet de couplage entre orbitales adjacentes qui va en s'accroissant : zone 4 de la figure 2.3). L'écart énergétique se trouve ainsi translaté vers le visible (déplacement bathochrome avec une augmentation de la longueur d'onde d'absorption) : effet qui se produit par exemple lors de l'allongement de la chaîne du PPP (cf. chapitre sur les OLEDs). Cette transition est dite transition $\pi - \pi^*$.

La symétrie d'une orbitale π est u alors que celle d'une orbitale π^* est g (figure 1.20), si bien que la règle de Laporte pour un système centrosymétrique est bien respectée.

2.3.1.2. Molécules avec un doublet libre

Certaines molécules peuvent également posséder une (ou plusieurs) paire(s) d'électrons libres, c'est-à-dire une paire d'électrons non liants (non impliqués dans une liaison), et localisée sur un hétéro-atome comme l'oxygène ou l'azote. Les orbitales correspondantes sont de type n, et le passage d'un électron non liant (n) dans une orbitale antiliante comme π^* ou σ^* est possible ; les transitions correspondantes sont notées respectivement $n \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \sigma^*$.

Dans les composés contenant le groupement carbonyle $>C=O$ (actif à 290 nm) la transition est due aux électrons d'une paire non liants (libres) de l'oxygène : l'un de ces électrons peut être excité vers une orbitale π^* vacante, et la transition est appelée transition $n - \pi^*$.

Les électrons π qui sont délocalisés et les électrons non liants n sont faciles à exciter, d'où leur importance compte tenu de la grande aptitude qu'ils ont à être photo-excités.

Remarque

Dans une molécule comme le formaldéhyde (méthanal) : figure 6.2-c, les orbitales σ et π sont localisées entre le carbone et l'oxygène. On remarquera alors que la transition $n \rightarrow \pi^*$ présente un comportement particulier : en effet, lors de l'excitation (photo-excitation), c'est un électron non liant (de l'oxygène par exemple) qui passe dans une orbitale π^* à demi localisée sur le carbone et à demi localisée sur l'oxygène ; la transition $n \rightarrow \pi^*$ produit ainsi un transfert de charge de l'oxygène vers le carbone, avec une modification du moment dipolaire.

2.3.1.2. Schématisation des transitions possibles

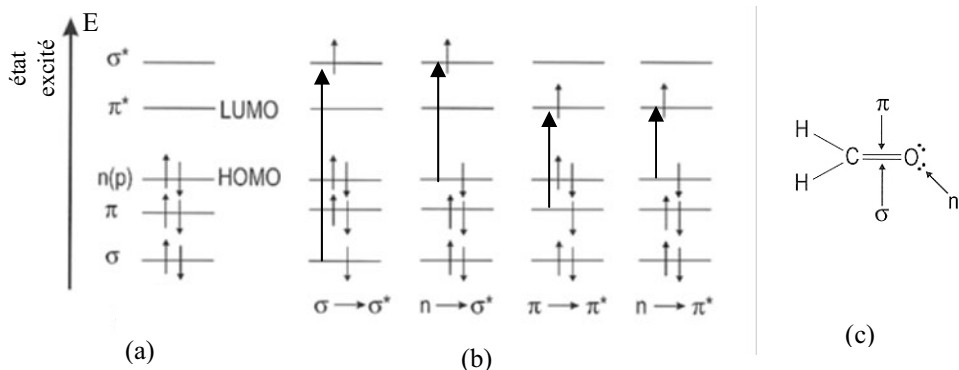
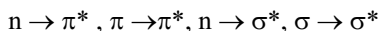


Figure 6.2. (a) Niveaux d'énergie des orbitales, (b) transitions électroniques possibles pour le méthanal (formaldéhyde) dont la structure chimique est représentée en (c).

Sur le schéma de la figure 6.2 relative au formaldéhyde, nous avons représenté les différents niveaux d'énergie des orbitales, ainsi que les transitions permises entre ces niveaux d'énergie (on n'a pas représenté la transition $\sigma_g \rightarrow \pi_u^*$ qui ne vérifie pas la règle de Laporte pour les systèmes centro-symétriques). L'ordre des énergies croissantes associées aux transitions permises est en principe le suivant :



On remarquera que pour représenter les transitions, on a appliqué la règle de sélection $\Delta S = 0$ établie dans le cas du couplage Russel-Saunders (et justifiée par la suite, ainsi que dans le dernier paragraphe/annexe de ce chapitre) : quand au sein d'une molécule un des deux électrons de spins opposés d'une orbitale moléculaire est promu sur un état excité, son spin reste en principe inchangé, si bien que le nombre quantique de spin résultant S reste lui aussi inchangé. Ici, le niveau fondamental vérifiant $S = s_1 + s_2 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$, soit une seule valeur pour $M_S = 0$, la multiplicité de ce niveau fondamental est $(2S + 1) = 1$: état singulet (un seul état décrit par la seule fonction $\Psi_{S,M_S} = \Psi_{0,0}$) ; l'état obtenu après transition (avec $\Delta S = 0$) vérifie donc lui aussi $2S+1=1$, si bien que les transitions ici considérées (permises) sont du type singulet \rightarrow singulet.

2.3.2. Effets de la structure moléculaire sur l'émission de fluorescence

2.3.2.1. Les différents types d'émission

L'émission de lumière par des matériaux soumis à une excitation non thermique est appelée luminescence (par opposition donc à l'incandescence qui correspond à l'émission de lumière chaude par excitation thermique). Selon le mode d'excitation, différents types de luminescence peuvent être obtenus, et notamment :

- par excitation électrique, on obtient l'électroluminescence ;
- par excitation suite à une réaction chimique, on obtient la chimiluminescence ;
- par excitation mécanique (frottement, déformation...), on obtient la triboluminescence ;
- par excitation suite à une élévation de température, on obtient la thermoluminescence ;
- par excitation à l'aide de rayonnement (α , β , γ , RX), on obtient la radioluminescence ;
- par excitation à l'aide d'électrons accélérés, on obtient la cathodoluminescence (émission des tubes cathodiques qui ont constitué jusque dans les années 2000 l'essentiel des écrans : téléviseurs, ordinateurs fixes...) ;
- par excitation à l'aide photons, on obtient la photoluminescence.

En réalité, ce dernier type de luminescence (photoluminescence) doit être décomposé en deux types d'émission :

- la fluorescence qui historiquement a été définie comme une émission instantanée de lumière suite à l'excitation générée par les photons absorbés ; de façon plus physique, cette émission est maintenant définie comme celle provenant de la désexcitation des états singulets excités vers les états singulets du niveau fondamental (cf. le §3.3). Le rendement quantique de fluorescence est alors défini comme étant le rapport entre le nombre de molécules qui retournent à l'état fondamental par émission de fluorescence et le nombre total de molécules photo-excitées ;
- la phosphorescence qui historiquement a été définie comme une émission de lumière décalée dans le temps (retardée) par rapport à l'excitation photonique ; en fait, elle doit être physiquement définie comme l'émission provenant des transitions des états triplets excités vers les états singulets du niveau fondamental (cf. le §3.3).

2.3.2.2. Les principales structures moléculaires produisant la fluorescence [val 04]

- Les hydrocarbures aromatiques : en fait, la plupart des matériaux fluorescents présentent un caractère aromatique (seuls quelques composés aliphatiques saturés sont fluorescents). C'est ainsi que le naphthalène, l'anthracène, le naphtacène et le pentacène présentent une émission de fluorescence située respectivement dans l'UV, le bleu, le vert et le rouge ; les transitions sont du type $\pi \rightarrow \pi^*$, et un accroissement du degré de conjugaison (associée à une augmentation du système de délocalisation des électrons π) produit un déplacement bathochrome de l'émission (cf. §2.3.1.1), ainsi qu'une augmentation du rendement quantique de fluorescence.

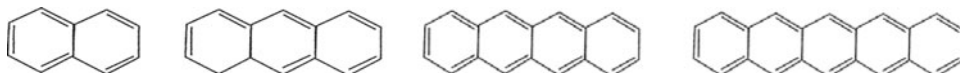


Figure 6.3. De gauche à droite, molécules de naphthalène, anthracène, naphtacène, pentacène.

- Les hydrocarbures aromatiques substitués avec des électrodonneurs : $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$. Les paires libres sur les atomes d'oxygène et d'azote sont directement impliquées dans le système d'électrons π délocalisés, si bien que le type de transitions reste de type $\pi \rightarrow \pi^*$; un déplacement bathochrome des spectres est en général observé, avec un élargissement et aussi une plus faible structuration.

- Les hydrocarbures aromatiques substitués avec des électroaccepteurs : groupes carbonyle et nitro. Les paires libres introduites dans certains aldéhydes ou cétones aromatiques sont souvent peu impliquées dans le système d'électrons π délocalisés (benzophénone, anthrone par exemple) ; il en résulte que la première transition est du type $n \rightarrow \pi^*$: cas de la benzophénone (figure 6.4-a) où le rendement quantique de fluorescence est faible (la désexcitation se fait par le passage intersystème : cf. §3). Pour certains autres aldéhydes ou cétones aromatiques (fluorénone : figure 6.4-b), la transition reste du type $\pi \rightarrow \pi^*$, avec un rendement de fluorescence assez élevé. Avec un substituant du type $-\text{NO}_2$ (nitro), la fluorescence est en général très faible : l'excitation de plus faible en énergie est de type $n \rightarrow \pi^*$, et elle est suivie d'une désexcitation par la voie intrasystème ; de nombreux dérivés nitrés apparaissent ainsi comme phosphorescents.

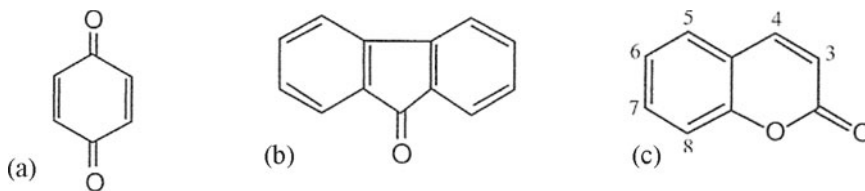


Figure 6.4. (a) Benzophénone, (b) fluorénone et (c) la coumarine.

- composés hétérocycliques : ils donnent naissance à de nombreux fluorophores comme les coumarines, les rhodamines (notamment la rhodamine 6G qui est un colorant laser largement utilisé)... La coumarine elle-même (figure 6.4-c) présente un faible rendement de fluorescence, mais avec des substituants appropriés, elle donne naissance à des composés qui émettent dans le bleu vert (entre 400 et 550 nm).

3. Description détaillée des processus d'absorption et d'émission dans les solides moléculaires : le rôle du couplage électrons-réseau (électrons-phonons)

3.1. Intérêt et usage du diagramme de configuration pour mettre en évidence le couplage électrons-phonons

Considérons le cas classique d'une molécule diatomique ; de façon simple, on peut voir que selon le niveau d'énergie d'un électron impliqué dans la liaison de covalence, les interactions entre les deux noyaux des deux atomes sont modifiées. En effet, de façon qualitative (figure 6.5), on peut constater que le passage de l'électron de sa position initiale (figure 6.5-a : niveau liant non excité où la charge électronique écrante fortement la répulsion coulombienne entre les deux noyaux) vers un niveau excité moins liant, a pour effet de diminuer l'effet d'écrantage (figure 6.5-b où la répulsion coulombienne entre noyaux n'est plus que faiblement écrantée par l'électron promu sur une orbitale excitée) ; il en résulte alors que la distance entre les deux atomes (plus exactement leurs deux noyaux) augmente.

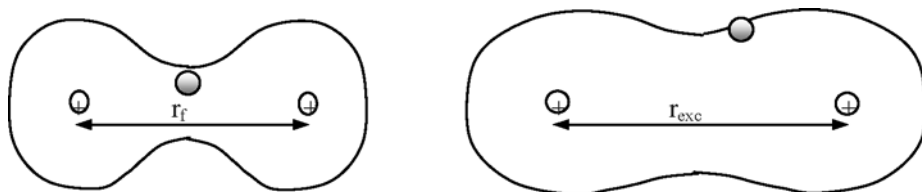


Figure 6.5. (a) Électron de valence sur son niveau fondamental (état fortement liant avec les deux atomes à faible distance : r_f) et (b) électron de valence sur un état excité, avec augmentation de la répulsion coulombienne entre les deux noyaux à une distance $r_{exc} > r_f$ l'un de l'autre.

Ainsi, de façon plus générale, on peut considérer qu'une transition électronique interne à une molécule modifie les forces d'interaction entre les noyaux et donc la position relative de ces deux derniers : le passage d'un électron sur un état excité se répercute sur la position (et le mouvement) des noyaux, repérée par la coordonnée de configuration r : position moyenne entre atomes qui correspond dans l'état stable au minimum (situé en $r = r_f$) de la courbe de configuration $E = E(r)$. Pour un système diatomique, la forme de cette courbe correspond alors en première approximation à celle d'un oscillateur harmonique : figure 6.6 ; les niveaux d'énergie y sont liés à l'état de vibration du système (caractérisé par les quasi-particules appelées phonons), si bien que le couplage de l'état électronique à la position des noyaux est appelé couplage électrons-phonons. Ce dernier est d'autant plus grand que le décalage $\Delta r (= r_{exc} - r_f)$ des courbes de configuration (entre configuration électronique excitée et configuration électronique fondamentale) est important : en effet la transition verticale (associée au principe de Franck et Condon qui indique que la transition électronique est suffisamment rapide pour qu'elle s'effectue sans modification de la coordonnée r de configuration associée à la position des noyaux/atomes) s'effectue entre des états d'autant plus différents au niveau vibratoire (grande variation du nombre quantique de vibration v : quantification des niveaux phonons) que les deux courbes de configuration électronique (associées à l'état fondamental et excité) sont décalées (figure 6.6).

Remarque : le principe de Franck et Condon est justifié par le fait que la masse des électrons étant beaucoup plus faible que celle des noyaux, leur déplacement (transition entre orbitale liante et

antiliante avec changement d'énergie) s'effectue en un temps extrêmement court ($\approx 10^{-15}$ s) comparé à celui ($\approx 10^{-13}$ s à 10^{-11} s) que mettent les noyaux (beaucoup plus lourds) pour se déplacer.

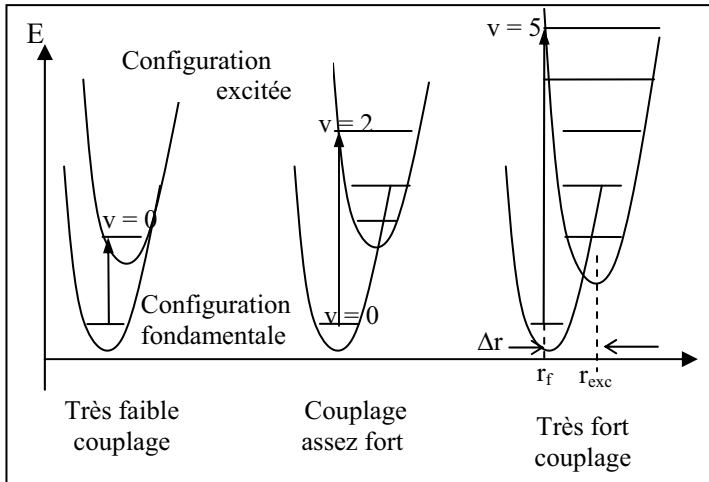


Figure 6.6. Courbes de configuration de l'état fondamental et de l'état excité pour différents couplages électrons-phonons.

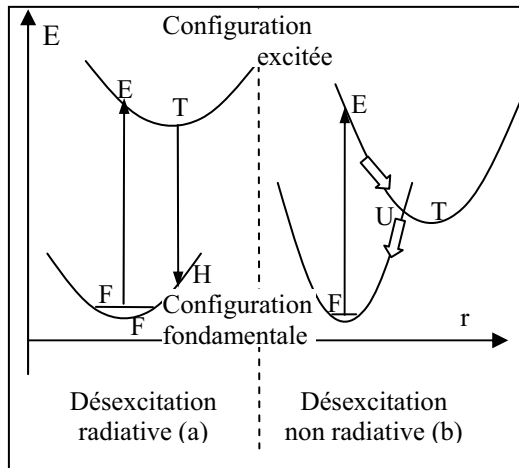


Figure 6.7. Désexcitation radiative (a) et non radiative (b).

Lorsqu'après excitation (transitions F – E de la figure 6.7) les électrons se désexcitent, ils peuvent le faire (p. 167 de [pan 71]) :

- soit de façon radiative (figure 6.7- a) : le système excité en E se trouve sur un niveau de vibration $v > 0$ et perd de E à T de l'énergie en cédant au réseau des quanta d'énergie de vibration (phonons) ; ainsi, les électrons se thermalisent en T dans le bas de la courbe de potentiel sur le niveau de vibration fondamentale ($v = 0$) de la configuration électronique excitée ; les électrons se désexcitent ensuite radiativement lors de la

transition verticale TH, qui correspond à un photon d'énergie inférieure à celle du photon d'excitation associé à la transition verticale FE : ce déplacement de la longueur d'onde émise (augmentation) par rapport à celle de l'absorption est appelé le « *Stokes shift* » ; enfin, par émission de phonons, le système se désexcite de H vers F où l'électron retrouve le niveau de plus basse énergie (de vibration et électronique) ;

- soit de façon non radiative (figure 6.7-b) lorsque la courbe de potentiel associée à l'état électronique fondamental intercepte la portion ET de courbe de potentiel associée à l'état électronique excité en un point U situé avant le point T (où T est le niveau de vibration fondamentale du système électroniquement excité) : le système excité en E perd son énergie en n'émettant que des phonons, d'abord de E à U où les phonons sont émis dans le réseau associé à la configuration électronique excitée, puis de U à F dans le système de configuration fondamentale.

3.2. Effet du couplage électron-réseau lors des transitions électroniques dans les milieux π -conjugués

Cet effet, largement décrit précédemment (cf. le paragraphe précédent ainsi que le paragraphe 3.3 du chapitre 3), implique de considérer lors des transitions électroniques la structure plus fine liée à la conformation du réseau (et caractérisée par la position des atomes qui précise les coordonnées de configuration du système pour chaque niveau électronique). En effet comme déjà introduit (§2.1), devant les énergies des transitions électroniques (appelées transitions optiques car typiquement situées dans le domaine optique 1,5 eV – 3 eV qui correspond à l'ordre de grandeur de la largeur des bandes interdites des solides organiques), les énergies de vibration associées aux différentes conformations du réseau sont non négligeables (seules, elles donnent naissance à des spectres d'absorption et d'émission caractéristiques situés généralement dans le proche infrarouge). Il en résulte notamment que les spectres électroniques moléculaires donnent, sous l'effet de ce couplage électron-réseau, des spectres constitués par un ensemble de raies que l'on appelle bandes d'absorption ou d'émission.

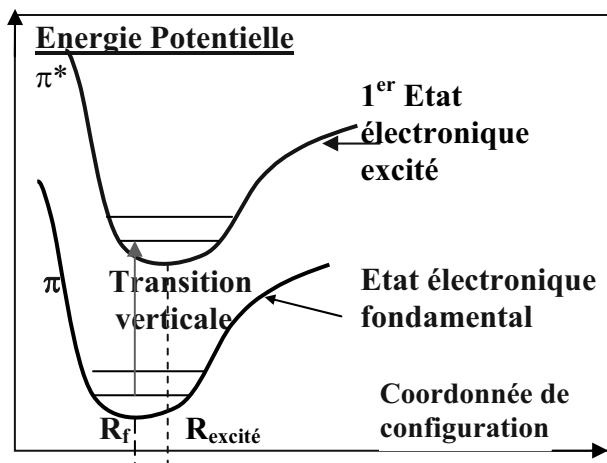


Figure 6.8. Configuration électronique excitée et fondamentale.

Considérons ainsi le cas des milieux conjugués (figure 6.8 où les courbes de configuration sont relatives aux deux structures de la molécule lorsque l'électron dont on considère la transition se trouve dans l'orbitale π puis dans l'orbitale excitée π^*) : le recouvrement des orbitales p_z entre sites adjacents crée des orbitales moléculaires π , et avec un électron par site, la moitié inférieure des orbitales moléculaires est remplie (orbitales liantes π) et la moitié supérieure est vide (orbitales antiliantes π^*). Comme la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ (suite à l'excitation) s'accompagne d'une nouvelle distribution électronique et donc d'un changement des forces qui s'exercent sur deux sites (atomes) voisins, les configurations d'équilibre (des atomes) sont donc modifiées (§3.3 du chapitre 3).

Les transitions entre états électroniques (fondamental et excité) étant alors verticales (principe de Franck et Condon), on peut alors voir de façon qualitative que la hauteur, et donc l'énergie, des transitions électroniques, dépendent de la valeur des coordonnées de configuration et de celle des niveaux de vibration. De façon plus quantitative, les règles de sélection vont permettre de préciser la forme des spectres d'absorption et d'émission.

3.3. Étude des transitions permises à l'aide des règles de sélection

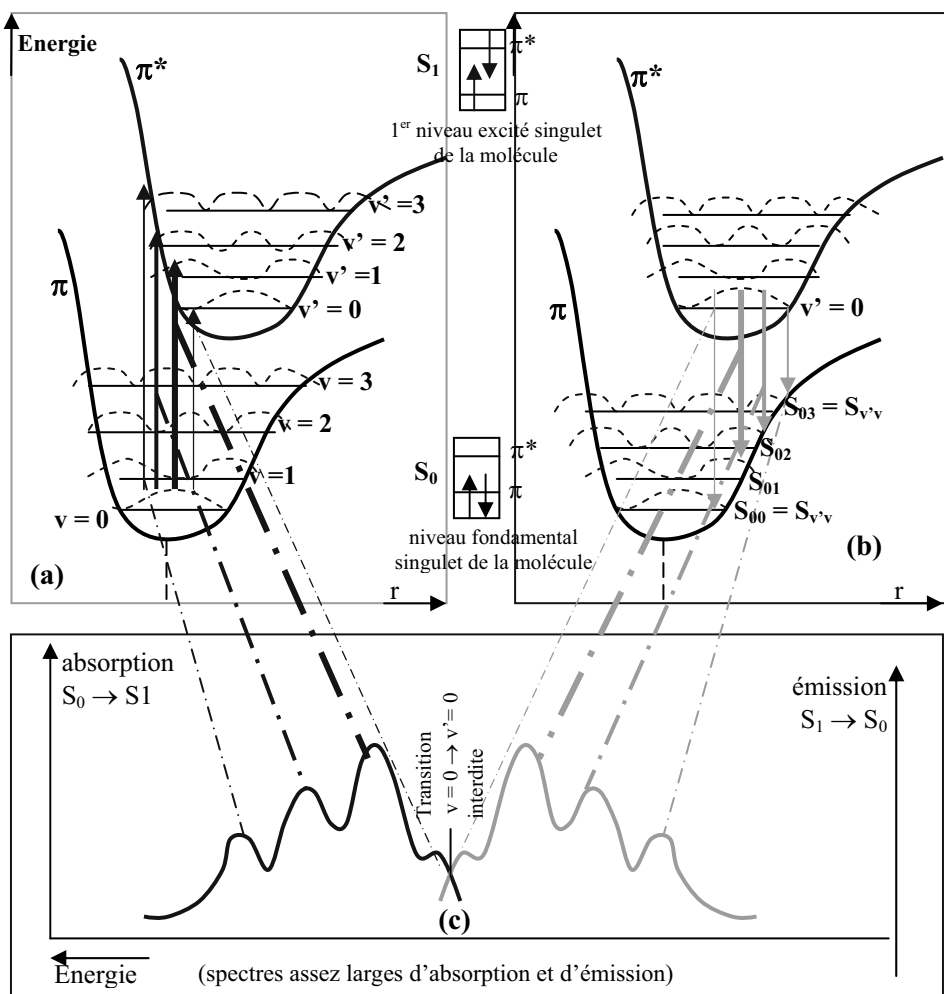
En négligeant les faibles énergies de rotation, dans l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer (déplacement lent et donc négligeable des noyaux devant celui des électrons), l'énergie de la molécule peut être écrite sous la forme $E_t = E_e + E_v$, et la fonction d'onde : $\psi_t = \psi'_e \psi_v$; les indices e et v correspondent aux composantes électroniques et de vibration ; la fonction d'onde électronique peut être écrite sous la forme $\psi'_e = \psi_e \psi_s$, en séparant les coordonnées spatiales de l'électron de celles relatives à son spin : cas du couplage Russel Saunders correspondant à une faible énergie d'interaction spin orbite, ce qui permet de séparer mouvement orbital et de spin, auquel cas la fonction d'onde peut être écrite sous la forme d'un produit de deux fonctions d'onde, chacune d'elles étant relative à un des deux mouvements. Dans l'approximation dipolaire électrique, la probabilité de transition entre un état initial i et final f est ainsi de la forme (avec \hat{M} opérateur moment dipolaire) :

$$P_{if} \propto \left| \langle \psi_{ei} | \hat{M} | \psi_{ef} \rangle \right|^2 \left| \langle \psi_{vi} | \psi_{vf} \rangle \right|^2 \left| \langle \psi_{si} | \psi_{sf} \rangle \right|^2 .$$

Les transitions dipolaires permises doivent donc être telles que :

- $\hat{T}_{if} = \langle \psi_{ei} | \hat{M} | \psi_{ef} \rangle \neq 0$; l'opérateur moment dipolaire étant un opérateur impair ($M \equiv e r$), \hat{T}_{if} sera non nul uniquement si les états i et f sont de parité opposée, ce qui est le cas pour les orbitales liantes et antiliantes, comme nous l'avons vu au §2.2 (orbitales HOMO et LUMO ; cf. figure 6.8).
- Les transitions électroniques permises, entre niveaux de vibration différents, seront d'autant plus intenses que le facteur $\langle \psi_{vi} | \psi_{vf} \rangle$ sera plus grand (c'est en quelque sorte la règle de sélection sur les valeurs de v) ; ce facteur, que l'on notera plus simplement $\langle \psi_{vi} | \psi_{vf} \rangle = \langle \psi_v | \psi_{v'} \rangle = S_{vv'}$, représente l'importance du surcappement des fonctions d'onde vibrationnelles entre état initial et final ; $|S_{vv'}|^2 = \left| \langle \psi_v | \psi_{v'} \rangle \right|^2$ est appelé le facteur de Franck et Condon.

Ainsi, le rôle des niveaux vibroniques (couplage électron-phonon) apparaît aussi bien en absorption qu'en émission (figure 6.9) : de par le rôle du facteur de Franck et Condon, les transitions les plus intenses sont celles qui partent de la zone où la fonction d'onde vibrationnelle est maximum et qui arrivent aux points où la fonction d'onde vibrationnelle est la plus grande possible en tenant compte de la condition de verticalité de la transition (en absorption, départ de la partie en cloche de la courbe de Gauss de l'état fondamental et arrivée au voisinage de la courbe représentative de l'oscillateur de l'état excité) : sur le schéma de la figure 6.9, le trait représentant la transition verticale (en absorption (a) et en émission (b)) est d'autant plus épais que la transition est plus probable, ce qui se retrouve au niveau de l'amplitude des pics d'absorption et d'émission : schéma de la figure 6.9-c.



Figures 6.9. Intensité des transitions verticales (a) en absorption et (b) en émission ; (c) spectre d'absorption et d'émission résultant.

• En plus des règles de transition sur le mouvement orbital des électrons, la règle de sélection sur le spin doit être prise en compte, soit $\langle \psi_{si} | \psi_{sf} \rangle \neq 0$: cette condition vient de la forme de la fonction d'onde électronique que l'on a écrite au départ $\psi'_e = \psi_e \psi_s$, en supposant que l'énergie d'interaction spin-orbite est faible (couplage Russel-Saunders). Dans ces conditions, on doit avoir $\langle \psi_{si} | \psi_{sf} \rangle \neq 0$, ce qui impose que les états de spin soient identiques : S doit se conserver entre les transitions, ce qui impose que l'état initial et l'état final soit de même multiplicité (celle-ci étant égale à $2S + 1$, nombre de valeurs possibles du nombre quantique M_S qui est tel que $M_S = -S, -S + 1 \dots 0 \dots S - 1, S$). Ainsi, en l'absence de couplage spin-orbite, les transitions entre état singulet ($S = 0$, et noté S) et état triplet ($S = 1$, et noté T) sont interdites. C'est la raison pour laquelle sur la figure 6.9 les transitions considérées ont lieu entre états singulets : $S_0 \rightarrow S_1$.

3.4. Diagramme de Jablonsky modifié ; modification des règles de sélection. Fluorescence et phosphorescence

3.4.1. Rendement de production des états radiatifs

On peut remarquer qu'à un état singulet : $S = 0$, soit $M_S = 0$, correspond un seul état représenté par la seule fonction d'onde de spin $\psi_{S=0, M_S=0} = \psi_0$; pour un état triplet : $S = 1$, soit $M_S = -1, 0, 1$, on a trois états possibles qui correspondent aux trois fonctions d'onde de spin $\psi_{1,-1}, \psi_{1,0}, \psi_{1,1}$ (fonctions d'onde de spin reportées sur la figure 6.11-a). La statistique de spin indique donc qu'il se formera trois fois plus d'états triplets que d'états singulets ; en électroluminescence, à la suite de l'injection aléatoire des porteurs, on doit avoir cette même répartition d'états sur le niveau excité : le retour à l'état fondamental (qui est un seul état singulet car les électrons de ce niveau ne peuvent être distingués que par leur état de spin qui doit être différent) ne se fera donc de façon radiative qu'à partir de l'état singulet de l'état excité ; les trois autres états triplets de l'état excité ne se recombineront pas *a priori* de façon radiative avec le seul état singulet de l'état fondamental, ce qui fait que, au mieux, seuls 25 % des électrons injectés seront efficaces du point de vue radiatif.

3.4.2. Écart possible à la règle de sélection

En réalité, il a pu être constaté expérimentalement [pop 82], que les transitions entre états de multiplicités différentes sont 10^3 à 10^5 fois plus lentes qu'entre termes de même multiplicité. Les transitions peu intenses correspondantes sont dues au faible couplage spin-orbite résiduel qui existe dans toute molécule (et décrit par le couplage *jj* : cf. le dernier paragraphe en annexe de ce chapitre) ; il est d'autant plus intense, et les mouvements orbitaux et de spin mélangés, que dans la molécule se trouvent des atomes de numéro atomique élevé : dans une molécule organique, le remplacement d'atomes d'hydrogène par des atomes de brome ou d'iode renforce les transitions « intersystèmes » initialement interdites. Les différentes transitions peuvent alors être représentées à l'aide du diagramme de Jablonsky modifié (figure 6.10). Les états singulets sont notés S_0 (niveau fondamental), S_1 (1^{er} état excité), $S_2, S_3 \dots$ et les états triplets $T_1, T_2, T_3 \dots$. La correspondance détaillée entre courbes de configuration et diagramme de Jablonsky est précisée à la figure 6.11.

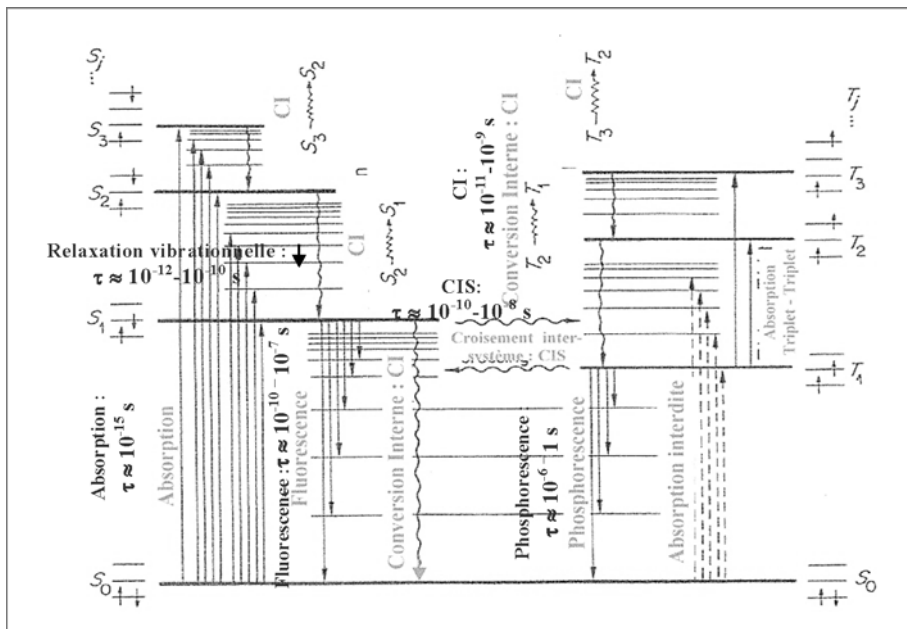


Figure 6.10. Diagramme de Jablonsky mettant en évidence les différents temps de relaxations et les spectres d'absorption $S_0 \rightarrow S_3$, $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_1$, le spectre de fluorescence $S_1 \rightarrow S_0$, et le spectre de phosphorescence $T_1 \rightarrow S_0$; les processus de conversion interne non radiatifs sont notés CI, et les croisements intersystèmes CIS.

Finalemnt :

- Le passage par excitation d'un électron de l'orbitale π à l'orbitale π^* produit (outre le changement de la géométrie à l'équilibre de la molécule) un premier état excité qui peut être (figures 6.10 et 6.11-a) soit un état singulet S_1 (qui avec les niveaux vibroniques produit les niveaux $S_{1,v'=0}$, $S_{1,v'=1}$, $S_{1,v'=2}$, $S_{1,v'=3}$...), soit un état triplet T_1 (qui avec les niveaux vibroniques produit les niveaux $T_{1,v'=0}$, $T_{1,v'=1}$, $T_{1,v'=2}$, $T_{1,v'=3}, \dots$). L'usage de la règle de Hund (le terme de plus basse énergie correspond à S maximum) conduit à placer le terme T_1 ($S = 1$) à un niveau inférieur au terme S_1 ($S = 0$) : figures 6.10 et 6.11.
- En émission, de façon générale, deux mécanismes sont alors possibles :
 - la fluorescence qui correspond à une émission pratiquement instantanée du rayonnement par la molécule excitée : cette molécule commence à descendre l'échelle de ses niveaux vibrationnels en cédant une partie de son énergie par collision avec ses voisines (conversion interne non radiative : figure 6.11-a) ; arrivée sur le niveau vibrationnel le plus bas ($v'=0$) de son état excité de même multiplicité (S_1) que le niveau fondamental (S_0), elle émet de façon spontanée un rayonnement de fluorescence au cours de transitions qui respectent les règles classiques de sélection (figure 6.9-b) ; l'intensité des raies dépend du facteur de Franck et Condon et les énergies des raies émises sont plus faibles que celles absorbées (fig. 6.9-c : les longueurs d'onde émises sont plus grandes et déplacées vers le rouge : c'est le « Stokes shift », ou déplacement de Frank et Condon).

- la phosphorescence qui correspond à une émission décalée dans le temps du rayonnement. Elle est produite par la présence à l'état excité d'un état triplet : au point d'intersection des 2 courbes de configuration des états excités (figure 6.11-b), les deux états ont la même géométrie ; dans le cas des molécules où l'interaction spin-orbite est forte (molécules contenant des atomes lourds, ayant typiquement une masse supérieure à celle du mercure), elle peut renverser l'orientation relative des spins et faire passer la molécule dans l'état triplet ; celle-ci descend ensuite l'échelle des niveaux vibrationnels pour atteindre le niveau vibrationnel fondamental de cet état triplet sur lequel l'énergie de la molécule devrait rester bloquée (en couplage Russel-Saunders qui interdit les transitions triplet-singulet) : en fait, et ainsi que nous l'avons vu, l'intervention d'un couplage spin-orbite non négligeable modifie la règle de sélection (puisque'on ne peut plus séparer les coordonnées spatiales de l'électron de celles relatives à son spin et écrire la fonction d'onde électronique simplement sous la forme $\psi'_e = \psi_e \psi_s$), et les molécules sont capables d'émettre lentement (phosphorescence).

L'électroluminescence mettant en jeu les mêmes transitions, on verra par la suite que l'on peut ainsi essayer de renforcer le rendement de production des excitons radiatifs.

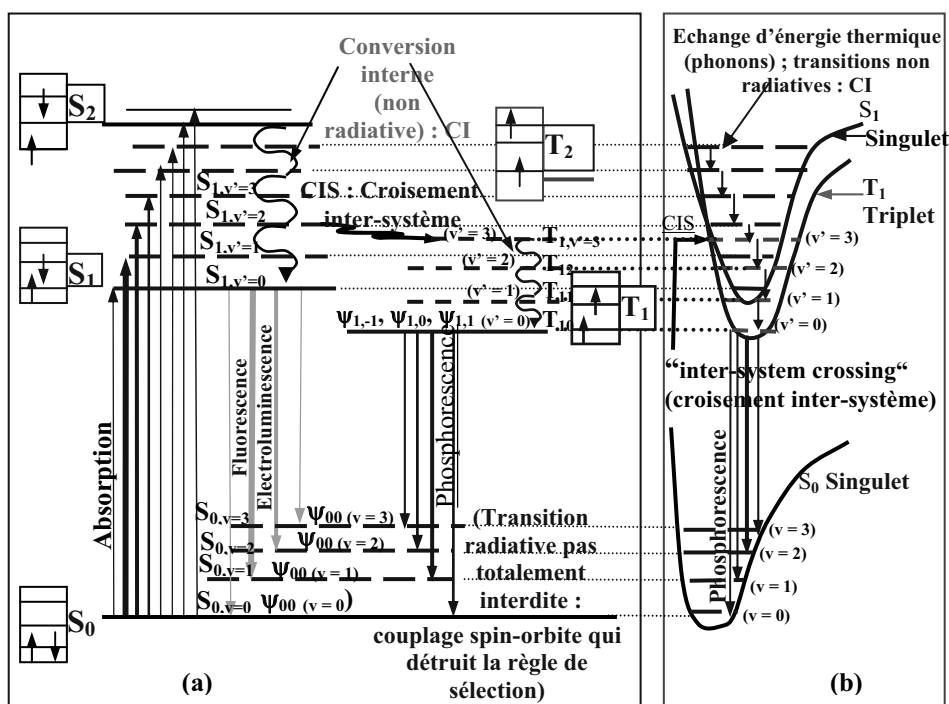


Figure 6.11. Correspondance des niveaux entre diagrammes de Jablonsky et de configuration : (a) diagramme de Jablonsky avec les transitions caractéristiques de la fluorescence et de la phosphorescence ; la figure 6.10 représente à plus grande échelle les niveaux ; (b) courbes de configuration avec les croisements intersystème : passage de l'état singulet à l'état triplet.

Les niveaux en traits pleins — sont les niveaux électroniques ($v = 0$) ;
 les niveaux en traits discontinus - - - sont les niveaux électroniques et vibroniques ($v \neq 0$).

Remarque : terminologie transition verticale et transition directe

Dans le langage habituel des semi-conducteurs conventionnels (inorganiques), une transition verticale est définie dans un schéma de bande $E = f(k)$: étant verticale, elle s'effectue à $\Delta k = 0$, c'est-à-dire sans intervention de phonons ; c'est une transition à 2 corps : électron excité par un photon sans intervention de phonons (en absorption), ou désexcitation d'un électron qui produit l'émission d'un seul photon (sans production de phonon) en émission (cf. par exemple le chapitre 1 de [mol2 07]). Dans les semi-conducteurs organiques, les schémas de bande utilisés sont en fait essentiellement les courbes dites de configuration : $E = f(r)$, (où r est la distance entre atomes constituant le composé) : la transition s'effectue entre une configuration fondamentale (benzénoidé dans le cas du PPP) et une configuration excitée (quinoïde dans le même exemple du PPP). Les transitions électroniques se faisant en un temps beaucoup plus court que le temps mis par les noyaux à se déplacer (grande mobilité des électrons par rapport aux noyaux), les transitions électroniques sont verticales dans cette représentation $E(r)$; on a ainsi $\Delta r = 0$, et on parle alors de transition optique verticale (principe de Franck et Condon) ; cette transition verticale peut se faire sans changement du nombre quantique de vibration ($\Delta v = 0$), auquel cas la transition est directe (pas de phonons car pas de vibrations), mais la transition peut se faire avec $\Delta v \neq 0$, ce qui impose la génération ou l'absorption de phonons... et alors la transition est indirecte au sens des semi-conducteurs conventionnels.

4. Résultats expérimentaux ; discussion de l'interprétation des spectres d'absorption et de photoluminescence dans les milieux π -conjugués

4.1. Résultats expérimentaux

Nous présentons sur les figures 6.12 et 6.13 les spectres obtenus en absorption et en électroluminescence avec Alq3 et avec le PPV respectivement.

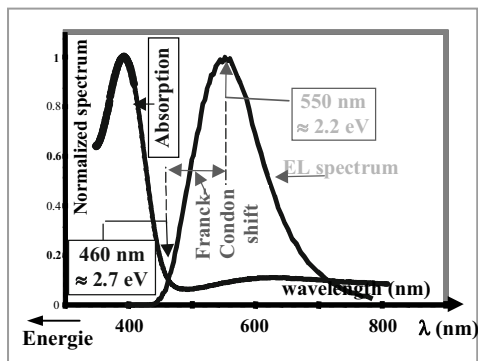


Figure 6.12. Spectres d'absorption et d'électroluminescence de Alq3.

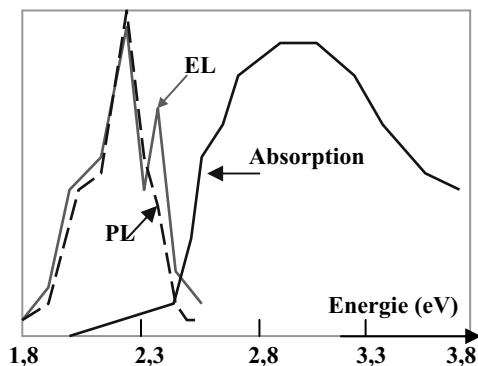


Figure 6.13. Spectres d'absorption, de photoluminescence (PL) et d'électroluminescence (EL) du PPV.

Dans les deux cas, on constate bien le déplacement vers le rouge des spectres d'émission. Dans le cas de Alq3, la largeur des deux spectres est assez voisine. En revanche, avec le PPV on constate que le spectre d'absorption est plus large que les spectres d'émission et que la figure expérimentale 6.13 est moins symétrique que la figure théorique 6.9-c. Cela peut être dû à la distribution des longueurs de conjugaison dans le polymère, les segments conjugués les plus courts donnant une contribution

décalée vers les plus hautes énergies : toutes les longueurs de conjugaison participent en absorption ce qui produit un élargissement du spectre, alors qu'en émission les excitations responsables des émissions radiatives diffusent préférentiellement vers les segments de basse énergie à partir desquels se produisent les émissions [gre 95].

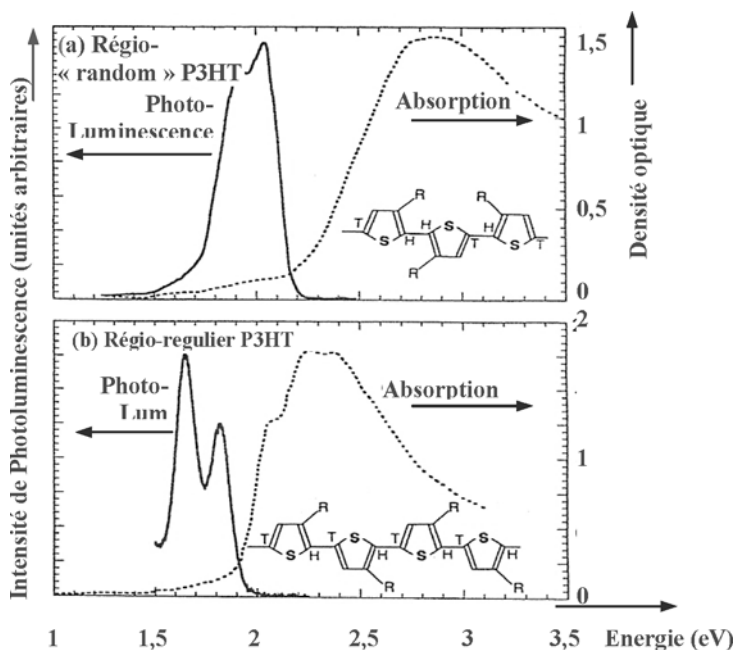


Figure 6.14. Spectres d'absorption et de photoluminescence d'un film de P3HT sous la forme (a) « régio-random » (distribution aléatoire de R) et (b) régio-régulière.

Par ailleurs, des études comparatives ont été menées entre films de P3HT (poly-3-hexylthiophène) de type RRa (pour « Regio-Random » : fig. 6.14-a) et RR (Régio-Régulier : figure 6.14-b) : les mobilités sont beaucoup plus grandes dans ce dernier ($\approx 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V.s}$) à cause d'un ordre structural très élevé. En effet, il s'y produit une auto-organisation des chaînes de P3HT qui génère une structure lamellaire normale au plan du substrat ; les couches lamellaires (2D) présentent de fortes interactions entre elles à cause des courtes distances qui les séparent (courtes distances inter-chaînes de l'ordre de $3,8 \text{ \AA}$). Il en résulte une forte délocalisation des charges dans les plans lamellaires, d'où la forte mobilité observée. En ce qui concerne les propriétés optiques, l'intense absorption est due aux transitions entre états des orbitales π - π^* (figure 6.9), alors que la photoluminescence provient de la désexcitation des excitons séparés par la plus faible énergie. On observe alors un décalage vers le rouge des spectres d'absorption et de photoluminescence (PL) du P3HT RR par rapport à ceux obtenus avec le P3HT RRa : ce décalage est expliqué par la plus grande organisation lamellaire des films de P3HT RR, qui génère une plus grande délocalisation des charges ainsi qu'une plus faible génération de défauts (absence de radicaux et/ou de torsions de la chaîne) ; la plus grande délocalisation augmente les recouvrements entre orbitales voisines : il en résulte un

élargissement des bandes permises et la séparation énergétique des orbitales π et π^* est finalement réduite (d'où le décalage vers le rouge) : cf. §2.3.1.1. de ce chapitre.

4.2. Discussion de l'interprétation des spectres dans les milieux π -conjugués

4.2.1. L'extension aux polymères de l'usage du diagramme de configuration

De nombreuses discussions ont eu lieu pour débattre sur la possibilité d'appliquer aux polymères conjugués le modèle de représentation des spectres électroniques à l'aide de la figure 6.9 : en effet, celle-ci est plutôt issue d'une description d'états à l'aide d'orbitales moléculaires localisées (cas des petites molécules présentant des niveaux d'énergie essentiellement discrets), et non d'une description à partir d'orbitales délocalisées comme rencontrées dans les polymères π -conjugués. Cependant, l'effet des interactions électron-réseau (cf. figures 3.6 et 3.7 tracées dans le même système d'axe que les figures 6.8 et 6.9) produit dans les polymères conjugués une localisation suffisante des états en cause lors des émissions radiatives (états excitoniques) pour étendre à ces polymères la description proposée (cf. aussi la discussion du §5.2 suivant au sujet de la nature des excitons dans les polymères) ; les résultats expérimentaux justifient globalement cette démarche, mais dans certains cas il est toutefois utile de ne pas ignorer ces difficultés.

4.2.2. Étendue des excitations. Notion d'excitons

Dans la représentation précédente, nous nous sommes limités à considérer que l'excitation électronique était localisée sur une molécule : en fait cela n'est strictement vrai qu'au moment de la recombinaison, ce qui semble être aussi globalement vrai avec les polymères.

En réalité, aussi bien dans le cas des polymères que des petites molécules, la génération d'une paire électron-trou (par photo-excitation ou par double injection électrique) conduit à la formation d'un état neutre excité de durée de vie limitée : cet état correspond à une quasi-particule nommée exciton ; elle est constituée par l'électron et le trou liés entre eux avec des états d'énergie excités par rapport aux limites des bandes permises (bandes LUMO et HOMO respectivement) : l'occupation de chacun des niveaux excités (état excité de la LUMO pour l'électron, état excité de la HOMO pour le trou) correspond à l'exciton non recombinaison (avec des spins appariés ou non), alors que la recombinaison produit le double peuplement au niveau de la HOMO (état singulet obligatoire lié à l'appariement des porteurs).

Ainsi, pour les polymères π -conjugués, Z. Vardeny [varde 07] considère que l'introduction des interactions électrons-électrons (puisqu'on considère le couplage de spin qui conduit à leur appariement : état singulet, ou à leur non-appariement : état triplet), avec la « notation exciton » est particulièrement pratique pour décrire les différents états excités (photo-excités) des polymères π -conjugués. En particulier, pour décrire la photoluminescence ou l'électroabsorption, cette description en termes d'excitons ne peut plus être ignorée. En outre, au cours des dernières années, il a été admis que les caractéristiques des états excités dans les polymères conjugués sont très voisines de celles relevées dans les oligomères correspondants : ainsi, c'est à partir d'oligomères de différentes longueurs que l'on caractérise les états excités des polymères de plus grande longueur.

L'origine physique des processus conduisant à des photoexcitations neutres (exciton) ou chargées (polarons) est assez mal connue dans les polymères π -conjugués. Une des explications possibles peut provenir de la théorie d'Onsager utilisée avec succès dans les matériaux désordonnés ou dans les cristaux moléculaires ; elle utilise des interactions coulombiennes électron-trou, peu envisageables dans les milieux quasi 1D comme les polymères π -conjugués ; pour solutionner ce problème, il a été supposé que de larges interconnexions 1D-3D ont lieu dans la photophysique des polymères conducteurs.

Ainsi, dans un cristal organique, la recombinaison électron-trou est généralement supposée d'origine coulombienne, et la capture est dite de type Langevine : en effet, l'énergie de liaison coulombienne entre un électron et un trou est supérieure à l'énergie

thermique ($[q^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_r r] > kT$) lorsque $r < r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT}$ (cf. les §5.1 et 5.4 du

chapitre 5) ; comme dans les solides organiques ϵ_r est petit (≈ 3), r_c est grand (≈ 20 nm) tout comme la section efficace de capture définie par $\sigma_r = \pi r_c^2$ (de l'ordre de 10^{-11} cm²), si bien que la capture est facile ; un calcul simple dans les milieux organiques montre que toute charge se trouve dans la même sphère de Coulomb qu'une charge de type opposé. Un état lié excité électron-trou correspondant à la quasi-particule neutre (exciton) se forme ainsi ; de plus, étant donné la faible mobilité de ces porteurs dans les solides organiques, ils ne pourront ensuite que se recombiner selon les processus que l'on vient de décrire (capture Langevine : recombinaison bimoléculaire avec des transitions du type de celles décrites dans le paragraphe 3 précédent). Cependant, et comme nous allons le voir au paragraphe suivant, selon la nature du solide, l'excitation et les paires électron-trou peuvent en fait être localisées ou non sur la même molécule ; de plus des effets importants particuliers peuvent apparaître lorsque des molécules excitées sont au voisinage l'une de l'autre (problème des agrégats).

Remarque : notation selon Z. Vardeny [varde 07]

Au point de vue notation, l'état fondamental est l'état $1A_g$; les états excités sont soit des excitons de symétrie paire nA_g , soit des excitons de symétrie impaire kB_u . Dans le cas où l'alternance des liaisons est relativement petite, l'ordre des états excités pairs et impairs les plus bas est $E(2A_g) < E(1B_u)$. Quand l'alternance effective des liaisons est relativement grande, l'ordre de ces états est inversé, conduisant à une forte bande d'émission de photoluminescence. Dans les polymères de type PPV par exemple, la présence du cycle de benzène dans le squelette de la structure produit une forte alternance avec une large délocalisation des électrons π , ce qui produit une intense photoluminescence de grand intérêt dans les OLEDs.

Dans la description des états électroniques des polymères à partir d'orbitales moléculaires, le niveau HOMO correspond à l'état $1A_g$ alors que l'état LUMO correspond à l'exciton décrit par l'état $1B_u$.

5. Les excitons

5.1. Introduction

De façon très générale, un exciton peut être défini comme une excitation élémentaire d'un système polyélectronique isolant [uet 86]. On considère ainsi que l'excitation d'un électron de la bande de valence génère un système excité électron-trou et qu'en réalité différents types d'interactions peuvent intervenir au sein de cette quasi-particule ou lors de son déplacement : interactions coulombiennes (comme décrites au § précédent) entre la paire électron-trou, interactions liées aux forces interatomiques, intermoléculaires et

dipôles-dipôles du système excité ; leur influence sur les niveaux d'énergie résultant du système se répercute alors sur les transitions optiques du solide.

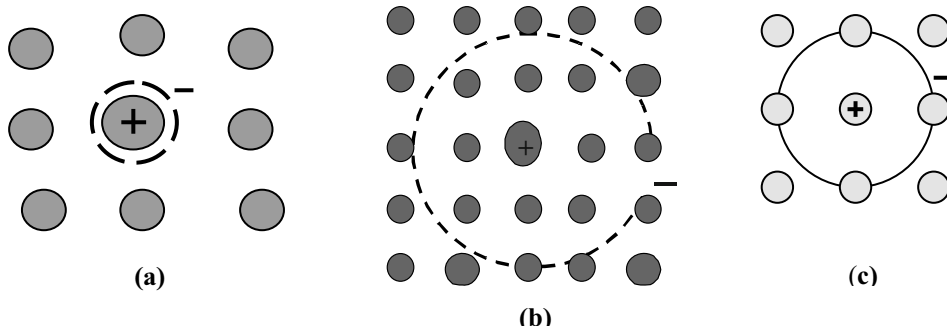


Figure 6.15. Représentation des différents types d'excitons :
(a) exciton de Frenkel, (b) exciton de Wannier, (c) exciton à transfert de charge.

De façon assez simpliste, on peut ainsi considérer que de la même façon qu'un électron et un défaut positivement chargé sont liés par une force électrostatique dans un solide, un électron et un trou générés par une excitation peuvent s'attirer pour former un état lié associé à une quasi-particule appelée exciton.

Selon la nature du solide, l'excitation et les paires électrons-trous générées peuvent en fait rester localisées ou non sur une molécule : dans le premier cas, on obtient un exciton de Frenkel (figure 6.15-a) ; si l'électron et le trou sont séparés en moyenne par plusieurs molécules, on obtient un exciton dit de Wannier (figure 6.15-b) ; entre ces deux types d'excitons, le cas intermédiaire des excitons à transfert de charge a été considéré, pour lequel l'électron et le trou se trouvent sur des molécules adjacentes (figure 6.15-c).

5.2. Les excitons de Wannier et les excitons à transfert de charge

Dans les solides à larges bandes permises (largeur B) comme les semi-conducteurs conventionnels (inorganiques), les électrons ou les trous présentent une mobilité μ élevée (avec μ proportionnel à B comme on a pu le voir dans la théorie des bandes des solides covalents) ; ces particules peuvent alors facilement s'éloigner l'une de l'autre avec corrélativement de faibles énergies d'interaction (ϵ_r élevé > 10 en général : cf. par exemple §1.2.2 de [mol2 09]).

En considérant que l'électron et le trou (dont les niveaux d'énergie sont schématisés sur la figure 6.17-a) :

- sont plongés dans un milieu continu de permittivité donnée $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$, avec ϵ_r relativement élevé pour un milieu assez conducteur (mobilité assez élevée) ;
- décrivent l'un autour de l'autre une orbite au sein d'un matériau ;

cet ensemble peut être assimilé à un hydrogénoïde où le rôle du noyau est joué dans l'exciton par le trou (exciton dit de Wannier) ; les niveaux d'énergie quantifiés, alors repérés par rapport à la largeur du gap E_G du matériau (cf. figure 6.16), sont de la forme (m_{ex}^* est la masse effective réduite du système électron-trou, définie par l'expression

$m_{ex}^{*-1} = m_e^{*-1} + m_t^{*-1}$ où m_e^* et m_t^* sont respectivement les masses effectives de l'électron et du trou) :

$$E_{Gn} = E_G - \frac{m_{ex}^* e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} .$$

La dissociation de l'exciton correspond à $n \rightarrow \infty$, état pour lequel trou et électron sont libres (électron libre dans la bande de conduction et trou libre dans la bande de valence) ; dans cet état (où électron et trou ne sont plus liés par une énergie de liaison [d'interaction coulombienne]), leur énergie de liaison est nulle, alors que électron et trou sont séparés par une énergie $E_{G\infty} = E_G$.

Lorsque l'état excitonique correspond à un niveau n , l'électron et le trou sont donc liés par une énergie de liaison E_{bn} telle que :

$$E_{bn} = E_G - E_{Gn} = \frac{m_{ex}^* e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} .$$

En d'autres termes, cette énergie est celle qu'il faut fournir à l'exciton pour séparer trou et électron dans les bandes où ils se retrouvent libres (et on vérifie bien que pour $n \rightarrow \infty$, $E_{bn} \rightarrow 0$).

La séparation énergétique électron-trou dans un exciton est, pour sa part, de la forme E_{Gn} . La raie d'absorption de plus faible fréquence correspond à la transition énergétique E_{G1} et non à E_{b1} (énergie de liaison).

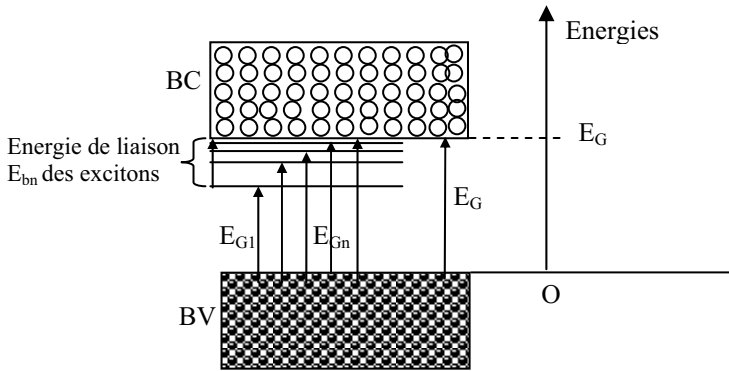


Figure 6.16. Niveaux d'énergie E_{Gn} d'un exciton, et niveaux d'énergie de liaison E_{bn} .

Pour sa part, le rayon r_n de l'exciton peut être évalué à l'aide de la distance électron-trou pour un système hydrogénoïde ; il est donc de la forme $r_n = n^2 (4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2 / m_{ex}^* e^2)$.

La valeur $n = 1$ correspond au plus bas niveau d'énergie de l'exciton de Wannier, et donc à l'état le plus lié des excitons (comme celui d'une orbitale 1s) ; la distance correspondante r_1 est alors la plus petite.

À partir de ces expressions de E_{Gn} et r_n , on constate que la force de la liaison dépend essentiellement de deux paramètres :

- la permittivité diélectrique du milieu : plus elle est grande et plus l'attraction (électron-trou) est faible ;
- la masse effective réduite m_{ex}^* des paires électron-trou : plus elle est petite, et plus la distance électron-trou est grande (et par conséquent, plus il est difficile de conserver l'entité de l'exciton).

C'est ainsi que dans les semi-conducteurs à large bande permise, dans lesquels la permittivité ϵ_r est grande tout comme la mobilité μ (si bien que la masse effective est faible puisque classiquement on a $\mu = q\tau/m^*$), seules de faibles énergies de liaison peuvent apparaître, représentatives des excitons de Wannier.

Dans les semi-conducteurs à gap indirect, les excitations des plus bas niveaux d'énergie sont interdites (puisqu'elles requièrent l'intervention de phonons), si bien que les excitons de Wannier n'ont été mis optiquement en évidence que dans les semi-conducteurs à gap direct (GaAs).

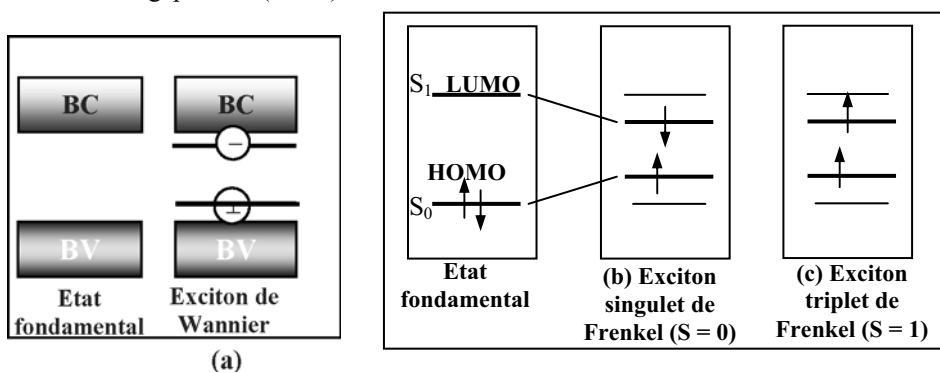


Figure 6.17.

(a) Représentation d'un état excité dans un schéma de bande classique des semi-conducteurs : exciton de Wannier.

(b) et (c) Représentation d'un état excité pour un état moléculaire : (b) exciton de Frenkel pour l'état singlet ($S = 0$, $M_S = 0$) et (c) exciton de Frenkel pour l'état triplet ($S = 1$, et $M_S = -1, 0, +1$).

Pour les polymères, la théorie des excitons de Wannier a été envisagée avec le PPV [gre 95] : l'énergie de liaison ($\approx 0,4$ eV) et une géométrie ellipsoïdale de l'exciton ont été obtenues, avec un grand axe de 2 nm et un petit axe de 0,4 nm. Ces valeurs sont en fait plutôt caractéristiques des excitons moléculaires avec ici une importante localisation de l'exciton sur une chaîne et une forte interaction électron-réseau (et donc couplage des états électroniques et vibrationnels). Les polymères à large gap (plus isolants) doivent cependant présenter une plus faible délocalisation intrachaîne et, comparativement, les interactions interchaînes peuvent apparaître plus importantes : des excitons à transfert de charge (intermédiaires entre excitons de Frenkel et de Wannier) sont envisageables ; l'optimisation des contacts interchaînes peut conduire à des excitons décrits comme des excimères (excitons étendus sur plusieurs unités moléculaires identiques) ou des exciplexes (excitons étendus sur 2 ou plus unités moléculaires différentes).

Pour sa part, l'énergie de liaison d'un exciton à transfert de charge est donnée par la relation suivante :

$E_{CT} = I_P - E_A - P - C$, avec :

- I_P : potentiel d'ionisation du donneur (site du trou) ;
- E_A : affinité électronique de l'accepteur (site de l'électron) ;
- P : énergie de polarisation du réseau par la paire électron-trou ;
- C : énergie d'attraction coulombienne de la paire électron-trou.

C'est ainsi que dans le tétracène des énergies correctes de liaison a pu être évalué dans cette configuration, avec une énergie coulombienne calculée pour le trou placé à l'origine et l'électron centré sur les molécules voisines (p. 109 de [wri 95]).

5.3. Les excitons de Frenkel

Inversement, dans les cristaux moléculaires, les excitons de Wannier nécessiteraient un rayon (r_n) de l'exciton beaucoup plus grand que l'espace intermoléculaire : comme dans ces matériaux plutôt bons isolants, ϵ_r est assez faible tout comme la mobilité à cause de contacts intermoléculaires assez petits, l'énergie d'interaction électron-trou devient grande et leur distance r_n petite ; l'exciton reste plutôt localisé sur une molécule et correspond à un exciton de Frenkel [kao 81].

Dans les cristaux moléculaires, les liaisons covalentes entre les atomes constituant une molécule sont beaucoup plus fortes que les liaisons de Van der Waals entre molécules : ainsi que nous l'avons déjà signalé (§6.3 du chapitre 2), les transitions entre les niveaux électroniques de l'état dilué (molécule pratiquement isolée) et de l'état condensé (solide) ne sont que faiblement déplacées en fréquence. C'est sur cette base d'une liaison forte de l'état excité à une molécule de rattachement que les excitons de Frenkel ont été largement utilisés pour expliquer les phénomènes de luminescence dans les cristaux moléculaires. Le schéma énergétique correspondant est donné sur la figure 6.17-b.

Ces excitons de Frenkel correspondent donc à l'approximation de la liaison forte, avec l'excitation localisée sur la molécule même (§4), ou à son voisinage immédiat. Ils ont par exemple été observés lors des transitions $\pi - \pi^*$ dans les molécules aromatiques comme l'anthracène. D'autres exemples sont les excitations dans les champs de ligands des électrons d localisés, comme dans l'oxyde de nickel (p. 225 de [cox 87]).

De plus, bien que les particules constituant la paire électron-trou soient liées l'une à l'autre sur un même site du réseau, elles constituent en fait une même quasi-particule qui peut se déplacer dans le cristal en transférant son énergie sur un site voisin. Cette représentation de la migration de l'énergie est confirmée par le fait que dans les cristaux qui contiennent des impuretés, ces dernières peuvent elles-mêmes piéger les excitations ; c'est ainsi que l'anthracène (qui fluoresce sous l'influence d'une excitation optique) dopé avec quelques parties par million de tétracène, voit sa propre fluorescence diminuer alors que celle du tétracène apparaît ; cela démontre que le tétracène piège efficacement les excitons, qui peuvent en fait se propager sur des distances importantes avant de se désexciter : étant donné les faibles concentrations considérées, le parcours peut ainsi se faire sur une centaine de molécules ou plus.

L'interaction qui permet le déplacement de l'exciton peut être liée au surchappement des orbitales entre sites adjacents. Cependant, lors des transitions permises $\pi - \pi^*$, c'est le terme d'interaction électrostatique lié au moment dipolaire de transition qui donne la

plus forte énergie de couplage entre l'état fondamental et l'état excité (terme de la forme μ_{ij}^2/R^3 , où μ_{ij} est le moment dipolaire de transition entre l'état i fondamental et l'état j excité).

Lorsque ce sont deux molécules différentes qui sont voisines l'une de l'autre, les mécanismes de transfert de l'énergie d'excitation à long rayon d'action (interactions dipolaires) et à court rayon d'action (surchapement d'orbitales) seront décrits dans le paragraphe 7 suivant (transfert de Förster et transfert de Dexter); ils permettent d'expliquer l'intérêt du dopage optique avec des molécules fluorescentes dans le cas des LEDs organiques, et aussi d'ouvrir des voies au contournement des règles de sélection pour renforcer le rendement de ces LEDs (chapitre 9).

Auparavant, nous allons étudier dans les phases condensées, les effets de l'interaction entre molécules excitées voisines qui peuvent conduire à des propriétés particulières, rencontrées par exemple dans les agrégats. Ces effets dépendent des interactions considérées et on va étudier successivement les cas suivants :

- interactions entre deux molécules identiques sans formation de liaison, qui correspondent à ce que l'on appelle un dimère physique; des niveaux discrets apparaissent, et le résultat en termes de transitions dépend de l'orientation mutuelle des dipôles portés par ces molécules ;
- interactions entre molécules appartenant à une chaîne linéaire. Dans le cas où l'on a n molécules identiques, on obtient alors un éclatement en bande des niveaux précédents, associés à des états électroniques excités représentatifs des fonctions d'onde des excitons de Frenkel. La bande apparue est appelée la bande d'excitons. Cette bande n'apparaît pas optiquement (à cause de la règle $\Delta k = 0$) si bien que l'on n'observe qu'un simple déplacement appelé déplacement de Davidov. Dans le cas d'une chaîne contenant deux types de molécules non équivalentes sur le plan cristallographique (ou ayant deux axes différents), la bande précédente éclate en autant de bandes qu'il y a d'axes cristallographiques non équivalents : c'est l'éclatement de Davidov ;
- cas des agrégats de type J et H avec exploitation des propriétés en électroluminescence et en photovoltaïque.

Nous allons traiter successivement ces cas, en détaillant en particulier le premier.

6. Interactions entre molécules excitées appartenant à un système donné : dimère physique, chaîne de n molécules, agrégats

6.1. États, niveaux d'énergie et transitions dans un dimère physique

6.1.1. États et niveaux d'énergie

On appelle donc dimère physique un ensemble de deux molécules identiques proches l'une de l'autre et en interaction l'une avec l'autre, mais sans liaison chimique entre elles. Par rapport aux seules molécules individuelles, il apparaît des modifications spectroscopiques dues aux interactions intermoléculaires.

Pour les étudier, considérons l'hamiltonien du système dimère, que l'on doit écrire sous la forme $H = H_1 + H_2 + V_{12}$, où H_1 et H_2 sont les hamiltoniens de chacune des deux molécules isolées et V_{12} l'énergie potentielle d'interaction intermoléculaire.

Soit ψ_1 et ψ_2 les fonctions d'onde de l'état fondamental des molécules 1 et 2 (sans considérer les états de vibration et de spin) ; l'état fondamental du système dimère peut être approximé par la fonction d'onde $\psi_f = \psi_1\psi_2$, qui n'est qu'une solution approchée du système, puisqu'au niveau du dimère physique il intervient en plus le terme d'interaction V_{12} . Dans cette approximation de la fonction d'onde, l'énergie de l'état fondamental du système dimère physique est de la forme : $E_f = E_1 + E_2 + \langle \psi_1\psi_2 | V_{12} | \psi_1\psi_2 \rangle$, où E_1 et E_2 représentent les énergies des états monomères seuls, et où le dernier terme $W = \langle \psi_1\psi_2 | V_{12} | \psi_1\psi_2 \rangle$ correspond à l'énergie de liaison coulombienne de la paire de monomères dans leur état fondamental.

En réalité, le calcul mené dans cette approximation est en mauvais accord avec les résultats expérimentaux, ce qui nécessite une approche plus juste du problème.

Pour cela on doit considérer que, sous l'effet de l'interaction, les deux molécules 1 ou 2 sont électriquement excitées respectivement vers les états ψ_1^* (molécule 1) ou ψ_2^* (molécule 2), qui sont équivalents si les deux molécules sont identiques :

- dans le cas limite (qui ne nous concerne pas en fait ici), où seule une des molécules est excitée, avec l'excitation qui reste sur cette molécule, si bien qu'on aurait alors $V_{12} = 0$, l'état du système est décrit par l'une des fonctions d'onde $\psi_1^*\psi_2$ ou $\psi_2^*\psi_1$ auxquelles il correspond le même état d'énergie $E_1^* + E_2$ ou $E_1 + E_2^*$ (système dégénéré d'ordre 2) ;
- au contraire, si $V_{12} \neq 0$ (cas du dimère physique), l'énergie électronique n'est plus localisée sur une molécule, mais oscille entre les deux molécules et le système n'est plus dégénéré ; la variation d'énergie dépend alors de l'énergie d'interaction et donc de l'orientation relative des deux molécules. Si les deux molécules sont identiques, *a priori* chacune des deux molécules a la même probabilité d'être excitée, si bien que la fonction d'onde du dimère physique excité une fois se développe (selon une combinaison linéaire) sur la base des fonctions d'onde possibles $\psi_1^*\psi_2$ et $\psi_2^*\psi_1$ du système initial (excitation sur une seule molécule avec $V_{12} = 0$) :

$$\psi_{E_{\pm}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1^*\psi_2 \pm \psi_2^*\psi_1).$$

En notant E_1^* et E_2^* les énergies des monomères excités, les énergies correspondantes (aux états $\psi_{E_{\pm}}$) du système dimère une fois excité sont de la forme :

$$E_{\pm} = E_1^* + E_2 + W' \pm \beta,$$

avec :

- $W' = \langle \psi_1^*\psi_2 | V_{12} | \psi_1^*\psi_2 \rangle = \langle \psi_1\psi_2^* | V_{12} | \psi_1\psi_2^* \rangle$: énergie coulombienne relative à l'interaction des distributions de charge de la molécule 1 excitée avec la molécule 2 non excitée (ou de la molécule 2 excitée avec la molécule 1 non excitée) ; ce terme dépend de la polarisation ou de la polarisabilité du milieu dans son état fondamental et excité) ;
- $\beta = \langle \psi_1^*\psi_2 | V_{12} | \psi_1\psi_2^* \rangle$: énergie d'interaction de résonance entre l'état où l'excitation est localisée sur la molécule 1 et l'état où l'excitation est localisée sur la molécule 2.

Le diagramme représentant les niveaux d'énergie du dimère physique est donné sur la figure 6.18 ; en remarquant que W et W' sont négatifs ainsi que le terme β , le niveau E_+ est plus bas que le niveau E_- . Les deux transitions envisageables $+$ et $-$ sont également représentées (en absorption).

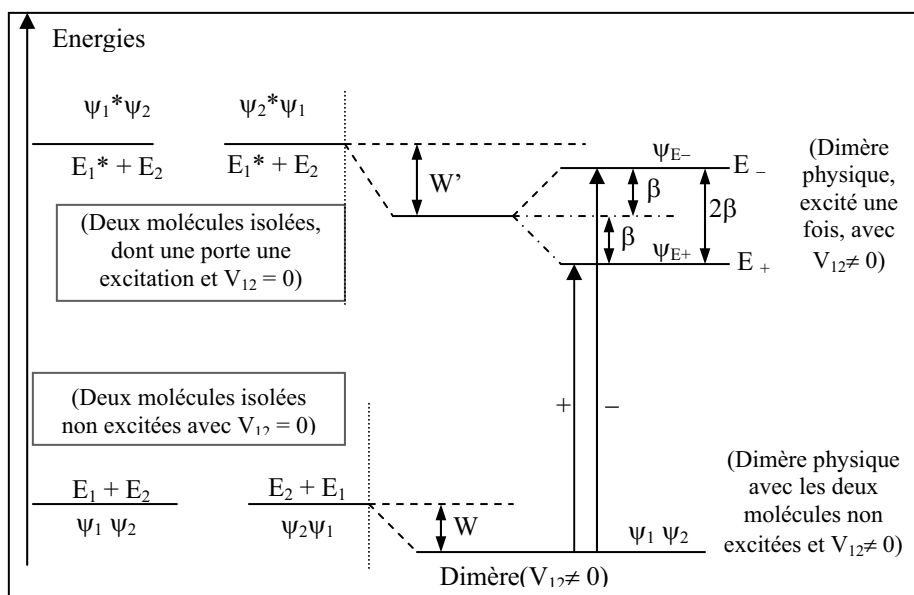


Figure 6.18. Niveaux d'énergie E_+ et E_- d'un dimère physique.

6.1.2. Étude des transitions

En fait, dans certains cas qui dépendent de l'orientation des deux molécules [für 65], une des deux transitions $+$ ou $-$ est interdite ; en effet, pour le système dimère, les moments de transition entre l'état (fondamental) $\psi_1\psi_2$ et les deux états excités possibles $\psi_{E\pm}$ sont de la forme (cf. §2.2) :

$$\begin{aligned} \bar{M}_{\pm} &= \left\langle \Psi_1 \Psi_2 \left| -e \left(\sum_{i1} \bar{r}_{i1} + \sum_{i2} \bar{r}_{i2} \right) \right| \Psi_{E\pm} \right\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left\langle \Psi_1 \Psi_2 \left| -e \left(\sum_{i1} \bar{r}_{i1} + \sum_{i2} \bar{r}_{i2} \right) \right| \Psi_1^* \Psi_2 \right\rangle \pm \left\langle \Psi_1 \Psi_2 \left| -e \left(\sum_{i1} \bar{r}_{i1} + \sum_{i2} \bar{r}_{i2} \right) \right| \Psi_1 \Psi_2^* \right\rangle \right] \end{aligned}$$

En notant \bar{M}_1 et \bar{M}_2 les moments de transition (entre état fondamental et excité) relatifs à chaque monomère (avec par exemple $\bar{M}_1 = \left\langle \Psi_1 \left| -e \left(\sum_{i1} \bar{r}_{i1} \right) \right| \Psi_1^* \right\rangle$), on obtient finalement :

$$\bar{M}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{M}_1 \pm \bar{M}_2).$$

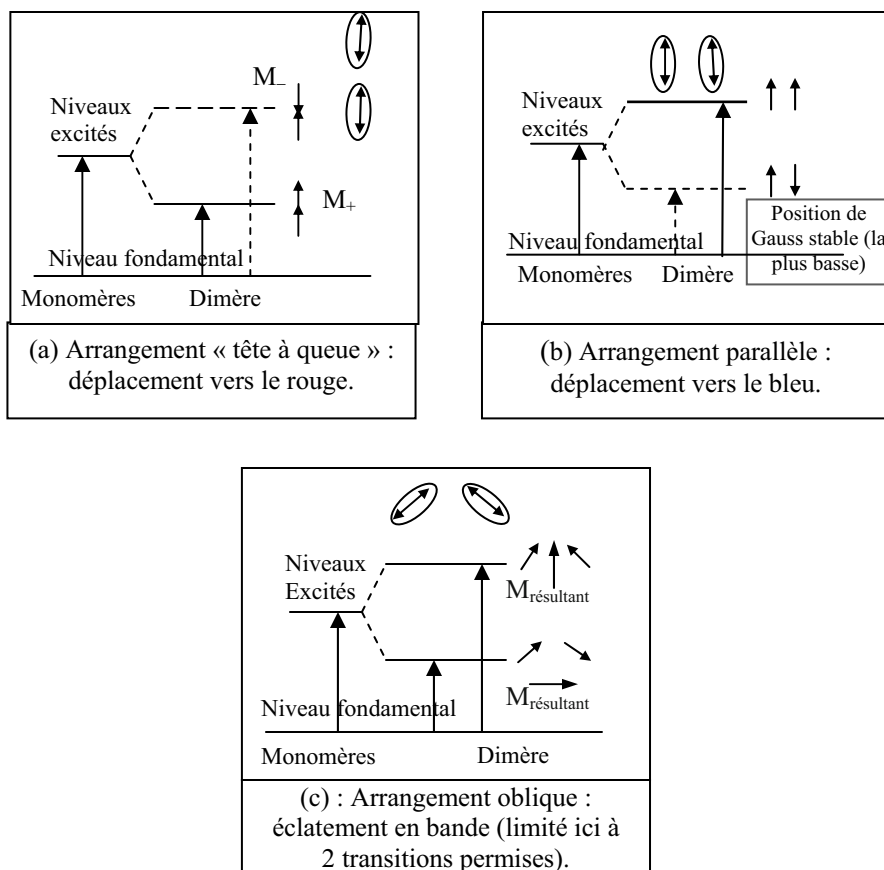


Figure 6.19. Mise en évidence des transitions possibles pour trois arrangements classiques des 2 molécules du dimère physique (pour simplifier le schéma, les déplacements W et W' ne sont pas portés sur cette figure).

Dans le cas d'une orientation « tête à queue » des deux monomères (figure 6.19-a), les moments de transition du dimère peuvent soit s'ajouter (moment M_+ correspondant à l'énergie E_+), ce qui donne une transition permise (transition avec une flèche en trait continu), soit s'annuler (moment M_- correspondant à l'énergie E_-), ce qui donne une transition interdite (transition avec une flèche en trait discontinu sur la figure 6.19-a).

Le cas de l'orientation parallèle des monomères conduit à un résultat semblable (une seule transition possible pour le dimère : figure 6.19-b).

En revanche, lorsque les orientations des deux monomères ne sont ni antiparallèles (« tête à queue »), ni parallèles, les moments de transition résultants du dimère prennent deux valeurs non nulles (figure 6.19-c pour l'arrangement « oblique »), ce qui conduit à deux transitions possibles ; leur écart énergétique $\Delta E = 2\beta$ permet d'évaluer β .

6.2. Cas d'un système contenant un nombre infini de molécules en interaction ; bande d'excitons. Déplacement et éclatement de Davidov

6.2.1. Description qualitative de l'effet des interactions dans un système de n molécules en interaction ; bande d'excitons

Si au lieu de considérer le cas du dimère physique constitué par deux molécules identiques, on considère le cas d'une chaîne linéaire de n molécules identiques, on effectue une transposition semblable à celle effectuée lorsqu'on passe de la structure électronique associée à la liaison covalente entre deux atomes à celle d'un semi-conducteur covalent unidimensionnel (chapitre 1) : les niveaux discrets du système à deux corps se transforment en une bande d'énergie dans le cristal 1D (de dimension considérée infinie), avec une largeur de bande qui dépend alors des recouvrements d'orbitales.

Les niveaux discrets E_+ et E_- de la figure 6.18 donnent ainsi chacun naissance à une bande de niveaux étroits ; ces bandes sont appelées bandes d'excitons du cristal.

6.2.2. Cas d'une chaîne linéaire de N molécules identiques (espacées de d)

Si seule la molécule i était excitée (fonction d'onde ψ_i^*) alors que les autres molécules décrites par l'indice $n \neq i$ restaient dans leur état fondamental (ψ_n pour la molécule n), la fonction d'onde du système serait de la forme : $\Psi_i = \psi_i^* \prod_n \psi_n$.

En réalité, une fonction d'onde dans laquelle une molécule identifiable est excitée n'est pas une bonne solution physique (ainsi qu'on l'a vu dans le dimère) ; comme on le fait dans la théorie des bandes où l'on utilise une combinaison linéaire des orbitales atomiques, on doit également utiliser ici une combinaison linéaire de tous les états excités de la forme Ψ_i qui peuvent apparaître, si bien que la fonction d'onde doit être

recherchée sous la forme : $\Psi = \sum_{i=1}^n c_i \Psi_i$; les solutions pour les fonctions d'onde issues

de considérations identiques à celles de la théorie des bandes (conditions aux limites notamment) ont alors en définitive la forme suivante (dans laquelle d représente la

distance intermoléculaire) : $\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{p=1}^N e^{ikpd} \Psi_p$.

Cette fonction Ψ_k est donc telle que l'excitation ne soit pas confinée sur une molécule, mais plutôt délocalisée sur toute la chaîne : c'est la fonction d'onde d'un état excité, neutre tout en étant mobile, du cristal ; elle décrit l'exciton de vecteur d'onde k .

On peut alors calculer l'énergie $E(k)$ associée à l'état Ψ_k comme dans la méthode LCAO ; en désignant par β l'énergie d'interaction entre molécules adjacentes, par E_0 l'énergie de transition relative à un système de molécules isolées (dans la phase gazeuse), on obtient :

$$E(k) = E_0 + (W - W') + 2 \beta \cos(kd).$$

Le résultat de l'interaction est donc l'apparition d'une bande de largeur 4β (figure 6.20-a).

En réalité, du point de vue spectroscopique, cette bande ne doit pas apparaître, car la règle de sélection $\Delta k = 0$ impose que seul l'exciton associé à $k = 0$ puisse être produit. Ainsi, l'énergie d'excitation E est simplement déplacée (de $[W - W'] + 2\beta$) par rapport au cas des molécules isolées : c'est le déplacement de Davidov qui apparaît clairement dans les composés à transfert de charge de type $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$.

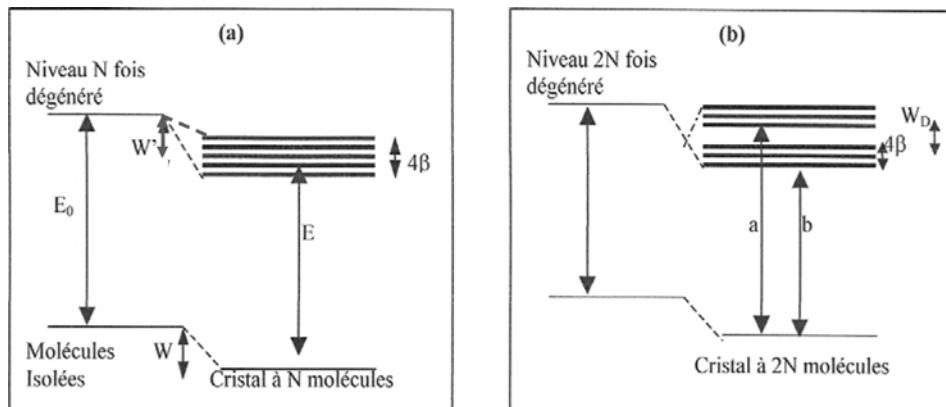


Figure 6.20. Niveaux d'énergie des états excités pour une chaîne de N molécules identiques (a), ou de $2N$ molécules de 2 types AB (b).

6.2.3. Cas d'une chaîne linéaire contenant deux types de molécules différentes

Ce cas plus complexe peut en fait être traité par analogie avec le cas du cristal AB unidimensionnel traité dans le cas de l'approximation de la liaison forte (chapitre 1).

Chaque fonction Ψ_k peut alors être vue comme une combinaison linéaire des différentes excitations possibles, si bien que l'on a alors :

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{p=1}^N e^{ikpd} (a_p \Psi_p^A + b_p \Psi_p^B),$$

où Ψ_p^A et Ψ_p^B représentent les fonctions d'onde des molécules A et B excitées sur le site p . Pour chaque valeur de k (et en particulier $k = 0$ qui correspond au domaine optique), il y a alors deux transitions possibles a et b (figure 6.20-b) associées aux valeurs différentes de a_p et b_p .

Ainsi, l'interaction entre deux molécules différentes A et B de la chaîne produit un éclatement, dit de Davidov, de la transition.

Cet effet a été observé dans le cas de l'anthracène qui présente deux types de molécules non équivalentes par translation dans une cellule unité.

L'intensité de l'éclatement W_D dépend de l'interaction entre les molécules non équivalentes (sur le plan de la translation pour l'anthracène) ; la largeur 4β de chaque bande dépend des deux types d'interaction moléculaires.

De façon pratique (cas des phtalocyanines par exemple : p. 106 de [wri 95]), les pics des spectres de l'état solide sont ainsi déplacés et éclatés par rapport à ceux obtenus en solution.

6.3. Le problème des agrégats [fav 01]

6.3.1. Systèmes formant des agrégats

Alors qu'en général les colorants en solution présentent des bandes d'absorption larges et peu structurées, un certain nombre de colorants ioniques (dont les molécules portent des charges compensées par des contre-ions), en solution aqueuse suffisamment concentrée, sont le siège d'une bande d'absorption fine et intense déplacée vers le rouge (par rapport au seul colorant).

Cette bande correspond à la formation d'agrégats (unidimensionnels) de molécules de colorant appelés « agrégats J » ; un exemple est celui de la PseudoIsoCyanine.

De façon plus précise, alors que l'absorption s'effectue pour la molécule isolée ou une solution très diluée à une fréquence $\nu_1 \approx 19\,000\text{ cm}^{-1}$, pour une concentration plus élevée cette bande diminue au profit d'une bande de plus haute énergie, située en $\nu_2 \approx 21\,000\text{ cm}^{-1}$; enfin, à des concentrations encore plus élevées, une bande étroite ($\Delta\nu \approx 180\text{ cm}^{-1}$) apparaît à plus basse énergie : $\nu_1 \approx 17\,500\text{ cm}^{-1}$: c'est la bande J.

6.3.2. Origine des effets observés

L'interprétation qui en a été donnée utilise le fait que, pour des concentrations pas trop élevées, une association en dimère des molécules de colorant a lieu, provoquant un dédoublement du niveau monomère.

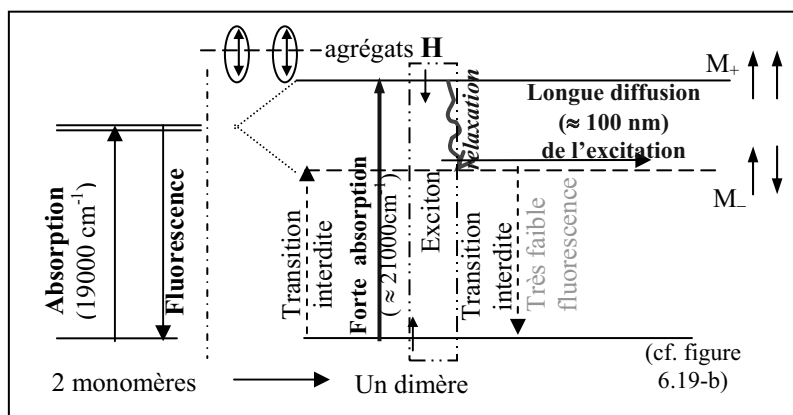


Figure 6.21. Agrégat H : longue diffusion de l'excitation (favorable au photovoltaïque).

Si les moments de transition des deux molécules du dimère sont parallèles entre eux et perpendiculaires à l'axe du dimère (figure 6.19-b), c'est le niveau haut qui correspond à la transition permise, et donc à l'absorption : on obtient ainsi un décalage vers le bleu (bande à $21\,000\text{ cm}^{-1}$). Inversement, la transition entre le niveau fondamental et le niveau bas du système excité est interdite ; il en résulte que, suite à l'excitation vers le niveau haut et à la relaxation du niveau haut vers le niveau bas, la fluorescence du système est très faible ; cette situation est pénalisante en électroluminescence (figure 6.21) : cas des agrégats H qui sont tels que les molécules sont rassemblées en agrégats dans cette disposition géométrique (la lettre H représentant bien cette disposition géométrique). En

contrepartie, lorsque le système a relaxé, le retour de l'état excité à l'état fondamental étant peu probable, l'excitation (exciton) pourra diffuser sur de longues distances (≈ 100 nm), ce qui est bénéfique pour l'effet photovoltaïque : le mécanisme de dissociation de l'exciton (séparation de l'électron et du trou) sera favorisé par l'augmentation, sur cette longue distance, des probabilités de rencontre de l'excitation avec un champ électrique capable de provoquer la séparation de cette paire électron-trou (cas des hétérojonctions de volume envisagées au chapitre 10).

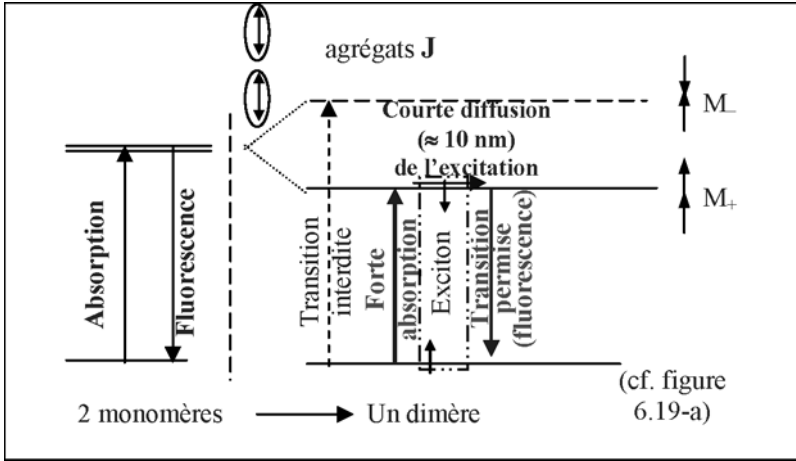


Figure 6.22. Agrégat J : courte diffusion de l'excitation et fluorescence intense (favorable à l'électroluminescence).

Par ailleurs, la bande J qui apparaît aux plus fortes concentrations est déplacée vers les plus basses énergies (vers le rouge : bande à $17\,500\text{ cm}^{-1}$ pour l'exemple envisagé au §6.3.1) : figure 6.19-a ; comme en plus, la fluorescence correspondante est assez intense, on doit supposer que les molécules au sein des agrégats dits J (la lettre J symbolisant l'alignement tête à queue des molécules) sont orientées de telle sorte que ce soit le niveau le plus bas qui absorbe ou qui émette : orientation tête à queue des molécules. Cette disposition des molécules est donc bénéfique en électroluminescence (figure 6.22), mais pénalisante en photovoltaïque, puisque les excitons, en se recombinant facilement, ne peuvent diffuser que sur de courtes distances : ils n'ont que peu de chance de rencontrer sur cette courte distance un centre (par exemple hétérojonction de volume qui génère localement un champ interne) capable de les dissocier (en séparant électrons et trous alors collectés vers les électrodes).

En conclusion, pour obtenir de la fluorescence, les arrangements en parallèle des moments de transition associés aux molécules doivent être proscrits lorsque le système se condense : si des agrégats se forment, ceux de type H doivent être évités ; au contraire, ceux de type J doivent être recherchés (moments dipolaires dans le prolongement les uns des autres : molécules « tête à queue »). Inversement, en régime photovoltaïque, ces agrégats de type J doivent être évités (faible longueur de diffusion des excitons), alors que ceux de type H sont favorables à la séparation de la paire électron-trou.

De tels effets de couplage des moments de transition dans les états condensés ont été rencontrés dans des polymères π -conjugués (PPP) en échelle (LPPP) : c'est ainsi qu'une raie décalée vers le jaune apparaît dans les films de PPP (alors qu'une raie bleue est caractéristique des molécules isolées). En outre, le rendement quantique de fluorescence passe de plus de 0,40 en solution à moins de 0,10 pour l'état solide [lem 95] ; cet effet a été attribué à la présence de pièges non radiatifs dans les films de l'état condensé (solide).

À l'état solide, des molécules en forme de tige ont pour leur part tendance à s'orienter parallèlement à leur axe, si bien que le moment de transition dipolaire pour l'état excité le plus bas est lui aussi dirigé dans cette direction : le rendement quantique des oligophénylènes qui relèvent de cette structure est alors extrêmement faible à l'état solide (moins de 10^{-3}), alors qu'en solution il est au moins de l'ordre de 10 % [sch 00].

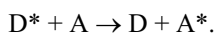
De façon générale, c'est l'ordre local qui est très souvent tenu pour responsable des faibles rendements quantiques dans les diodes électroluminescentes organiques : un des moyens alors retenu pour conserver un bon rendement radiatif est de fabriquer des films amorphes dont on veille à éviter la recristallisation.

7. Transfert de l'énergie d'excitation : mécanismes de Förster et de Dexter

7.1. Généralités

7.1.1. Hétéro-transfert et homo-transfert

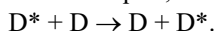
Le transfert d'énergie s'effectue en principe d'une molécule excitée, considérée comme un donneur excité D^* , vers une molécule qui se comporte comme un accepteur (d'excitation) A : ce transfert peut ainsi être transcrit par le mécanisme suivant :



C'est ainsi que dans des films organiques optiquement dopés, l'excitation (et donc l'exciton) peut être transférée d'une molécule hôte vers une molécule invitée (molécule « dopante »), ce qui a pour effet de renforcer la luminescence des molécules invitées au détriment des molécules hôtes.

Lorsque les molécules D et A sont chimiquement différentes l'une de l'autre, on réalise un hétérotransfert (uniquement possible lorsque le spectre d'émission de D recouvre partiellement le spectre d'absorption de A).

Lorsque D et A sont chimiquement identiques, il s'agit d'un homotransfert :



7.1.2. Transfert d'énergie radiatif et non radiatif

Le transfert radiatif est appelé transfert trivial vu sa simplicité de description ; il met en jeu deux étapes :

- dans un premier temps, le donneur excité se désexcite en générant un photon :



- dans un deuxième temps, le photon ainsi généré est absorbé par l'accepteur qui se retrouve ainsi excité : $h\nu + A \rightarrow A^*$.

Le transfert radiatif ne met ainsi aucune interaction en jeu entre les deux molécules considérées ; il ne dépend que de leur recouvrement spectral et de leur concentration. Si la description qualitative de ce mécanisme est simple, il n'en va pas de même de la

description quantitative qui dépend de la configuration de l'échantillon par rapport à l'excitation.

Pour sa part, le transfert non radiatif s'effectue comme son nom l'indique sans émission de photon. Il implique un transfert d'énergie à la suite soit d'une interaction à courte distance entre nuages électroniques des deux espèces D et A, soit d'une interaction à longue distance (pouvant atteindre 10 nm) de type dipôle-dipôle : ce type de transfert peut être exploité pour déterminer des distances de quelques nanomètres entre chromophores.

7.2. Mécanismes possibles de transfert non radiatif de l'excitation entre D et A

7.2.1. Caractéristique du transfert d'énergie non radiatif (résonant)

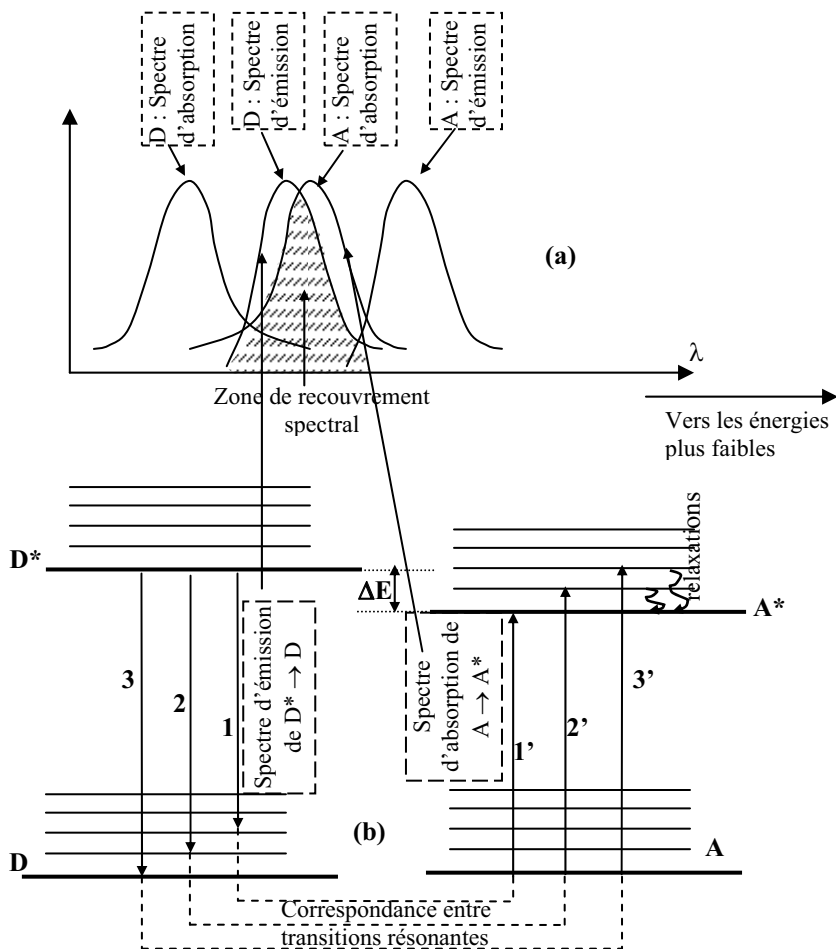


Figure 6.23. (a) Mise en évidence du recouvrement des spectres d'émission de D et d'absorption de A et (b) schématisation en diagramme d'énergie des transitions résonantes.

Le transfert d'énergie non radiatif ne peut en fait se produire que s'il existe une zone de recouvrement spectral entre le spectre d'émission du donneur (désexcitation du donneur : $D^* \rightarrow D$) et le spectre d'absorption de l'accepteur (excitation de l'accepteur $A \rightarrow A^*$) : en effet (figure 6.23), l'énergie récupérée entre des transitions vibrationnelles du donneur doit être suffisante pour exciter les transitions vibrationnelles de l'accepteur ; de telles transitions sont dites couplées, c'est-à-dire doivent être en résonance, d'où le terme utilisé : transfert d'énergie résonant.

Ce transfert non radiatif (résonant) peut s'effectuer comme précédemment indiqué, soit par interactions coulombiennes (interaction longue distance de type dipôle-dipôle, ou éventuellement interaction multipolaire à distance plus courte), soit par interactions à courte distance lors de recouvrements d'orbitales de D et de A (mécanismes d'échange de Dexter).

7.2.2. Description quantitative du transfert résonant (non radiatif)

L'état d'un tel système peut ainsi évoluer d'un état initial : $\Psi_i = \Psi_{D^*+A}$, vers un état final : $\Psi_f = \Psi_{D+A^*}$. La probabilité de transition entre ces deux états découle de la règle d'or de Fermi et peut s'écrire sous la forme :

$$P_{if} \propto |\langle \Psi_f | H^{(1)} | \Psi_i \rangle|^2 N(E),$$

où $N(E)$ correspond à la densité d'états du système donneur-accepteur dans l'état d'énergie considéré.

Dans les matériaux organiques, la probabilité de transfert par unité de temps des excitons k_{ET} est grande essentiellement dans le sens du donneur excité vers l'accepteur : en effet, ce dernier une fois excité relaxe vers l'état vibrationnel le plus bas de cet état excité (en haut à droite de la figure 6.23-b) avec une probabilité beaucoup plus grande que celle qui serait associée au transfert inverse de l'exciton de l'accepteur excité A^* vers le donneur initial D.

Le terme $H^{(1)}$, introduit dans l'expression de la probabilité P_{if} , renferme pour sa part les termes d'interaction entre donneur et accepteur qui assurent en quelque sorte le passage de l'excitation : ces termes peuvent être essentiellement de deux natures :

- l'un (H_C) correspond aux interactions électrostatiques (interactions coulombiennes correspondant de façon prépondérante aux interactions dipôle-dipôle entre donneur et accepteur) qui conduit au transfert dit de type Förster ;
- l'autre (H_{ex}) correspond à des interactions d'échanges directs entre molécules plus proches voisines de donneur et d'accepteur (par exemple passage par saut ou diffusion de l'excitation entre les nuages électroniques, qui peuvent se surcroquer, des deux molécules D^* et A voisines) : ce type de passage de l'excitation correspond au transfert de Dexter.

7.3. Propriétés du transfert à longue distance de Förster (3 à 10 nm)

Si τ représente la durée de vie de l'excitation de D en l'absence de transfert vers A (durée de vie de l'exciton localisé sur le donneur dont la probabilité de désexcitation par unité de temps est donc $k_D = 1/\tau$), la probabilité de transfert par unité de temps de

l'excitation dans le mécanisme de Förster est donnée par : $k_{ET}(R) = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6$, où

R représente la distance donneur-accepteur, et où R_0 est le rayon dit de Förster qui est tel que $R = R_0$ lorsque $k_{ET} = k_D$ (le rayon de Förster représente donc la distance à laquelle le transfert de Förster et la désexcitation spontanée du donneur sont équiprobables). Les interactions dipôle-dipôle sont non négligeables jusqu'à des distances aussi grandes que 10 nm dans les milieux organiques, à cause des fortes interactions électron-réseau qui produisent l'élargissement des spectres d'émission ou d'absorption.

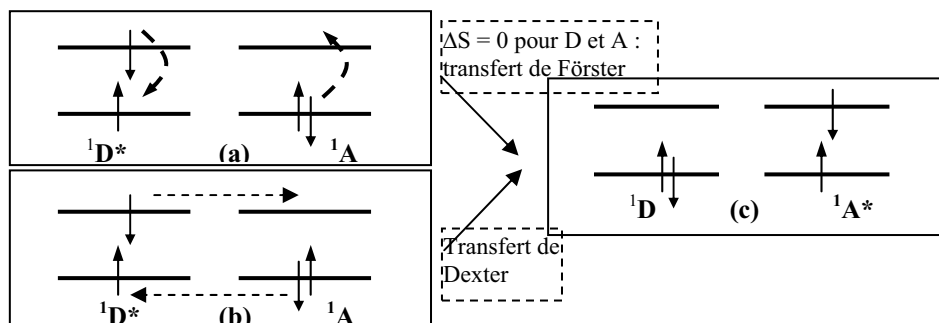
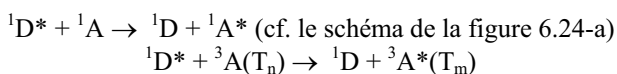


Figure 6.24. Transfert de l'excitation de D^* vers A entre états singulets selon (a) le mécanisme de Förster et (b) le mécanisme de Dexter.

L'état (c) est celui d'arrivée après transfert de l'excitation : $^1D^* + ^1A \rightarrow ^1D + ^1A^*$.

Lors du transfert de Förster, les spins de D et de A sont tous les deux conservés ($\Delta S = 0$ pour D et A : condition imposée par les transitions dipolaires permises au sein de chacune des molécules de donneur et d'accepteur : cf. le dernier alinéa du §3.3), si bien que les transitions suivantes sont permises :



(T_n et T_m sont respectivement les termes spectraux de la molécule A dans l'état vibrationnel n et de la molécule excitée A^* dans l'état vibrationnel m : figure 6.25) ; on notera que, dans ce dernier transfert, la configuration de spin de l'exciton est changée.

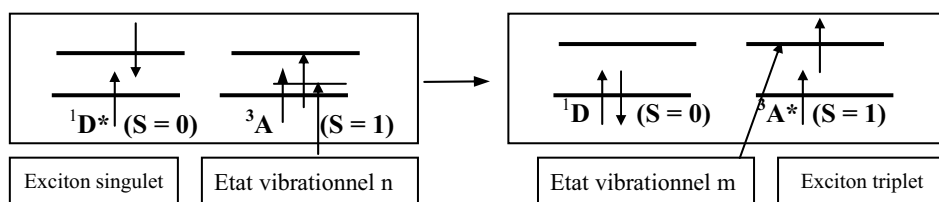
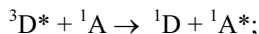


Figure 6.25. Transition singulet \rightarrow triplet de l'exciton en transfert de Förster : $^1D^* + ^3A(T_n) \rightarrow ^1D + ^3A^*(T_m)$.

Dans le mécanisme de Förster, on remarque ainsi que les excitons transférés peuvent (ou non) changer de configuration de spin : ici on peut avoir les transitions singulet \rightarrow singulet ou singulet \rightarrow triplet.

En revanche, la transition triplet-singulet est *a priori* interdite ($\Delta S \neq 0$ pour D) :



cependant, elle peut avoir lieu car la durée de vie de l'état ${}^3D^*$ peut être grande, et bien que la probabilité de transfert (de ${}^3D^*$ vers 1A qui devient alors ${}^1A^*$) par unité de temps de l'exciton k_{ET} soit petite, elle peut être plus grande que la probabilité par unité de temps de transfert de ${}^3D^* \rightarrow {}^1D$ qui deviendrait ${}^1D^*$.

7.4. Propriétés du transfert à courte distance de Dexter (0,6 à 2 nm)

Contrairement au transfert de Förster, ce mécanisme ne nécessite pas le recours aux probabilités de transition dipolaires permises au sein des molécules de donneur et d'accepteur : le transfert de Dexter est un transfert physique cohérent d'un donneur vers un accepteur avec une probabilité proportionnelle à la surface de surchappement des orbitales moléculaires du donneur et de l'accepteur ; le transfert est à courte distance, et il s'atténue exponentiellement avec la distance.

Seul le spin total du système (D^*A , puis DA^*) doit se conserver lors du passage de l'excitation via le surchappement des nuages électroniques : un exciton transféré de cette manière conserve sa configuration de spin (un exciton singulet reste singulet, de même qu'un exciton triplet reste triplet). Aussi, le transfert de Dexter est le seul qui permette le transfert d'énergie entre l'état triplet du donneur et celui de l'accepteur (lors du transfert de Förster, le transfert d'énergie est interdit entre états triplets du donneur et de l'accepteur à cause de la condition de conservation du spin de chaque type de molécules dans les interactions dipôle-dipôle).

Ce transfert d'énergie entre états triplets du donneur et de l'accepteur peut être schématisé ainsi :

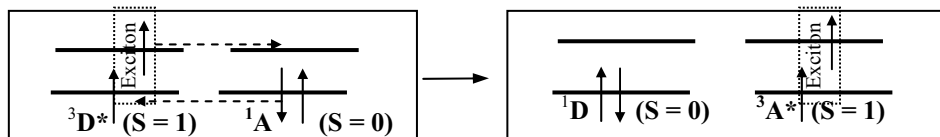
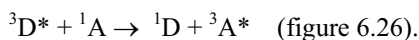
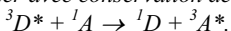


Figure 6.26. Transfert de Dexter avec conservation de l'état (ici triplet) de l'exciton :



D'autre part, pour illustrer encore ce transfert de l'excitation selon le processus de Dexter, nous présentons sur la figure 6.24-b une illustration de ce mécanisme dans le cas du transfert de l'énergie d'excitation entre états singulets, et ce comme nous l'avons fait dans le cas (a) du transfert de Förster.

8. Annexe. Niveaux d'énergie et transitions permises (règles de sélection) dans les atomes isolés

Nous nous limitons dans cette annexe à un rapide, mais essentiel rappel, de la construction des niveaux énergétiques dans un atome qui apparaissent sous l'effet de perturbations successives, allant de la plus intense à la plus faible.

8.1. Cas des atomes à symétrie sphérique avec un électron externe

Typiquement ce cas correspond à celui des hydrogénoïdes, mais il peut aussi être considéré comme la première approximation du problème plus général d'un atome à plusieurs électrons (potentiel vu par un électron approximé par une représentation à symétrie sphérique).

8.1.1. Niveaux d'énergie et configuration électronique [cag 71]

Compte tenu de la symétrie du problème, les niveaux d'énergie sont obtenus en considérant que chaque électron se déplace en première approximation dans un potentiel sphérique qui résulte d'une part du potentiel du noyau, et d'autre part d'un potentiel sphérique qui représente globalement l'action de tous les autres électrons. Les états électroniques orbitaux (sans donc tenir compte du spin) sont décrits par une fonction d'onde électronique orbitale $\psi_{n,l,m_l} = R_{n,l} \theta_{l,m_l} \phi_{m_l}$ qui dépend de trois nombres quantiques : n (caractéristique de la couche), l (caractéristique de la sous-couche et du moment cinétique orbital \vec{l} qui est tel que $|\vec{l}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$), m_l (caractéristique de la projection l_z du moment cinétique orbital sur l'axe Oz et telle que $l_z = \hbar m_l$, avec m_l qui prend $(2l+1)$ valeurs : $m_l = -l, -l+1 \dots (l-1), l$). Le mouvement de l'électron sur lui-même fait intervenir le moment cinétique de spin \vec{s} qui est tel que $|\vec{s}| = \hbar\sqrt{s(s+1)}$ avec $s = 1/2$ (l'électron est un fermion dont la fonction d'onde est antisymétrique et le spin demi-entier : postulat de symétrisation (p. 1374 de [cohen 73]) ; la projection s_z sur l'axe Oz de ce moment cinétique de spin est telle que $s_z = \hbar m_s$ (avec m_s qui prend $(2s+1)$ valeurs, soit ici $m_s = -1/2, +1/2$).

Par ailleurs, l'invariance de l'hamiltonien du système lors d'une rotation conduit à démontrer que les niveaux d'énergie E d'un tel système à symétrie sphérique ne dépendent que des deux nombres quantiques n et l : $E = E(n,l)$, si bien que le système est fortement dégénéré ; à un niveau d'énergie $E(n,l)$ donné, on peut associer $[2l+1][2s+1]$ états électroniques représentés par les fonctions d'onde électroniques $\psi(n,l,m_l,m_s)$ (notées en notation de Dirac : $|n,l,m_l,m_s\rangle$) issues des fonctions d'onde orbitales et de spin.

l ↓	n →	1	2	3	4	5
0	s →	s	s	s	s	s
1			p ↓	p ↘	p ↘	p ↘
2				d ↘	d ↘	d ↘

Figure 6.27. Remplissage des couches selon la règle de Klechkowski.

Pour connaître l'énergie totale de l'atome considéré, on doit alors sommer les énergies relatives aux différents électrons, ce qui nécessite la connaissance de la répartition des électrons par couches et sous-couches (définies respectivement par les nombres quantiques n et l) : se donner cette répartition, c'est se donner ce que l'on appelle la configuration atomique. Pour la

décrire, chaque sous-couche est symbolisée par un chiffre égal au nombre quantique principal n suivi d'une lettre représentant la valeur du nombre quantique l (pour $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ la lettre correspondante est s, p, d, f, \dots) ; lorsque plusieurs électrons appartiennent à la même sous-couche, on écrit une seule fois le symbole correspondant et on porte en indice supérieur le nombre des électrons (par exemple la configuration du sodium est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s$). En outre, le remplissage des couches s'effectue selon la règle de Klechkowski qui indique que ce remplissage se fait dans l'ordre des $(n + l)$ croissants, et que pour une même valeur donnée de $(n + l)$, c'est le niveau correspondant à n le plus petit qui se remplit en premier (figure 6.27).

8.1.2. Règles de sélection

Finalement, compte tenu du principe de conservation du moment cinétique, pour un atome à un électron (célibataire), une transition est radiative lorsque les variations des nombres quantiques entre niveaux d'énergie vérifient :

- $\Delta n =$ un entier quelconque (le nombre quantique principal n 'est pas lié au moment cinétique, il gouverne uniquement les niveaux d'énergie) ;
- $\Delta l = 1$ (par exemple, la transition de l'état p [$l = 1$] à l'état s [$l = 0$] est radiative, tout comme la transition $d \rightarrow p$, alors que $d \rightarrow s$ est interdite [impossible avec émission d'un photon]).

8.2. Cas d'un atome à plusieurs électrons périphériques

Au-delà de la configuration électronique γ (représentation pour laquelle les niveaux d'énergie ne dépendent que des nombres quantiques n, l) qui ne fait donc intervenir que globalement les interactions électroniques représentées par un potentiel à symétrie sphérique, on doit tenir compte successivement :

- des interactions électrostatiques exactes entre électrons, qui introduisent tout d'abord dans l'hamiltonien du système un opérateur de perturbation H_{ee} qui lèvera en partie la dégénérescence du système ;
- des termes de perturbation plus faibles qui lèveront progressivement la dégénérescence restante des niveaux d'énergie : la nature des termes de perturbation qui doivent être successivement introduits dépend du type d'atome considéré (léger ou lourd, la limite correspondant généralement à l'atome de mercure de numéro atomique $Z = 80$), ainsi que de son environnement : insertion dans une matrice par exemple.

8.2.1. Effet de la perturbation H_{ee} produite par les interactions électroniques exactes

Sous l'effet des interactions électronique exactes (décrites par l'hamiltonien de perturbation H_{ee}), l'hamiltonien du système ne devient invariant que sous l'effet d'une rotation simultanée de tous les électrons ; celle-ci pouvant être associée à l'opérateur moment cinétique résultant orbital et à l'opérateur moment cinétique résultant de spin, on peut montrer assez simplement [cag 71, mol 81] que les niveaux d'énergie issus de la configuration électronique γ correspondent, sous l'influence de la perturbation H_{ee} , à des niveaux d'énergie E de la forme $E = E(\gamma, L, S)$; dans le cas d'un atome à deux électrons 1 et 2 périphériques (caractérisés respectivement par les nombres quantiques l_1 et s_1 d'une part, et l_2 et s_2 d'autre part), L et S sont tels qu'ils varient par valeurs entières correspondant aux termes de la série dite de Clebsch-Gordan : $L = l_1 - l_2 \dots l_1 + l_2$ et $S = s_1 - s_2 \dots s_1 + s_2$.

Pour leur part, les états électroniques sont décrits par une fonction d'onde de la forme $|\gamma, L, S, M_L, M_S\rangle$, avec $M_L = -L, (-L + 1) \dots +L$ et $M_S = -S, (-S + 1) \dots +S$, si bien que les niveaux d'énergie sont dégénérés $(2L + 1)(2S + 1)$ fois.

L'état fondamental est alors déterminé par la règle de Hund qui indique que le terme de plus basse énergie est :

- celui pour lequel S est maximum (puisque, selon le principe de Pauli, prendre le spin maximum implique de distinguer les états par leur état orbital qui doit donc être différent, ce qui minimise les interactions électrostatiques en éloignant les électrons) ;
- celui pour lequel L est maximum compte tenu de la condition précédente.

Les termes spectraux correspondant aux différents états sont alors notés à ce niveau d'approximation $n^{2S+1}T$, où T correspond aux lettres S, P, D, F pour L prenant respectivement les valeurs 0, 1, 2, 3... ; dans le cas de Cr^{+++} dont la configuration électronique est $3d^3$, on a :

- $S_{max} = 3 \times \frac{1}{2} = 3/2$;
- comme $l = 2$ (sous couche d), on a $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$ et $(\sum m_l)_{max} = (M_L)_{max} = 2 + 1 + 0 = 3$, d'où $L_{Max} = 3$.

Par conséquent, l'état fondamental de Cr^{+++} est l'état 3^4F (noté aussi simplement $4F$).

8.2.2. Effet de la perturbation suivante qui fait intervenir l'énergie de couplage entre les différents moments magnétiques liés précisément aux moments cinétiques

Deux cas doivent alors être distingués.

8.2.2.1. Cas où l'énergie d'interaction spin orbite est faible (cas des atomes pas trop lourds : typiquement de masse atomique inférieure à celle de Hg)

Dans ce cas, on utilise le couplage *Russel-Saunders* car on considère que ce couplage n'apparaît significativement qu'après que l'on ait couplé d'un côté les moments cinétiques orbitaux tous ensembles et d'un autre côté l'ensemble des moments cinétiques de spin : ce n'est qu'après que les deux moments cinétiques totaux interagissent par l'intermédiaire du couplage spin orbite : \vec{L} et \vec{S} représentant les résultantes du couplage entre eux des moments cinétiques orbitaux d'une part et de spin d'autre part, l'hamiltonien de perturbation due au couplage spin-orbite est de la forme $H_{S.O.} = \lambda(L,S) \vec{L} \cdot \vec{S}$ où $\lambda(L,S)$ est positif dans la première moitié de la couche.

Avec $J = L + S \dots L - S$, on a alors une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie donnée par les valeurs propres de l'hamiltonien de perturbation $H_{S.O.}$; on a ainsi :

$$\Delta E = \frac{\lambda(L,S)\hbar^2}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] .$$

Les termes spectraux sont alors notés $n^{2S+1}T_J$, où T correspond, comme indiqué précédemment, aux lettres S, P, D, F pour L prenant respectivement les valeurs 0, 1, 2, 3... ; l'indice supérieur gauche donne le nombre d'orientations possibles du spin résultant : c'est ce que l'on appelle la multiplicité du terme (doublet, triplet...), mais il faut être prudent dans l'usage de cette appellation. En effet, si $S < L$, J prend $2S + 1$, c'est-à-dire que le nombre de valeurs de J est donné par l'indice supérieur gauche du terme ; si $S > L$, J ne pouvant être négatif, J prend $2L + 1$ valeurs et il n'y a que $2L + 1$ niveaux permis.

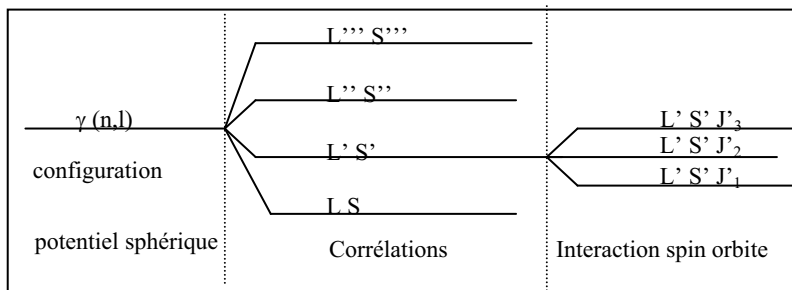


Figure 6.28. Levée de dégénérescence en couplage L – S.

Dans le cas de ce couplage Russel Saunders (dit aussi couplage L,S), la représentation schématique des levées de dégénérescence des niveaux d'énergie sous l'influence de perturbations de plus en plus petites est proposée sur la figure 3 : par exemple, à partir du niveau L'S' (produit par les interactions électroniques exactes, appelées aussi corrélations électroniques) dégénéré $[2L' + 1][2S' + 1]$ fois, le couplage spin orbite lève partiellement la dégénérescence avec J' qui prend $[2L' + 1]$ ou $[2S' + 1]$ valeurs (valeurs J'_1, J'_2, J'_3 sur le schéma de la figure 6.28).

8.2.2.2. Cas des atomes lourds : couplage jj.

Lorsque les moments cinétiques orbitaux et de spin de chaque électron se couplent entre eux en premier (moment cinétique résultant j_i pour le ième électron obtenu là encore à partir des termes de la série de Clebsch-Gordan), les moments cinétiques résultant de chaque électron se couplent ensuite entre eux (couplage jj) pour donner un moment global J : dans le cas d'un atome à 2 électrons de moments cinétiques j_1 et j_2 , J prend alors les valeurs $J = |j_1 - j_2| \dots j_1 + j_2$.

8.2.3. Règles de sélection

Finalement, deux cas seront à considérer là encore .

8.2.3.1. Couplage Russel-Saunders (atomes légers à plusieurs électrons)

L'émission ou l'absorption d'un photon qui nécessite une variation d'une unité du moment cinétique pourra avoir lieu lorsque (règles de sélection) :

- $\Delta S = 0$: l'onde optique n'affecte pas le mouvement interne des électrons ;
- $\Delta L = \pm 1, 0$ avec $\Delta l = \pm 1$ (l est le moment cinétique d'un électron qui effectue la transition, alors que L est le moment cinétique de l'atome) ;
- $\Delta J = \pm 1, 0$ mais la transition $J = 0 \rightarrow 0$ est interdite.

8.2.3.2. Couplage jj (atomes lourds à plusieurs électrons)

Les règles de sélection du couplage Russel-Saunders ne sont plus applicables puisque les nombres quantiques S et L n'ont plus de signification physique (le couplage effectif jj supprime l'étape de couplage entre eux des moments cinétiques orbitaux [étape qui donne L] ainsi que celle de couplage ensemble des moments cinétiques de spin [étape qui donne S]), si bien que les transitions entre états singulets et triplets $S = 0 \rightarrow S = 1$, qui correspondent à $\Delta S \neq 0$, deviennent possibles dans ce cas-là (couplage jj pour les atomes lourds). En revanche, la condition $\Delta J = \pm 1, 0$ avec la transition $J = 0 \rightarrow 0$ interdite, demeure (p. 372 de [cag 71]).

Chapitre 7

Élaboration des composants organiques et caractérisations électriques et optoélectroniques

Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps les méthodes de mise en forme des matériaux organiques et notamment les méthodes de dépôts. Nous décrirons également les méthodes de réalisation des électrodes (cathodes et anodes) entre lesquelles sont insérées les couches actives organiques, méthodes communes aux différents composants organiques : transistors organiques à effet de champ (OFETs), diodes électroluminescentes organiques (à base de « petites molécules » : OLEDs, ou de polymères : PLEDs), cellules solaires organiques (OPV pour « *Organic Photo-Voltaic* »). Nous préciserons dans un deuxième temps les procédés de fabrication spécifiques à ces composants électroniques/optoélectroniques organiques qui ont connu au cours de la dernière décennie un large développement (nous ne traiterons pas dans cet ouvrage plutôt centré sur l'électronique/optoélectronique le cas des composants électro-optiques, comme les modulateurs : cf. la version initiale *Optoélectronique moléculaire et polymère*, ou des ouvrages spécialisés plus récents). On décrira ensuite les bancs de réalisation des composants mis au point en laboratoire, puis nous présenterons de façon assez sommaire les techniques développées au niveau industriel (et souvent adaptées aux grandes surfaces). Nous terminerons ce chapitre par la présentation des techniques de caractérisations électriques communes aux différents composants ; les caractérisations optoélectroniques des OLEDs seront décrites à la fin de ce chapitre, alors que la caractérisation des cellules solaires organiques est reportée au chapitre 10 (OPV). De façon pratique, ce chapitre et les chapitres suivants utiliseront pour partie les méthodes décrites par ailleurs en détail dans différentes thèses, essentiellement celles soutenues au laboratoire : [tro 01], [bro 04], [tai 06], [hoj 07], [cha 08], [ela 08], [rad 08], [par 09].

1. Méthodes de dépôts

Les méthodes utilisées pour déposer les matériaux organiques dépendent de la nature de ceux-ci. La mise en phase vapeur des polymères est délicate (nécessité de travailler à haute température) et risque de briser les chaînes de polymères : aussi, ces derniers sont plutôt étalés à la tournette, alors que les petites molécules sont essentiellement déposées par évaporation (en fait sublimation) sous vide.

1.1. Dépôts des matériaux organiques à la tournette (figure 7.1)

Cette méthode qui porte souvent son nom anglo-saxon, *spin coating*, consiste à déposer une faible quantité (quelques gouttes) du matériau à l'état liquide sur la surface à recouvrir. L'échantillon est ainsi grossièrement étalé au centre d'un substrat qui repose sur la tournette (petit tour dont on programme l'accélération, la vitesse de rotation et la durée de fonctionnement pour conduire à l'épaisseur désirée) : avec la force centrifuge,

le matériau se répartit de manière uniforme sur le substrat (même si des effets de bord peuvent malgré tout se produire). Typiquement, des films de P3HT, P3OT, de PPV, de PEDOT:PSS, de polyimide peuvent être réalisés avec cette technique : chaque matériau a en fait une technologie propre pour conduire à des films homogènes ; en effet, ces matériaux sont souvent en solution et, après étalement, des périodes de recuit typiques du mélange solvant/polymères sont parfois nécessaires : élimination des solvants, obtention des « bonnes » propriétés optiques du polymère (que l'on doit généralement éviter d'obtenir sous forme polycristalline : abaissement du rendement des recombinaisons dans les LEDs [agrégats H : cf. chapitre 6], joints de grain limitant le transport électronique, pertes par diffusion pour les guides).

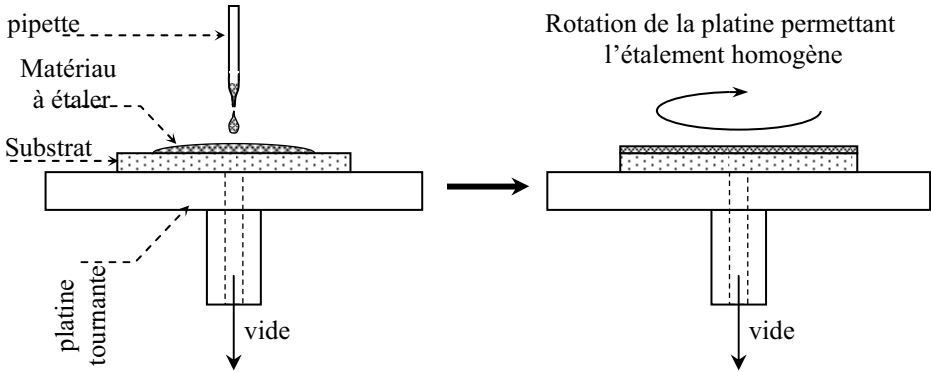


Figure 7.1. Méthode d'étalement de films à la tournette.

1.2. La méthode VDP : polymérisation en phase vapeur

Cette méthode (VDP pour « Vapor Deposition Polymerisation ») peut correspondre :

- soit à une polymérisation à la suite d'une détente thermodynamique par condensation sur un substrat refroidi (figure 7.2) : elle sert notamment à obtenir des films de PPX [poly-para-phénylène-xylylène], ainsi que ses dérivés halogénés [jeo 01] ;
- soit à une co-évaporation de différents monomères répartis dans différents creusets d'un bâti du type de celui représenté sur la figure 7.4 (avec contrôle précis des températures de nacelles et des porte-substrats) : des polyimides de type PMDA-ODA peuvent être réalisés par cette technique [brou 01].

Les matériaux obtenus par ces techniques présentent souvent une très bonne qualité optique : une remarquable transmission dans le domaine du spectre visible a été observée pour le PPX [jeo 01] ; cela peut être expliqué par le large gap (voisin de 4 eV) de ce matériau qui apparaît ainsi comme un très bon candidat pour encapsuler les composants optoélectroniques fonctionnant dans le visible (diodes électroluminescentes organiques ou cellules photovoltaïques).

Ces procédés peuvent également être utilisés pour réaliser des guides polymères :

- par ajustement des indices en fonction des monomères (PPX bromé ou chloré) ;
- matériau polyimide de gaine enrobant le polymère actif de cœur (polyimide dopé optiquement avec un colorant de type DR1).

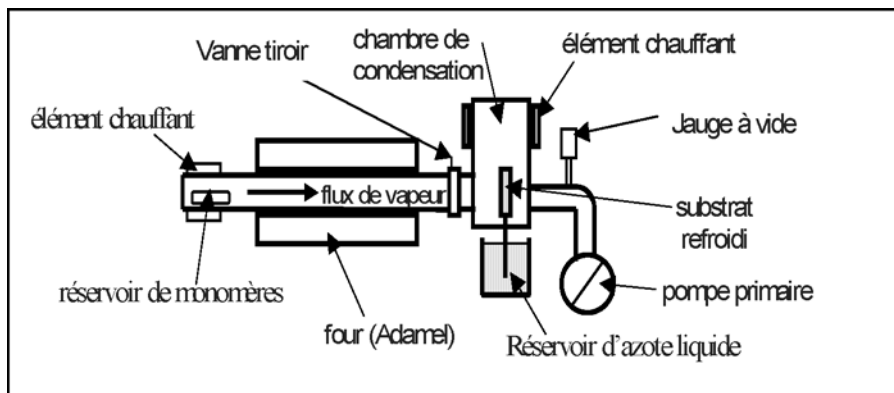


Figure 7.2. Banc de polymérisation en phase vapeur (VDP).

1.3. Dépôts des matériaux organiques en phase vapeur

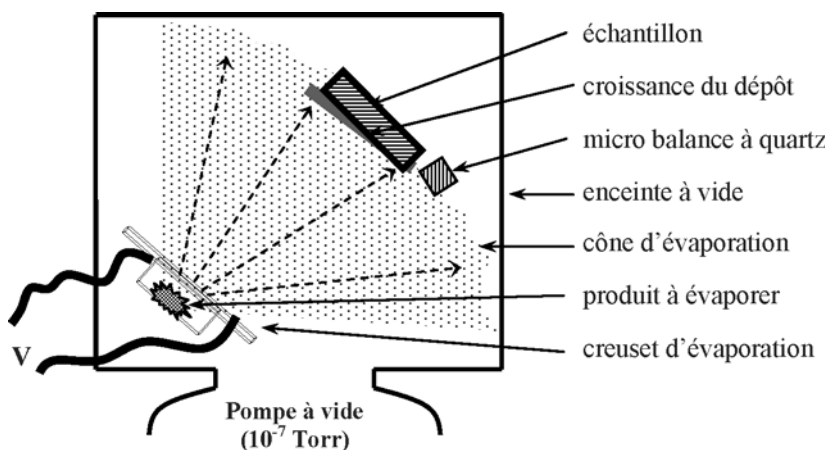


Figure 7.3. Procédé de dépôt par évaporation.

Cette technique consiste à placer le matériau dans une nacelle métallique (figure 7.3). La mise sous tension avec un fort ampérage de la nacelle permet l'échauffement de celle-ci et la mise en phase vapeur du matériau : les molécules vont ensuite se condenser sur un substrat placé en regard du cône d'évaporation ; la température du porte-substrat peut être ajustée en fonction du matériau et des propriétés recherchées. Les petites molécules, comme Alq₃, sont déposées grâce à cette méthode.

Le dépôt est réalisé sous un vide secondaire généré par une pompe turbomoléculaire ou à diffusion (pression dans la chambre de dépôt comprise entre 10⁻⁶ et 2 10⁻⁶ mbar). La température de travail est contrôlée grâce à un thermocouple placé dans la nacelle. Les épaisseurs de matériaux organiques déposés sont mesurées à l'aide d'une balance à quartz. Le fonctionnement de celle-ci est basé sur la mesure de la fréquence de vibration

d'un quartz. Lorsque le matériau se dépose, la variation de masse entraîne une variation de la fréquence de vibration du quartz. La connaissance de la variation de fréquence Δf permet alors de déterminer, à partir de la courbe d'étalonnage, l'épaisseur du dépôt. L'étalonnage de l'appareil se fait pour chaque matériau que l'on désire étudier : la forme de la courbe obtenue est généralement une droite. Très souvent, l'étalonnage a été fait en mesurant avec un profilomètre (Dektak par exemple) les épaisseurs de films déposés avec différents Δf sur différents substrats.

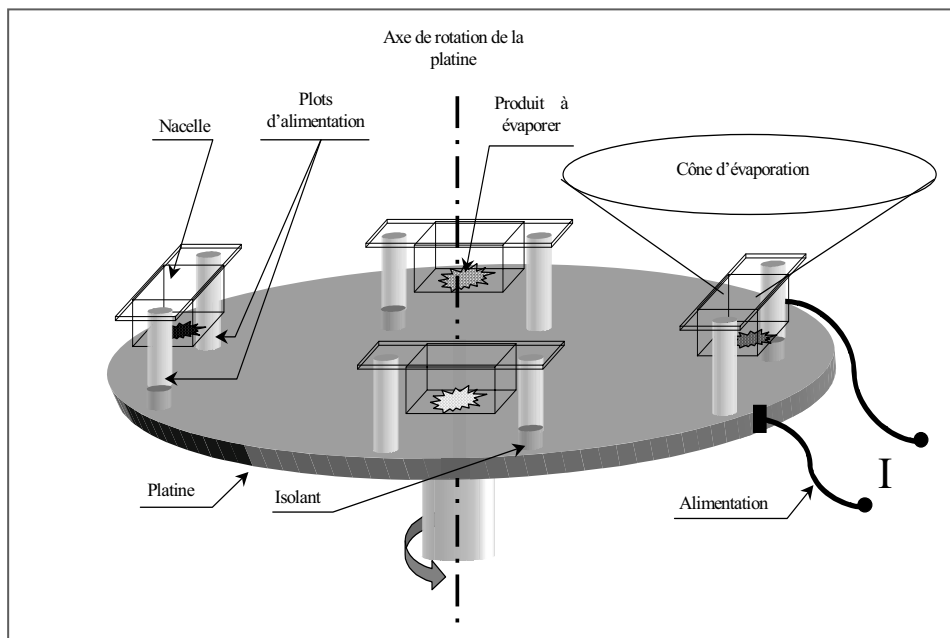


Figure 7.4. Schéma d'une platine d'un bâti à multicreusets [tro 01].

En réalité, de façon pratique, on utilise souvent un bâti à multicreusets (figure 7.4), afin d'effectuer, sans remise à l'air, les dépôts successifs des matériaux organiques qui conduisent aux structures multicouches organiques largement réalisées dans les différents composants organiques.

De façon plus perfectionnée, on doit aussi éviter la remise à l'air de ces structures organiques multicouches avant le dépôt de la cathode métallique ; cela implique que le banc de métallisation utilisé pour le dépôt de cette cathode soit aussi inclus dans le bâti multicreuset précédent : photo de la figure 7.5. Pour réaliser cette configuration, une nacelle de type bateau en tungstène (Umicore : $32 \times 7 \times 0,1 \text{ mm}^3$) peut être insérée dans un tube en acier inoxydable pour ne pas polluer le système d'évaporation de la couche active (et, inversement, limiter l'infiltration des molécules organiques à l'intérieur du système de métallisation). Ce tube comporte des ouvertures non en regard du système d'évaporation des couches organiques, afin d'éviter un confinement trop important du bloc de métallisation, qui porterait préjudice au niveau du vide lors du dégazage de la

nacelle de métallisation. Au sommet de ce tube est usinée l'empreinte du porte-substrat mobile afin d'obtenir un positionnement reproductible de l'échantillon au-dessus de la nacelle d'aluminium. La nacelle est chauffée comme celle du système de sublimation des matériaux organiques par un générateur de courant piloté par un boîtier (Eurotherm par exemple).

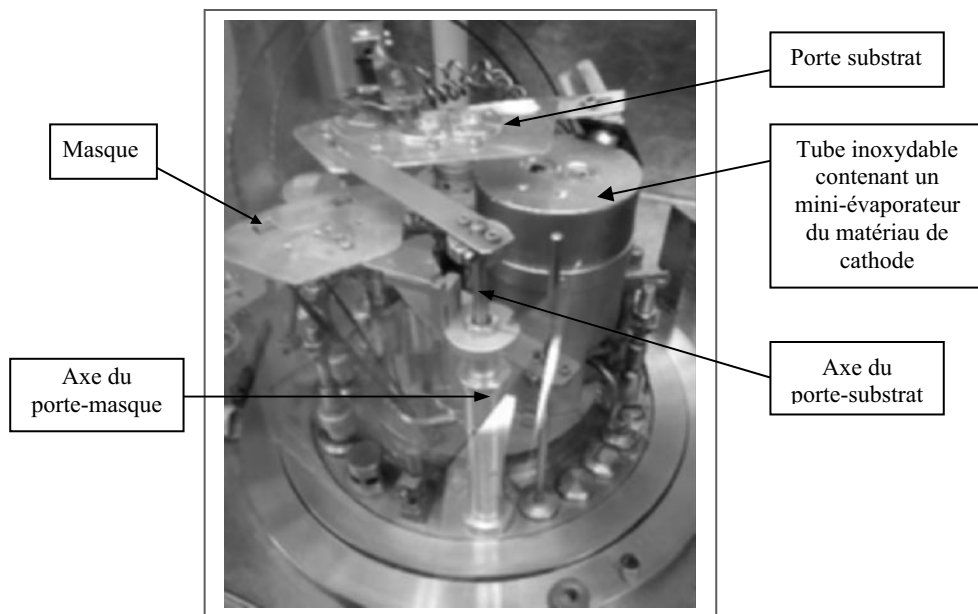


Figure 7.5. Photo d'un banc de co-évaporation incluant le dépôt de la cathode [hoj 07].

Sur la figure 7.5, on remarquera aussi qu'un système de masque doit être utilisé afin de déposer sur le substrat les différents matériaux organiques avec une cinétique adaptée à la réalisation du composant organique.

Typiquement, les nacelles utilisées peuvent être en molybdène et sont constituées de deux parties : une partie creuse destinée à recevoir le matériau, et un couvercle percé de multiples trous afin de multiplier les cônes d'évaporation et d'éviter un encrassement trop rapide de l'enceinte. En fait, selon le type de matériau à déposer, une adaptation doit être faite. Par exemple, pour déposer les matériaux d'une cellule photovoltaïque (CuPc, C₆₀), il peut être avantageux d'utiliser des nacelles d'évaporation en tantale dont les parois sont suffisamment fines (~0,1 mm) pour limiter au plus leur inertie thermique ; des diaphragmes en tantale ($\phi = 0,2$ mm) sont ajoutés pour se rapprocher d'une source ponctuelle permettant une bonne homogénéité des cônes d'évaporation (figure 7.6).

Remarque 1 : nécessité d'optimisation des cellules d'évaporation [bro 04]

De façon classique, on peut utiliser des sources tubulaires en tantale (R.D. MATHIS S19C distribuées par NEYCO) avec un contrôle de la température sur la paroi latérale (figure 7.6-a). Des

diaphragmes en tantale ($\varnothing = 0,2 \text{ mm}$) peuvent être ajoutés afin de se rapprocher d'une source ponctuelle (figure 7.6-b), mais ces sources présentent les deux inconvénients suivants :

- la mesure de la température est différente de celle des monomères et il existe une forte inertie de la régulation en température ;
- les diaphragmes « en creux » limitent l'ouverture du cône d'évaporation des cellules (figure 7.6-b).

Une amélioration peut être obtenue en usinant d'abord des cellules en tantale représentées à la figure 7.6-c. La régulation en température est alors nettement améliorée, et le diaphragme est reporté à la surface des obturateurs, sans limitation du cône d'évaporation. La forme finale des cellules est représentée figure 7.6-d, où la section du contact électrique haut de la cellule est diminuée afin d'élever le diaphragme à une température supérieure à la température d'évaporation des monomères : cette précaution permet d'éviter tout dépôt de monomères en amont du diaphragme et ainsi d'obturer la cellule.

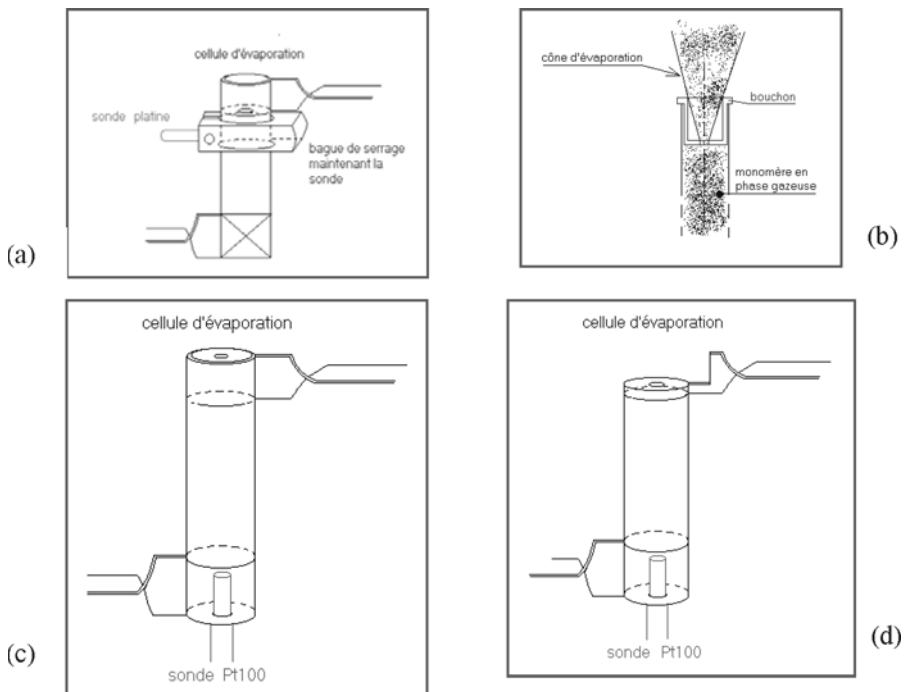


Figure 7.6. Différentes conformations de cellules d'évaporation [bro 04].

Remarque 2 : réalisation pratique d'une coévaporation

Les composants organiques multicouches nécessitent des dépôts successifs de matériaux organiques (structures dites « millefeuille »). Cependant, dans certains cas, on doit avoir recours à des dépôts simultanés de différents matériaux : par exemple réalisation de films de polyimide par une polycondensation sur le substrat de deux monomères tels que l'oxydianiline (ODA) et le dianhydride pyromellitique (PMDA), coévaporés avec un rapport stœchiométrique molaire rigoureux. Un autre exemple, devenu maintenant classique dans les cellules solaires organiques, est celui de la réalisation de réseaux interpénétrés (structure interpénétrée de donneurs et d'accepteurs pour produire en volume une distribution de « jonctions » donneur-accepteur aptes à

dissocier les excitons). Pour réaliser une telle structure interpénétrée, on doit étudier dans un premier temps (à $\frac{1}{4}$ de degré près), les cinétiques d'évaporation des deux matériaux accepteur (typiquement le C_{60}) et donneur (phthalocyanine de zinc ou de cuivre : ZnPc ou CuPc) : figure 7.7. À partir de ces courbes, et comme indiqué sur la figure 7.7, on peut alors déterminer la valeur de T pour obtenir la valeur x du paramètre à respecter pour réaliser le réseau interpénétré souhaité (par exemple, nombre x de molécules à évaporer pour chaque constituant).

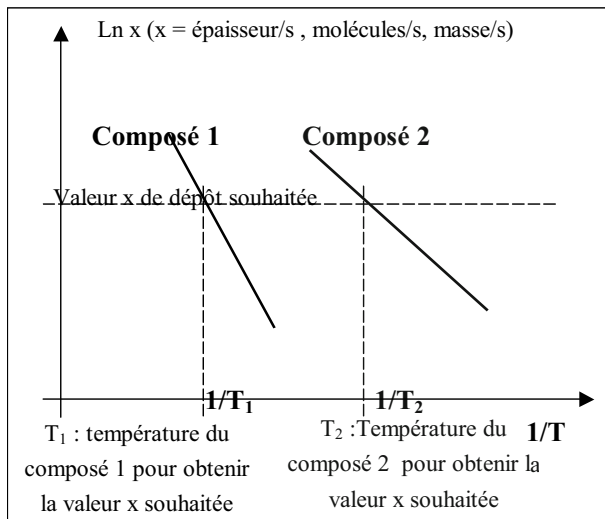


Figure 7.7. Détermination des températures d'évaporation pour obtenir une valeur x caractéristique du système interpénétré.

1.4. Dépôt et fabrication de la cathode

1.4.1. Choix du matériau de cathode

Le choix du matériau de cathode est conditionné par la position des niveaux LUMO des matériaux organiques, généralement située entre 2,5 eV et 3,5 eV au-dessous du niveau du vide. Aussi, afin de faciliter l'injection des électrons à partir de la cathode, cette dernière doit avoir un faible travail de sortie ; le tableau ci-dessous donne les valeurs des travaux de sortie des principaux métaux utilisés en électronique/optoélectronique.

Métaux	Li	Na	K	Cs	Ba	Ca	Sr	Th	Al	Ag	Au	Pt
W_s (eV)	2,49	2,28	2,24	1,8	2,49	2,7	2,74	3,35	4,1	4,4	5,0	5,32

Métaux	Ni	Cu	Fe	Mo	W	Ta	Zn	Hg
W_s (eV)	5	4,4	4,4	4,2	5,54	4,19	4,2	4,5

Tableau 7.1. Travail de sortie des principaux métaux.

Comme on peut le voir sur ce tableau, les métaux qui possèdent le plus faible travail de sortie sont les alcalins (de 1,8 eV pour le césium à 2,3 eV pour le sodium et 2,5 eV pour le lithium). Cependant l'emploi des alcalins est généralement évité, car ce sont des matériaux généralement très réactifs, qui en plus peuvent facilement diffuser comme le lithium (voire le sodium). Aussi, la cathode est généralement réalisée en calcium, en aluminium ou en alliage de magnésium : ce sont ces matériaux qui en général conduisent aux meilleurs résultats ; ils sont cependant sensibles à l'air et en particulier à l'humidité, qui dégradent de manière drastique leurs propriétés électroniques ; aussi, de nombreuses études ont été ainsi menées pour évaluer des matériaux d'encapsulation capables d'assurer la protection des structures organiques contre ces agressions.

Par ailleurs, afin d'augmenter le courant tunnel à travers la barrière d'interface, de nombreuses équipes insèrent une fine couche (0,1 à 1,5 nm) de LiF, CsF ou Li entre le matériau organique et la cathode. Bien que les résultats soient probants, le mécanisme d'abaissement de la barrière reste un sujet de discussion ; l'action du lithium est complexe et les mécanismes réactionnels semblent différents avec l'Alq₃ et les polymères. De plus, la reproductibilité de l'épaisseur de cette fine couche est délicate.

1.4.2. Type de creuset à utiliser

De façon courante, les métaux d'électrodes (calcium, aluminium, or...) sont déposés par évaporation thermique selon une méthode semblable à celle représentée à la figure 7.3. Les nacelles contenant le métal et chauffées par effet joule sont en général en tungstène ou en molybdène. En fait, de façon standard, c'est un dépôt d'aluminium qui est effectué : sa température d'ébullition est proche de 2 200 °C sous une pression de 10⁻³ mbar. Ce matériau se présente sous différentes formes : granules (Sté Aldrich avec une pureté estimée à 99,9 %), fil (Sté Neyco avec une pureté estimée à 99,99 %). Dans ce cas, les nacelles sont généralement détériorées après le premier dépôt d'aluminium, ce qui nécessite d'ouvrir l'enceinte après chaque dépôt pour changer et recharger une nouvelle nacelle. Cette manipulation conduit à une contamination du bâti, limitant ainsi la qualité et la reproductibilité des dépôts [cha 08]. Aussi, des cellules spéciales pour déposer l'aluminium ont été développées, notamment celle distribuée par la société ADDON/Riber (figure 7.8). Elle a été spécialement conçue pour réaliser des dépôts d'aluminium avec un flux et une qualité de dépôt reproductibles.

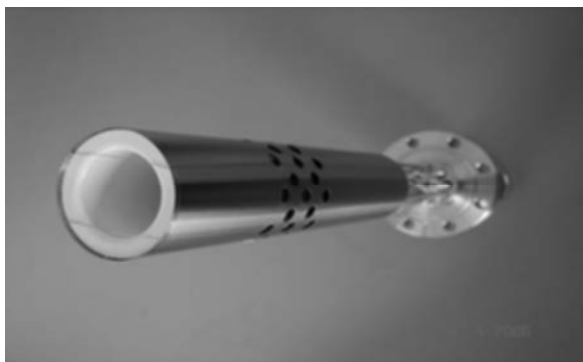


Figure 7.8. Cellule « cold lip » Addon/Riber pour dépôt aluminium.
(Aimable copyright de la société Riber, contact : pbouchaib@riber.fr)

Cette cellule est de type cold lip, et comporte deux zones thermiques distinctes :

- une zone inférieure chauffée avec un filament qui rayonne sur toute la partie basse de la cellule et qui assure une montée en température jusqu'à 1 400 °C, suffisante pour pouvoir évaporer l'aluminium ;
- une zone supérieure froide qui a été conçue pour empêcher le débordement de l'aluminium fondu hors du creuset. Ce phénomène de débordement est responsable de la détérioration rapide des cellules d'évaporation « classiques » en molybdène ou en tungstène. Le refroidissement est effectué par une circulation d'eau.

La cellule d'évaporation est également constituée des éléments suivants :

- un creuset en nitrure de bore de forme cylindrique introduit dans le corps de la cellule. Ce creuset contient les matériaux à évaporer. Le chargement de ce creuset avec plusieurs grammes d'aluminium permet théoriquement des évaporations pour plusieurs mois sans nécessiter de réouverture de l'enceinte. On a alors une meilleure reproductibilité des paramètres de dépôt, un film déposé plus propre et une contamination limitée de l'enceinte ;
- un thermocouple situé au bas du creuset qui mesure la température de l'aluminium à évaporer. Par l'intermédiaire de ce thermocouple, un régulateur (par exemple de type Eurotherm 2700), couplé à l'alimentation de la source, permet de contrôler la vitesse de montée et de descente en température de la cellule.

1.5. Croissance de films déposés en phase vapeur ; l'intérêt des méthodes de dépôts assistés (par faisceau d'ions [mül 89], [smi 90], par chauffage du porte-substrat)

1.5.1. Généralités : nucléation et croissance des films

1.5.1.1. Nucléation : les atomes individuels qui frappent une surface diffusent sur cette dernière jusqu'à ce qu'ils soient (figure 7.9) :

- soit re-évaporés ;
- soit utilisés pour participer à la croissance d'un site de dimension suffisante ;
- soit capturés par un cluster existant, ou piégés sur un site particulier.

L'empilement des atomes s'effectue alors à une certaine vitesse (qui vaut typiquement $R_v = p(2\pi MkT)^{-1/2}$, où p est la pression et M la masse moléculaire), et chaque procédé a un temps caractéristique dépendant de son énergie d'activation.

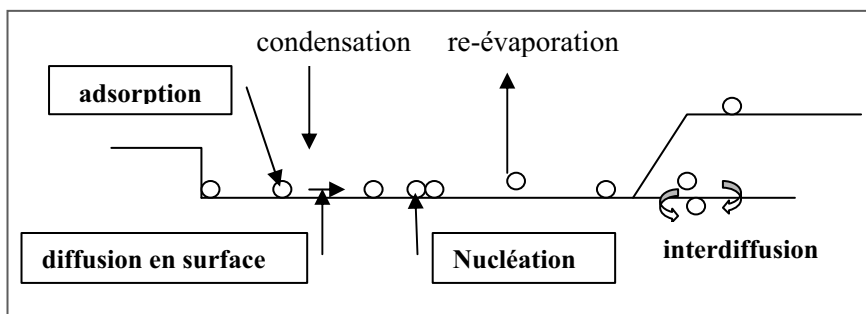


Figure 7.9. Les différents mécanismes possibles accompagnant la croissance d'un film.

1.5.1.2. Mode de croissance des films minces

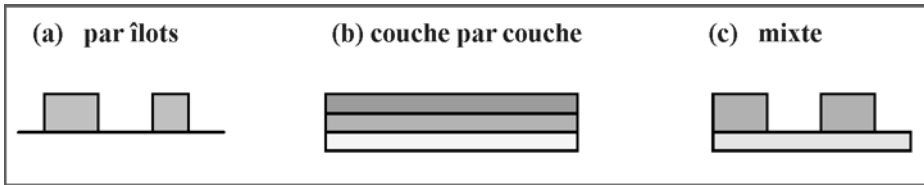


Figure 7.10. Les différents types de croissance d'un film.

La croissance initiale est conditionnée par les interactions film-substrat et conduit à différents types de croissance :

- dans le cas où les interactions entre atomes qui se condensent sont plus fortes que celles qui existent avec le substrat, on obtient (figure 7.10-a) une croissance par îlots de forte épaisseur avant que toute la surface soit couverte (modèle de Volmer-Weber) ;
- dans le cas où les interactions sont plus fortes avec le substrat et décroissent (de façon monotone) avec ce dernier au fur et à mesure de l'addition d'une couche, on a formation de couches successives, chacune couvrant totalement la surface (modèle de Frank-Van der Merwe : figure 7.10-b) ;
- la croissance est dite de type Stranski-Krastanov quand cette décroissance monotone est détruite par des modifications de structure ou d'orientation : la formation d'îlots devient plus favorable alors et un phénomène mixte apparaît ainsi (figure 7.10-c).

Lors de la croissance par îlots, une deuxième étape correspond à une étape de nucléation stable avec la coalescence (fusion entre îlots) des clusters. Passé ce seuil, des canaux existent encore laissant dans les niveaux sous-jacents des possibilités d'accès direct au substrat. La fin de la croissance a lieu lorsque par diffusion à partir de la surface, l'ensemble de ces canaux est rempli.

1.5.1.3. Développement de la microstructure des films épais : il est généralement représenté à l'aide du diagramme de Movchan-Demchishin repris par Thornton qui représente l'évolution de la structure en fonction du rapport T_s/T_m , où T_s est la température du substrat, et T_m le point de fusion du matériau. Différentes zones apparaissent (figure 7.11) :

- zone 1 : $T_s/T_m = 0,2$ à $0,4$; c'est une zone à effet d'ombrage dans laquelle la diffusion des adatoms est trop faible pour surmonter les effets d'ombrage (dus aux premières couches déposées).

Le résultat est la formation de grains en colonne sous forme de mèches (tuyaux), avec mauvaise tenue mécanique ;

- zone 2 : $T_s/T_m = 0,6$ à $0,7$; on obtient une formation des grains en colonne (procédé dominé par les effets de diffusion des adatoms en surface), avec génération de facettes arrondies ; le dépôt présente une bonne tenue mécanique ;
- zone 3 : $T_s/T_m = 0,9$; les grains en colonne recristallisent sous forme de grains équiaxes : ce mécanisme est dominé par les diffusions en volume, et aboutit à une minimisation des contraintes mécaniques.

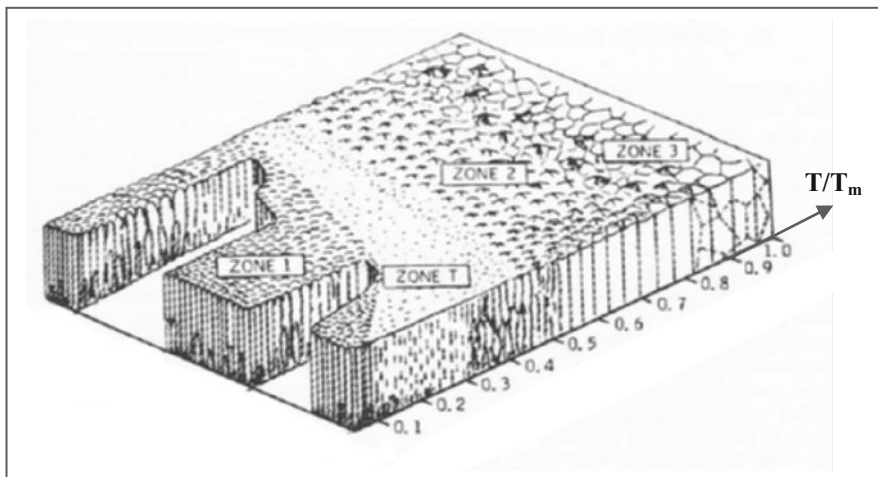


Figure 7.11. Les différentes zones apparaissant lors de la croissance des films.

En fait, la microstructure dense (zone 3), obtenue avec des adatoms de haute température sur le substrat, peut être aussi obtenue avec des adatoms d'énergie élevée : cette croissance peut être renforcée soit en chauffant le porte-substrat, soit à l'aide d'un faisceau d'ions qui assiste le dépôt : IBAD (technique de dépôt assistée par faisceau d'ions) : figure 7.12. Cette dernière méthode est en particulier très intéressante pour densifier le film déposé.

1.5.2. Les dépôts assistés par faisceaux d'ions

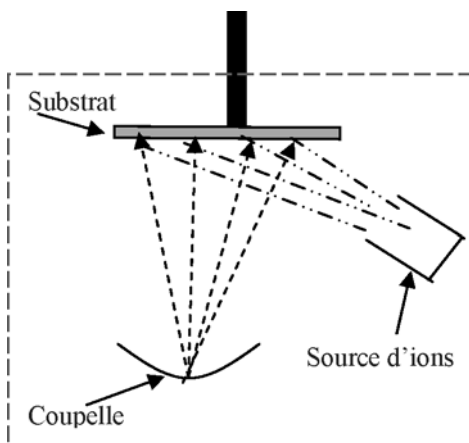


Figure 7.12. Configuration IBAD (« Ion Beam Assisted Deposition »).

Afin de densifier les matériaux déposés en couche mince, les faisceaux d'ions peuvent assister les dépôts (figure 7.12), ce qui confère aux couches ainsi déposées des propriétés physiques spécifiques :

- propriétés mécaniques : contrainte compressive du film (effet de « bourrage » des ions), avec amélioration de l'adhésion ;
- propriétés optiques : augmentation de la stabilité optique liée à un accroissement de la densité du film (élimination de l'absorption de la vapeur d'eau) ;
- propriétés électriques : généralement, un accroissement de la résistivité est observé ; il peut être attribué à une diminution de la taille des grains et à une augmentation en atomes inertes (dus au flux d'assistance) dans le film. En fait, la composition (type d'ion) et la densité en défauts influencent ces propriétés électriques.

De façon générale, le bombardement ionique (pour des énergies de l'ordre de la centaine d'eV) lors du dépôt peut entraîner une augmentation de la densité spatiale des îlots de croissance qui se forment à la surface de la couche, avec une diminution de la taille des grains déposés ; cela tend à favoriser le contact entre les domaines déposés de taille de plus en plus petite et à induire une densification de la couche. Une des conséquences de la diminution de la taille des grains sous faisceaux d'assistance est la décroissance de la rugosité de la surface qui aura un effet bénéfique sur la qualité des interfaces dans des composants qui nécessitent des structures multicouches. L'aplanissement de la surface résulte ainsi de l'augmentation de la mobilité des adatoms sous l'effet de l'énergie du bombardement ionique : le réarrangement local des atomes est favorisé, avec relaxation des atomes dans les sites d'énergie minimum. Des simulations de dynamique moléculaire peuvent être utilisées pour modéliser de tels réarrangements.

Deux configurations géométriques principales peuvent être utilisées :

- la configuration IBAD (figure 7.12) : « *Ion Beam Assisted Deposition* », dans laquelle le dépôt conventionnel obtenu par évaporation sous vide et par effet joule (chauffage de la coupelle contenant les atomes à déposer) est assisté par l'effet d'un faisceau d'ions : typiquement des ions argon d'énergie de l'ordre de la centaine d'eV ou du keV ;
- la configuration DIBS (figure 7.13) : « *Dual Ion Beam Sputtering* », qui est une configuration semblable à l'IBAD avec aussi un faisceau d'ions d'assistance, mais où le dépôt de matériau est généré non plus par un effet joule mais par la pulvérisation d'une cible contenant les atomes que l'on souhaite déposer en couche mince.

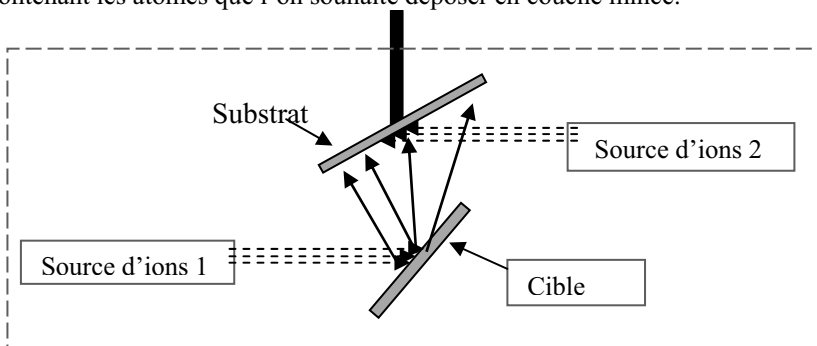


Figure 7.13. Configuration DIBS : « *Dual Ion Beam Sputtering* ».

Finalement, sur la figure 7.14, nous avons reporté l'énergie des ions et des atomes utilisés dans les différentes méthodes de dépôts sous vide pour obtenir des couches utilisées dans le domaine de l'électronique, de l'optique ou de l'optoélectronique (en DIBS, on notera que l'énergie des ions utilisés pour obtenir la couche par pulvérisation est plus faible que celle des ions qui assistent le dépôt).

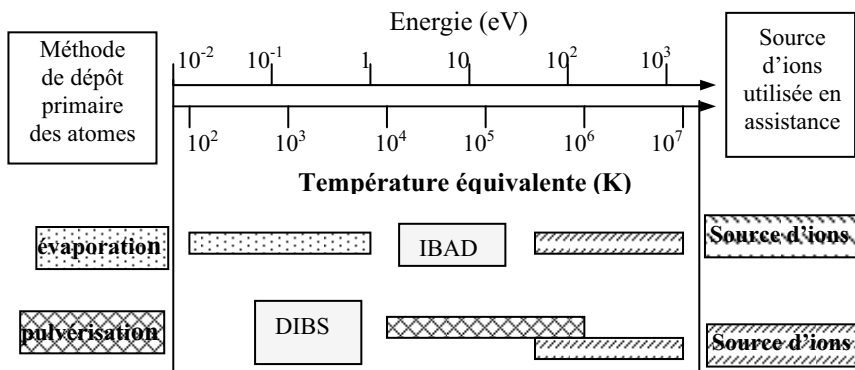


Figure 7.14. Énergie des ions et atomes en configuration IBAD et DIBS.

1.5.3. Résultat sur une cathode Al obtenue par assistance ionique [tai 06] et [cha 08]

L'ordre des dépôts des systèmes organiques multicouches est généralement tel que, en partant d'un substrat en verre sur lequel est déposé l'anode (OTC : oxyde transparent conducteur, tel que l'ITO : cf. le §1.6), le composant (OLED, OPV) se termine par le dépôt de la cathode aluminium.

La porosité de cette couche fait qu'au contact de l'air l'oxygène diffuse vers les couches organiques, produisant un vieillissement prématuré du composant. Pour limiter cet effet, la densification par IBAD de cette cathode en aluminium peut être obtenue, comme le montrent les figures 7.15-a (dépôt sans assistance) et 7.15-b (dépôt avec assistance).

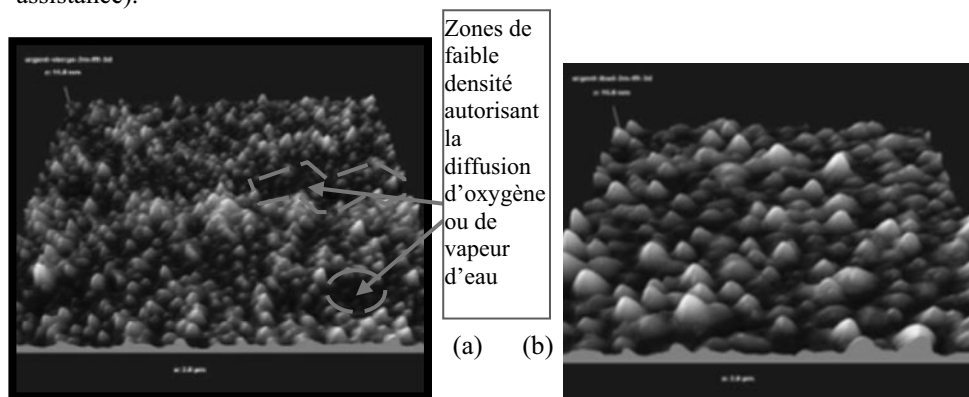


Figure 7.15. Images AFM d'une cathode aluminium non assistée (a) et assistée (b).

Par exemple, dans le cas d'une OLED, il en résulte qu'après fonctionnement à l'air, la cathode qui apparaît rapidement délitée après fonctionnement électrique lorsqu'elle est déposée selon des méthodes classiques (figure 7.16-a) conserve sa structure (figure 7.16-b) après un test électrique (V suivant une rampe de tension entre 0 et 30 V) lorsqu'elle est déposée par assistance ionique.

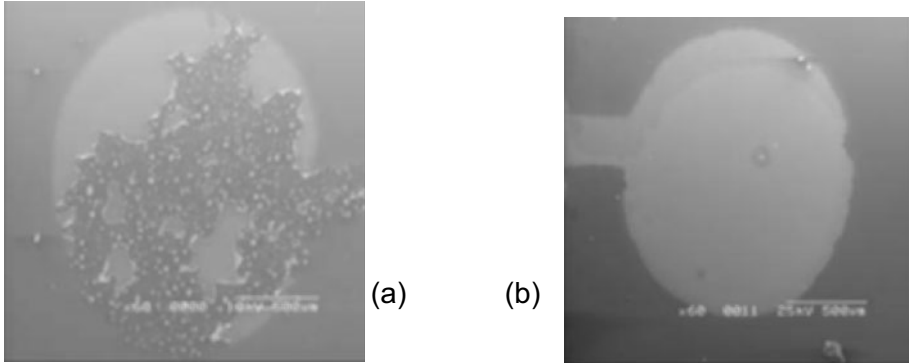


Figure 7.16. Cathode en aluminium après fonctionnement électrique et déposée (a) sans assistance ionique et (b) avec assistance ionique (Ar^+ , $E = 250 \text{ eV}$, $j = 4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Le rendement lumineux de l'OLED est alors considérablement accru (figure 7.17-a), tout comme la durée de vie (figure 7.17-b) ; en fait l'assistance n'est effectuée que sur une fraction de l'épaisseur de la couche Al, afin que les ions de l'assistance ne pénètrent pas dans la couche émettrice organique (assistance sur une épaisseur partielle) : [tai 06].

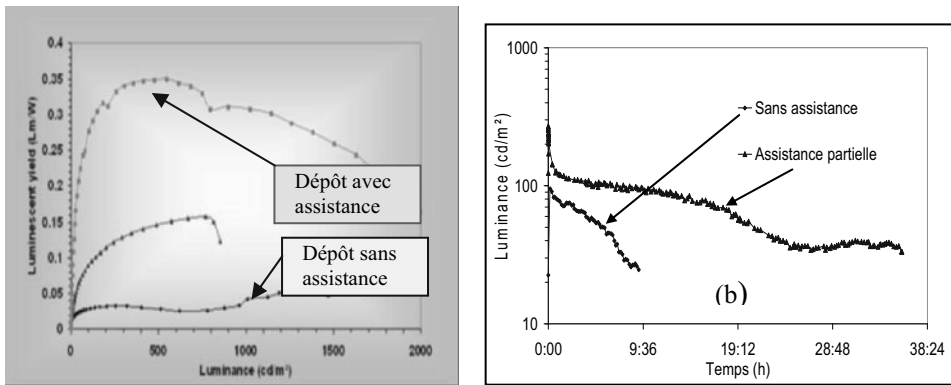


Figure 7.17. (a) Variation du rendement lumineux et (b) étude de la durée de vie pour des structures d'OLEDs assistées et non assistées.

1.5.4. Activation du dépôt par effet de la température du porte-substrat

Plutôt que la réalisation de dépôts assistés par faisceaux d'ions (qui permettent cependant une très grande variété de conditions expérimentales par ajustement de la

nature des ions, de leur énergie, de leur fluence, de la densité du courant ionique), une alternative plus classique consiste à ajuster la température du porte-substrat.

C'est ainsi par exemple qu'une étude complète a été menée dans le cas des films de paraseixiphényl [ath 96], avec la mise en évidence d'une transition ordre-désordre à 290 K. De plus, il a été montré que les dépôts effectués avec une faible vitesse sur substrat chaud conduisaient à la formation de cristallites (d'environ 2 μm); l'optimisation des paramètres pour une bonne cristallinité conduit à l'utilisation d'une très faible vitesse de dépôt (0,1 $\text{Å}/\text{sec}$) et d'une température de porte-substrat élevée (200 $^{\circ}\text{C}$); la nature du porte-substrat est elle aussi importante puisque des portes-substrats cristallins (silicium) diminuent la cristallinité du dépôt par rapport à celle obtenue sur substrat amorphe (lame de verre).

1.6. Dépôt de l'anode (couche d'ITO) ; les films d'oxydes transparents et conducteurs OTC (également TCO pour « Transparent and Conductive Oxides ») [ela 08]

Les composants optoélectroniques nécessitent des contacts électriques transparents afin de pouvoir simultanément injecter ou extraire des charges d'un matériau semi-conducteur tout en permettant l'entrée ou la sortie de lumière du composant (LED, cellule photovoltaïque, photo-détecteur).

Une large variété d'oxydes transparents et électriquement conducteurs existe (OTC ou TCO pour « *Transparent and Conductive Oxides* »), les plus utilisés étant l'oxyde mixte d'indium et d'étain (ITO) et aussi les oxydes de zinc et d'aluminium : ZnO:Al. L'ITO est le plus utilisé, à cause de sa relativement basse résistivité ($\rho < 10^{-5} \Omega\text{m}$) et de sa grande transparence dans le visible (plus de 80 à 85 % de transmission à 550 nm).

Différents procédés de fabrication existent (cf. l'article de revue : [gra 07]), notamment ceux utilisant les techniques sol-gel. Nous nous limiterons ici aux seules techniques par voies sèches, les seules maîtrisées par l'auteur.

1.6.1. Intérêt des faisceaux d'ions pour la fabrication de l'ITO

Afin d'obtenir des valeurs de résistivité relativement faibles ($10^{-6} \Omega\cdot\text{m}$), on a en général intérêt à activer thermiquement le substrat ; cependant, dans le cas où le dépôt doit être effectué à température relativement basse (dépôt par exemple effectué sur un matériau organique, si bien que le chauffage du substrat est proscrit), l'effet de ce chauffage peut être remplacé par une assistance ionique du dépôt. Dans ce cas, il a par exemple été montré [kim 00] que la résistivité et la transmission optique sont améliorées par accroissement du flux des ions K^+ à condition que l'énergie des ions soit maintenue au-dessous de 400 eV : ces résultats indiquent que la densité du film est accrue par irradiation K^+ , mais que si l'énergie des ions est trop forte (au-dessus de 400 eV), des défauts en nombre sont produits.

En général, il a été observé que l'énergie de l'ion incident est un paramètre crucial pour réduire la résistivité des films d'ITO ; il est préférable d'utiliser un flux ionique plus élevé avec des énergies plus basses que le contraire, avec cependant une limite conditionnée par le fait que si l'énergie est trop faible, le processus d'oxydation est affecté tout comme la stœchiométrie du film.

1.6.2. Le dopage de l'ITO

Souvent les films d'ITO sont obtenus à partir de cibles constituées par un alliage $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (respectivement 90 % ou 95 % et 10 % ou 5 %).

Les méthodes de dépôt de l'ITO doivent donc être adaptées à la réduction souhaitée de la résistivité de l'ITO ; pour cela, il faut savoir que sa conductivité électrique est reliée à la densité des porteurs libres générés par la substitution d'atomes Sn à des atomes In (ce qui donne un électron supplémentaire), et par des vacances (lacunes) en oxygène (qui agissent comme donneurs de deux électrons : les ions O^{2-} occupent de manière ordonnée les trois quarts des interstices tétraédriques d'un système cubique centré formé par les nœuds In^{3+}).

Le contrôle de la quantité d'oxygène est important pour conduire soit à des films d'ITO ayant la bonne composition stœchiométrique (film non dopé à partir de l'oxygène), soit à des films dopés à l'aide de vacances en oxygène. De plus, lors du dépôt réactif en présence d'oxygène, le paramètre déterminant est la modification du taux d'oxygène à la surface, conditionné par la vitesse de dépôt et la pression en oxygène. De plus, la réactivité de l'oxygène avec la surface est importante, ce qui montre aussi que la température du substrat est encore un paramètre important.

1.6.3. Le résultat final : exemple de valeurs de résistivité et de transmittance

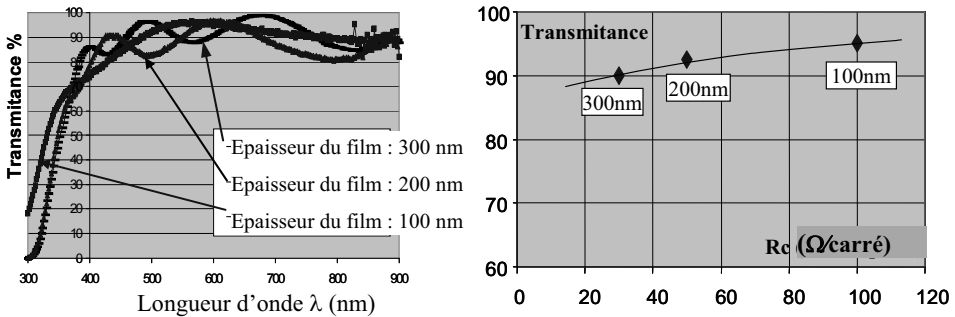


Figure 7.18. Courbes (a) $\text{transmittance} = f(\lambda)$ et (b) $\text{transmittance} = f(R_c)$ pour différentes épaisseurs d'ITO.

Comme nous venons de l'indiquer, l'ITO est essentiellement de l'oxyde In_2O_3 dopé avec quelques pourcentages atomiques en étain (Sn), qui se substitue à l'indium dans le cristal : outre les atomes substitutionnels Sn, les vacances en oxygène contribuent à ce dopage n. Déposés sur un substrat autour de 100 à 200 °C, les films sont directement polycristallins ; déposés à température ambiante, ils sont amorphes et un post-recuit induit alors la cristallisation. Dans tous les cas, le produit final est une couche polycristalline, avec une conductivité de l'ordre de $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, et une transmission optique autour de 90 % dans le visible : c'est ce que l'on observe à la figure 7.18, où les couches d'ITO ont été obtenues (laboratoire XLim) par couplage d'un dépôt par IBS (pulvérisation ionique d'une cible ITO : figure 7.19-a) avec l'effet d'un flux d'oxygène ($1 \text{cm}^3/\text{min}$) et celui d'une activation thermique du substrat en verre (maintenu à

130 °C) : la rugosité est relativement faible ($\approx 1,5$ nm pour l'échantillon de 300 nm d'épaisseur : figure 7.19-b), ce qui est très appréciable en optoélectronique (faible risque de claquage lorsqu'on injecte un courant dans une LED par exemple).

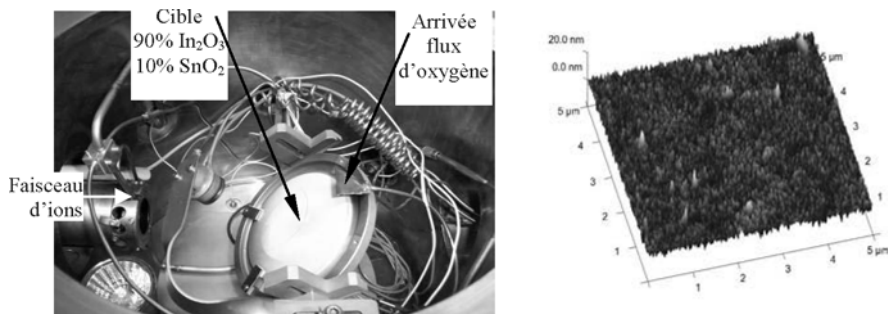


Figure 7.19. (a) Banc de dépôt IBS et (b) image AFM d'une couche ITO.

L'ITO est généralement catalogué comme un semi-conducteur dégénéré de type N, avec $n \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, et un gap de l'ordre de 3,5 à 3,7 eV. La bande de valence correspond à la bande pleine des électrons 2p de l'oxygène ; les électrons de cœur 3d de In sont situés sous la bande de valence, et la bande de conduction est la bande 5s de type métallique (In et Sn). Selon son mode de préparation, l'ITO perd sa stœchiométrie en oxygène comme vu et, à haute concentration en vacances V_O d'oxygène, une bande d'impuretés se forme et donne naissance à un semi-conducteur dégénéré.

1.6.4. Remarque : rôle d'une sous-couche ZnO

Il a été montré que par accroissement de la cristallinité de l'ITO, il est possible de diminuer la résistivité de l'ITO : cela est dû à la diminution de la taille des joints de grain qui réduit la diffusion des électrons, et aussi à l'augmentation de la solubilité de Sn dans la matrice de In₂O₃.

De l'ITO très cristallin a pu être obtenu par dépôt sur InAs, MgO qui sont des matériaux très chers. Un tel résultat peut être aussi obtenu avec une sous-couche de ZnO, les résultats dépendant en fait fortement de la température de dépôt (qui doit être supérieure à 300 °C) et des autres conditions de dépôt. La couche de ZnO (qui peut également être déposée par pulvérisation ionique) doit finalement être transparente (épaisseur < 150 nm) et aussi isolante (pour ne pas perturber la conductivité de l'ITO). De tels traitements sont largement développés au niveau des faces d'entrée des cellules photovoltaïques.

2. Techniques de fabrication et structures des composants organiques

2.1. Structures et fabrication des OLEDs

2.1.1. Structure des OLEDs (figure 7.20)

Classiquement, les OLEDs (pour « Organic Light Emitting Diodes ») sont constituées par un empilement de couches organiques sur un substrat en verre recouvert d'ITO qui sert d'anode (matériau choisi pour son travail de sortie particulièrement bien ajusté pour favoriser l'injection de trous dans les solides organiques). Typiquement, et au

plus simple, les couches organiques déposées sur l'anode servent de couche d'injection/transport de trous, de couche de recombinaison électron-trou, de couche d'injection/transport d'électrons (pour le détail, voir le chapitre 9) ; cette dernière couche est au contact de la cathode constituée par un métal de faible travail de sortie : calcium comme décrit précédemment, recouvert d'aluminium pour supprimer/limiter la réactivité à l'air/oxygène (figure 7.20-a).

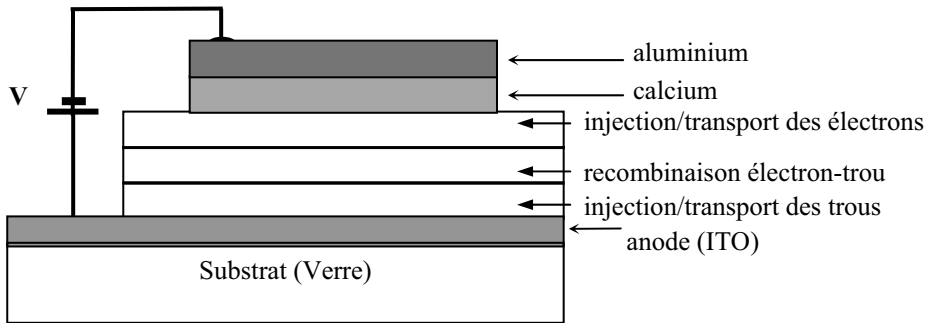


Figure 7.20-a. Structure multicouche d'une OLED.

La figure 7.20-b schématise les étapes successives nécessaires à la réalisation des LEDs organiques.

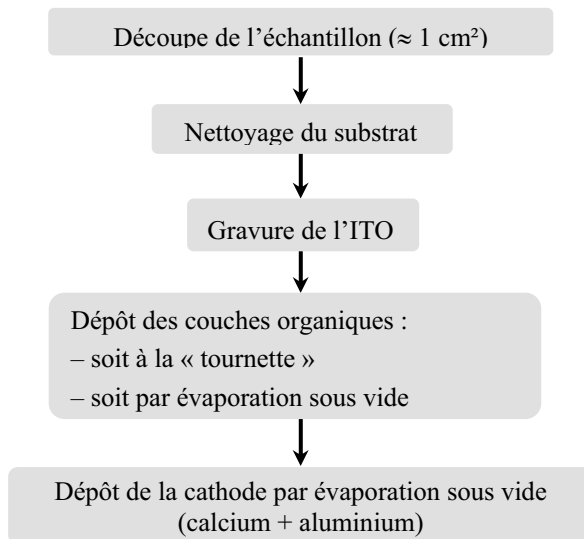


Figure 7.20-b. Les étapes successives mises en œuvre lors de la fabrication d'une LED organique.

2.1.2. Préparation des substrats [tro 01], [cha 08]

Le point de départ est en principe une plaque de verre recouverte d'ITO soit fabriqué au laboratoire (cf. les couches déposées par faisceaux d'ions), soit achetée chez un

fabricant (Balzers, Merck Display Technologies), et dont les procédés de fabrication sont quelque peu différents : la résistance carrée de l'ITO ($R = 4 \text{ à } 20 \Omega/$ si possible) doit être contrôlée car elle dépend du procédé de fabrication ainsi que des traitements [tah 98] et [wu 97] ; la transmittance est de l'ordre de 90 %.

Ces plaques sont ensuite découpées avec une scie diamantée à une dimension de l'ordre du cm^2 (dimension type des LEDs testées en laboratoire).

Pour prendre des contacts par pointe sur la cathode sans risquer de produire un court-circuit avec l'anode (figure 7.21), une bande d'ITO de 2-3 mm est enlevée par gravure chimique en quatre étapes :

- protection de la surface de l'échantillon qui ne doit pas être gravée à l'aide d'un vernis ou à l'aide de bandes en caoutchouc (la zone enduite de vernis est délimitée par 2 bandes de scotch) ;
- immersion des échantillons dans un bain chaud d'acide chlorhydrique pendant une durée de 10 secondes (avec contrôle de l'attaque chimique à l'ohm-mètre, qui doit indiquer une résistance infinie pour la gravure complète) ;
- rinçage des échantillons à l'eau ;
- dissolution du vernis à l'acétone.

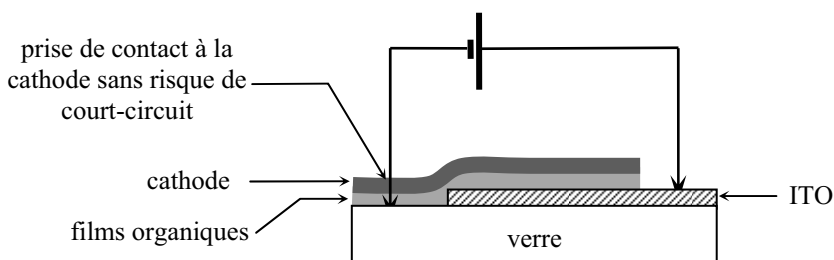


Figure 7.21. Gravure de l'ITO et suppression du risque de court-circuit entre anode et cathode.

Les échantillons découpés et gravés sont ensuite nettoyés chimiquement. Il s'agit d'une étape importante dans la réalisation des diodes électroluminescentes. En effet, l'ITO joue un rôle primordial dans le vieillissement des dispositifs et il est crucial d'avoir des états de surface aussi propres que possible (ce qui limitera la diffusion d'impuretés).

Le procédé de nettoyage comprend plusieurs étapes où les échantillons passent successivement dans les bains suivants :

- eau desionisée sous ultrasons à 60 °C pendant 5 minutes ;
- acétone sous ultrasons à 60 °C pendant 5 minutes ;
- éthanol sous ultrasons à 60 °C pendant 5 minutes ;
- eau desionisée sous ultrasons à 60 °C pendant 5 minutes ;
- rinçage à l'eau desionisée ;
- étuvage à 60 °C pendant 1 h (ou séchage pendant 15 minutes sous flux d'azote).

Remarque : il a été montré que des traitements supplémentaires (plasma [wu 97], ultrason...) permettaient d'améliorer encore les propriétés de l'ITO.

De plus, une couche tampon en poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly(styrène sulfonate), appelé PEDOT-PSS (figure 7.22), est classiquement insérée entre l'anode en ITO et la couche organique. Ce polymère est un polymère conjugué : il favorise l'injection de charges dans les OLEDs ainsi que la collection des charges dans les cellules solaires. De plus, cette couche limite la diffusion d'impuretés présentes dans l'ITO vers les couches organiques. Ces impuretés (oxygène, indium) peuvent en effet jouer le rôle de pièges des porteurs de charges et diminuer ainsi la mobilité de ces derniers et les performances des structures.

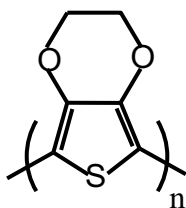


Figure 7.22. Structure de la molécule de PEDOT-PSS.

Le PEDOT-PSS est déposé à la tournette à partir d'une suspension aqueuse fournie par la société Baytron. Les échantillons sont ensuite recuits à 120 °C pendant une heure afin d'éliminer les restes de solvants présents dans le film de PEDOT-PSS.

2.1.3. Configuration d'un support de OLEDs destinées à être testées

La figure 7.23-a montre un exemple de disposition avec six diodes électroluminescentes fabriquées sur le même substrat de verre recouvert d'ITO : la lumière est émise à travers l'ITO et le substrat de verre [ant 98].

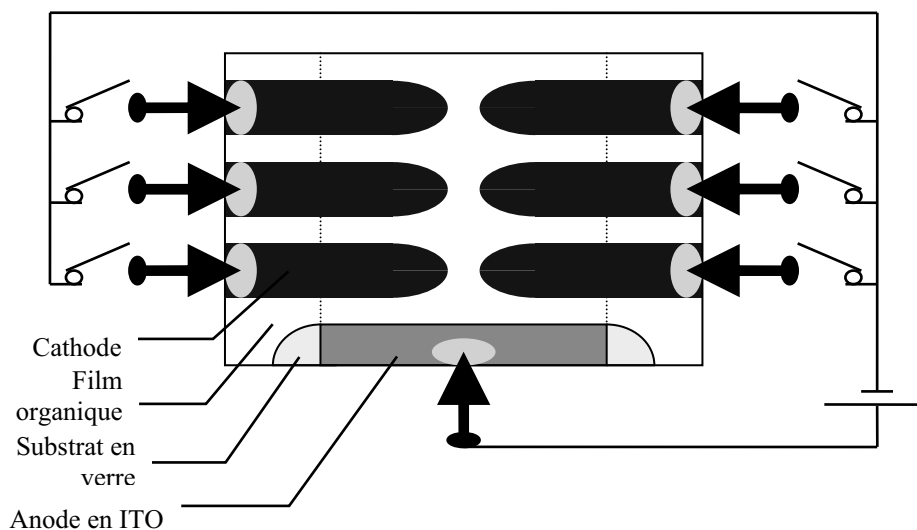


Figure 7.23-a. Dispositif classique de test à six LEDs.

La forme de la surface émissive des OLEDs est en fait conditionnée par la forme du masque à travers lequel la cathode métallique est déposée sur la structure en fin de procédé. Pour une structure à 4 diodes, on utilise un masque tel que représenté à la figure 7.23-b.

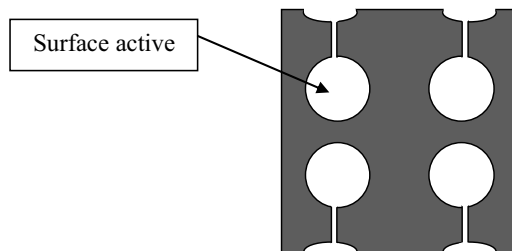


Figure 7.23-b. Masque pour le dépôt de la cathode des OLEDs.

Par ailleurs, des configurations dites « *on top* », avec l'ITO déposé en dernier sur la couche d'injection de trous ne manquent pas d'intérêt : elles permettent d'isoler les métaux de cathode de l'air et des réactions qui s'y produisent ; l'inconvénient est qu'il faut disposer de la technologie de dépôt d'ITO, qui est un procédé assez lourd comme nous l'avons vu au §1.5.

2.2. Structures et fabrication des cellules solaires organiques

2.2.1. Structures des cellules solaires organiques

Différents types de structures peuvent être utilisés. Dans le sens croissant en complexité, on peut avoir les structures suivantes.

2.2.1.1. Structure monocouche

Une structure monocouche ou bien structure Schottky est composée d'une couche organique déposée entre deux électrodes métalliques. Elle se présente sous la forme métal/organique/métal (figure 7.24) ; la couche organique peut être soit à base de petites molécules (par exemple ZnPc : phtalocyanine de zinc), soit à base de polymères (PPV notamment).

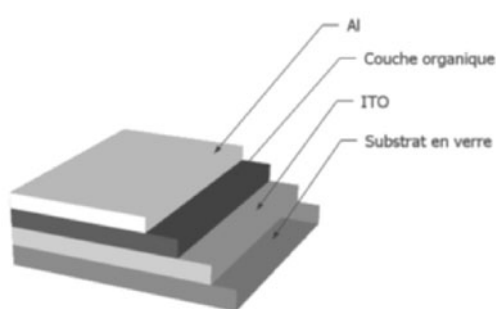


Figure 7.24. Structure monocouche.

2.2.1.2. Structure bicouche

Elle correspond à une hétérojonction, analogue d'une jonction pn, la zone n correspondant à l'accepteur, et la zone p au donneur (figure 7.25).

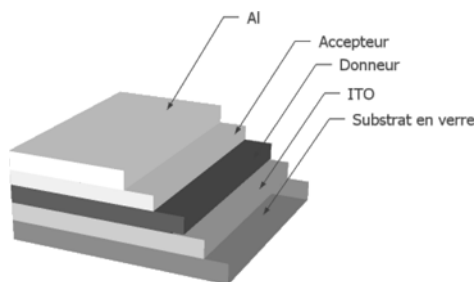


Figure 7.25. Structure bicouche.

Dans ce cas, la zone active de la conversion photovoltaïque se situe à l'interface donneur-accepteur (D-A) : en effet, la différence de potentiel générée par l'écart entre le potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur produit un champ électrique à l'interface D-A ; ce champ provoque alors la dissociation des excitons qui atteignent ces interfaces. Finalement, les charges ainsi séparées migrent chacune vers leurs électrodes respectives : les électrons générés dans la bande LUMO de l'accepteur vont vers la cathode et les trous générés dans la bande HOMO du donneur vont vers l'anode.

2.2.1.3. Structure interpénétrée

Cette structure correspond à des réseaux interpénétrés (hétérojonctions de volume) (figure 7.26-a) : l'avantage de cette structure (figure 7.26-b) est de générer dans tout le volume du matériau des interfaces « donneur-accepteur » capables de produire la séparation des paires électron-trou (excitons générés par le flux lumineux). Cette séparation n'est plus localisée au voisinage de la seule interface pn (D-A), mais dans tout le matériau si bien que l'efficacité de l'excitation lumineuse, et de la conversion photon-électron, est étendue à tout le volume (et non plus limitée à une fine couche localisée à l'interface pn et d'épaisseur égale à la faible longueur de diffusion des excitons).



Figure 7.26-a. Réseau interpénétré.

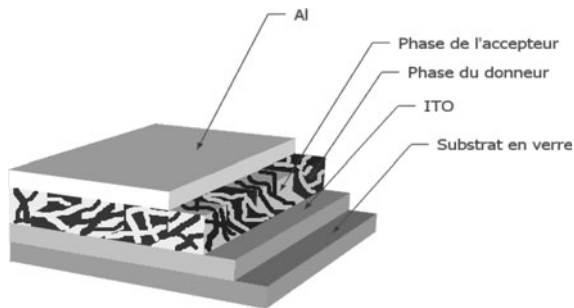


Figure 7.26-b. Structure d'une cellule avec un réseau interpénétré.

2.2.2. Fabrication des structures OPV à l'aide de masques [bro 04] et [hoj 07]

L'utilisation des masques tels que ceux décrits à la figure 7.23-b pour les OLEDs doit être ici évitée : en effet, la liaison électrique intermédiaire entre la surface effective de la cathode et la surface de prise de contact introduit une résistance pénalisante pour les performances photovoltaïques ; de plus, la zone active de la cellule définie par la zone de superposition entre la surface de l'ITO non gravé et celle de la cathode est mal définie (cette zone active que l'on considère circulaire dans le cas du masque de la figure 7-23-b a une surface sous-estimée car elle inclut en fait en plus la liaison intermédiaire précédente) : cf. aussi le chapitre 10, §5.3.1.

Aussi, on doit préférer des structures telles que celles présentées à la figure 7.27, où en plus la prise de contact est améliorée au niveau de la cathode par la présence d'une bande sous-jacente en ITO parfaitement isolée de l'anode en ITO. La méthode de gravure de l'ITO est la même méthode que celle utilisée dans le cas des OLEDs où seule une bande d'ITO est gravée en bord de la structure (figure 7.22).

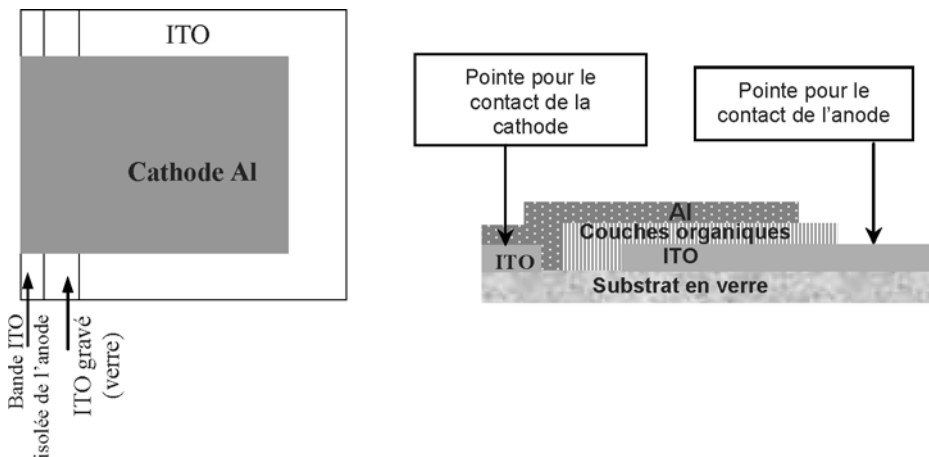


Figure 7.27. Structure OPV (a) vue de dessus et (b) vue en coupe.

De plus, dans le cas des cellules bicouches Donneur-Accepteur (D-A), on peut voir assez simplement que l'on doit utiliser deux niveaux de masquage, l'un pour le donneur, l'autre pour l'accepteur. En effet, lors du dépôt de D et de A, il existe un effet de parallaxe entre les deux dépôts du fait que les deux sources (creusets) sont décalées l'une par rapport à l'autre et que le masque n'est pas en contact direct avec l'échantillon (figure 7.28).

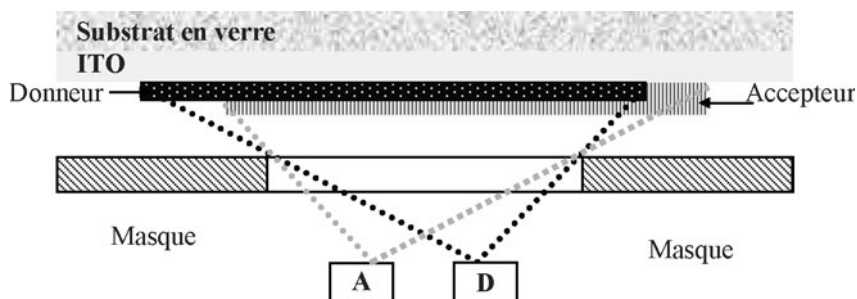


Figure 7.28. Positionnement des couches actives (donneur et accepteur) suite à un effet de parallaxe dû au positionnement des deux sources D et A et à l'éloignement du masque par rapport au dépôt.

Il en résulte une mauvaise définition de la surface active de la cellule, problème qui doit être corrigé. Pour cela, on doit utiliser un masque pour la couche de type donneur (D) et un masque pour la couche de type accepteur (A), avec pour le dépôt de la couche (A) un masque légèrement plus étroit que celui utilisé pour le dépôt de la couche (D) : cette précaution permet ainsi d'assurer une meilleure définition du dispositif tout en évitant notamment un effet de shunt entre la couche (A) et l'anode (figure 7.29).

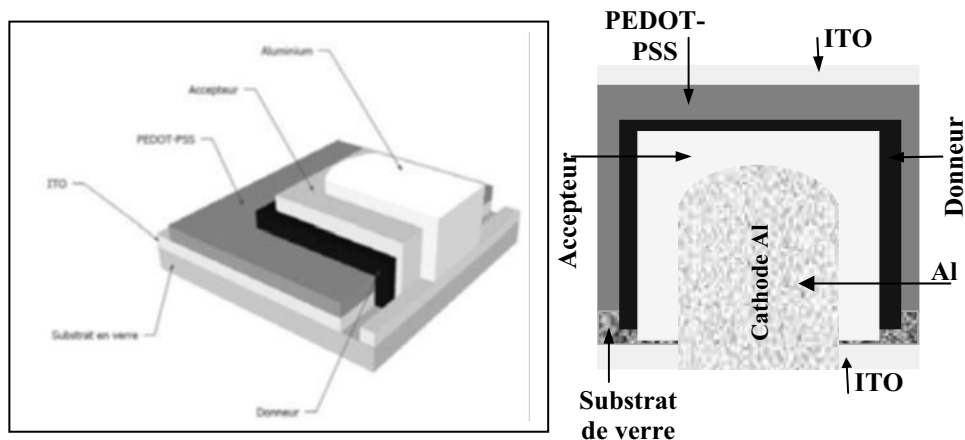


Figure 7.29. Cellule métallisée, (a) vue en 3D, (b) vue de dessus.

D'autre part, pour éviter la possibilité d'un court-circuit lors de la métallisation de la cathode, le masque utilisé pour la couche (D) doit se prolonger jusque dans la partie gravée de l'ITO ; il en va de même pour celui utilisé pour le dépôt de la couche (A), qui en plus doit être légèrement plus long que le précédent.

Finalement, les échantillons fraîchement recouverts d'une couche active sont métallisés in situ à travers un masque, qui en définitive détermine la surface active. L'épaisseur de la cathode est typiquement comprise entre 100 et 120 nm. Pour les mêmes raisons de risque de court-circuit que celles invoquées précédemment, la largeur de la métallisation (cathode) doit être inférieure à celle de la couche (A).

En revanche, dans le cas des cellules photovoltaïques organiques interpénétrées, un seul masque pour le dépôt de la couche active suffit : on doit simplement respecter le surchappement de cette couche sur la partie gravée de l'ITO afin d'éviter les courts-circuits lors de la métallisation de la cathode.

Dans le chapitre 10 consacré aux cellules solaires organiques, on verra plus sur le plan fondamental [cra 07] l'importance de l'agencement des électrodes d'une cellule photovoltaïque organique pour obtenir de bonnes caractérisations optoélectroniques.

2.3. Structures des transistors organiques et des phototransistors

2.3.1. Comparatif des structures MOS classiques (MOSFET) et des structures OTFT (« Organic Thin Film Transistor »)

Les structures TFT (*Thin Film Transistor*) sont apparues avec le développement de l'électronique des couches de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), et c'est ce type de transistor qui a été largement développé dans les écrans de type cristaux liquides (CL) à matrice active (TFT en a-Si:H commandant les pixels de CL). Ce type de structure a alors été reproduit dans le cas des couches de semi-conducteurs organiques : figure 7.30.

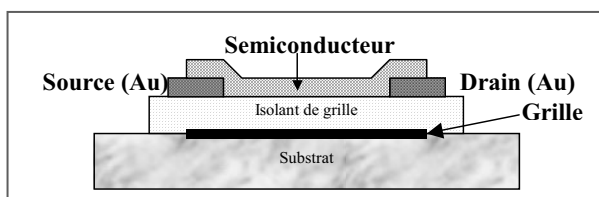


Figure 7.30. Structure d'un TFT (*Thin Film Transistor*).

Comme les MOSFETs, les TFTs présentent 3 électrodes : grille – source – drain, avec la grille séparée du semi-conducteur par un isolant de grille. De façon différente des MOSFETs, dans les TFTs, le semi-conducteur est une couche mince et non pas un matériau massif comme dans le cas du silicium cristallin, si bien que la structure est généralement renversée : la grille d'un TFT est au-dessous de la structure (« *bottom gate* ») alors que dans un MOSFET elle est sur le dessus (« *top gate* »). De plus les sources et drain sont de type métallique (or en général) dans les TFT et non en semi-conducteur de type opposé au substrat et dégénéré comme dans les MOSFETs.

En fait, deux configurations sont généralement utilisées pour réaliser des transistors organiques à effet de champ OTFT (pour « *Organic Thin Film Transistor* »), qui correspondent soit à la géométrie « *bottom contact* » (figure 7.31 semblable à la figure 7.30 où la couche organique semi-conductrice est déposée sur les contacts métalliques source et drain), et la géométrie « *top contact* » (figure 7.32 où les électrodes métalliques sont déposées sur le semi-conducteur). Dans les deux cas, le semi-conducteur et l'isolant sont déposés respectivement sur un isolant de grille et une électrode métallique ; l'ensemble ainsi constitué forme une capacité Métal-Isolant-Semi-conducteur.

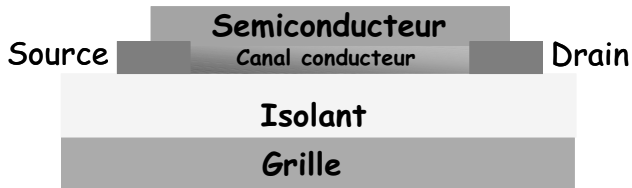


Figure 7.31. Schéma d'un transistor en géométrie « *bottom contact* ».

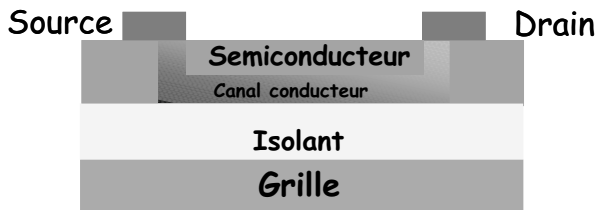


Figure 7.32. Schéma d'un transistor en géométrie « *top contact* ».

2.3.2. Évolution des structures des OTFTs

La configuration des électrodes en « *top contact* » permet généralement d'obtenir des gains en courant beaucoup plus élevés. Aussi, il est admis que l'utilisation de cette géométrie d'électrodes dans le fonctionnement des transistors organiques est plus performante qu'une configuration « *bottom contact* » ; l'une des principales raisons avancées est l'obtention d'une grande surface de contact des électrodes avec les lignes de champ qui définissent le canal conducteur.

Cependant, compte tenu des procédés initiaux de dépôts des semi-conducteurs organiques, et des disponibilités en matériel dans les salles de technologie (blanches) où tout était dédié dans les années 1980 aux technologies silicium, les premières structures testées étaient du type « *bottom contact* » ; c'est en fait celle qui est la plus « respectueuse » du semi-conducteur organique puisque c'est lui qui est déposé en dernier, sans risque de détérioration de ce matériau organique par des dépôts ultérieurs relativement violents (dépôts thermiques, ioniques...), susceptibles de générer des défauts.

De façon plus récente, des procédés de dépôt des organiques en grande surface (par jet d'encre, par sérigraphie) ont été développés ; également appliqués au dépôt de la

grille qui peut elle aussi être en matériau organique (polymère) ou à base de NTC, ces techniques ont conduit à la réalisation de structures de transistors organiques avec la grille déposée sur le dessus (« *top gate* ») : figure 7.33. Ces structures restent cependant bien moins courantes que les structures « *top contact* » (avec la grille au-dessous) actuellement les plus utilisées.

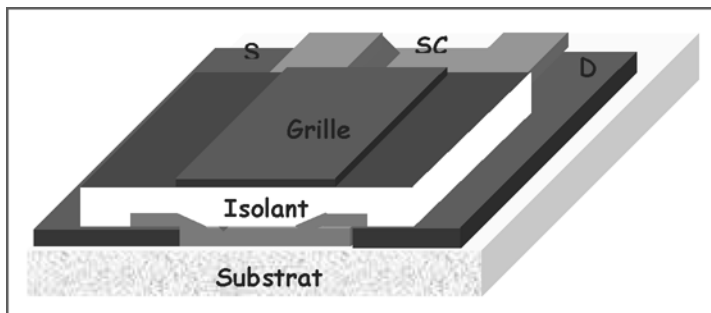


Figure 7.33. Structure « *top gate* ».

La technologie des OTFTs a donc été copiée sur celle des TFTs jusqu'alors développées avec les inorganiques, si bien qu'il n'y a pas de réelles nouveautés en ce qui concerne les configurations d'électrodes (grille, source, drain).

L'innovation avec les OTFTs se situe en fait au niveau des technologies de fabrication que permettent les matériaux organiques. C'est ainsi que ces OTFTs peuvent notamment être fabriqués avec les technologies suivantes : dépôt à la tournette – impression jet d'encre – lithographie offset – emboutissage – sérigraphie (méthode du pochoir). On reviendra sur certaines de ces technologies au paragraphe 3 suivant.

2.3.3. Photocoupleurs organiques

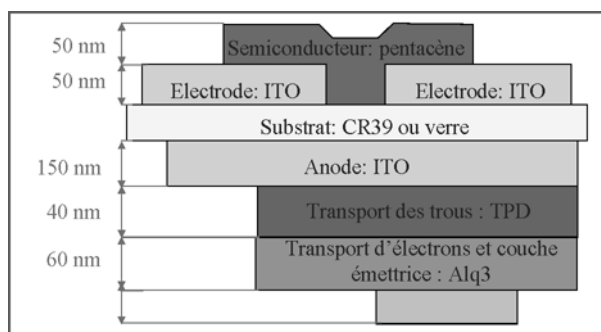


Figure 7.34. Structure simplifiée du phototransistor organique.

La maîtrise du dépôt des différentes couches permet de développer des composants de structure plus complexe. C'est ainsi que l'on peut coupler un OFET avec une OLED pour obtenir un phototransistor organique (cf. chapitre 8). La structure est représentée à la figure 7.34 avec un drain et une source en ITO ; pour étudier la photoréponse, le phototransistor peut être simplifié en utilisant simplement la photoconduction du canal.

3. Fabrication pratique des composants

3.1. Fabrications en laboratoire

3.1.1. Exemple du matériel au laboratoire XLim

La fabrication des composants nécessite successivement :

- la réalisation du substrat avec en général le dépôt de l'anode (souvent l'ITO) sur ce substrat ; il peut être soit rigide (en général verre inorganique transparent), soit souple (par exemple un verre organique comme le CR39 utilisé en lunetterie) ;
- le dépôt des couches organiques, soit par voie sèche (dépôts en phase vapeur), soit par voie humide (en général à la tournette) ;
- le dépôt de la cathode qui correspond à ce que l'on appelle l'étape de la métallisation ;
- soit la mise en place du composant dans un boîtier, soit l'encapsulation (par exemple de façon simple, la mise en sandwich entre deux lames de verre scellées avec une colle adéquate) ;
- enfin la caractérisation électrique et optique du composant.

Pour réaliser ces différentes étapes sans mise à l'air intermédiaire, on utilise en laboratoire des boîtes à gants mises en cascade (figure 7.35).

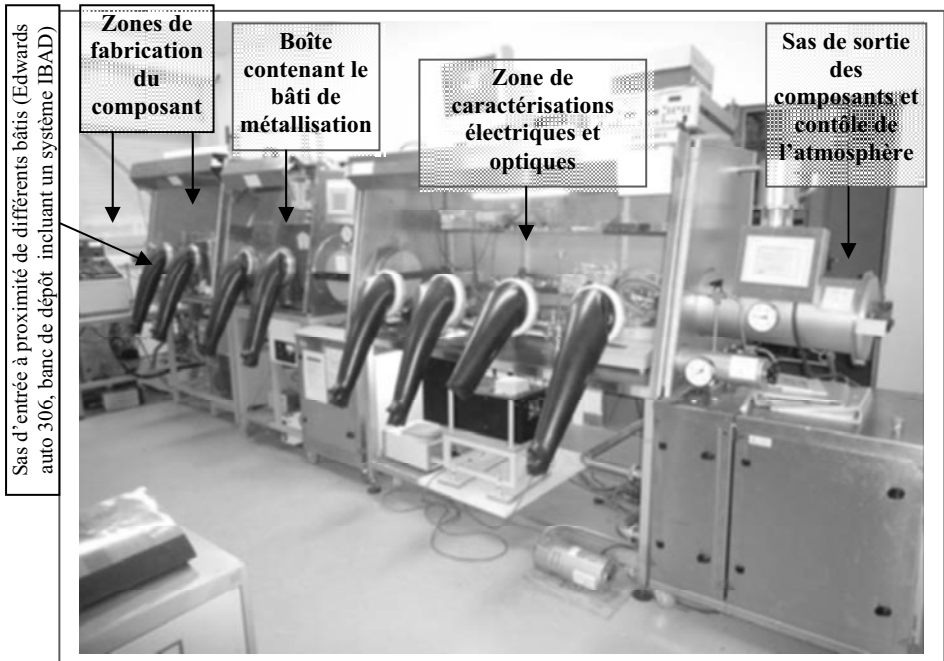


Figure 7.35. Système de boîtes à gants en cascade de la plate-forme de technologie Platinom (Institut Carnot XLim).

De façon séparée, on peut présenter en exemple des bancs qui permettent d'obtenir :

- le film d'ITO constituant l'anode déposée sur le substrat de départ : banc de dépôt par IBS (dépôt par pulvérisation de la cible en ITO, ou plus généralement en OTC [qui produit un film transparent conducteur]) : figure 7.36 ; cf. aussi la figure 7.19-a.

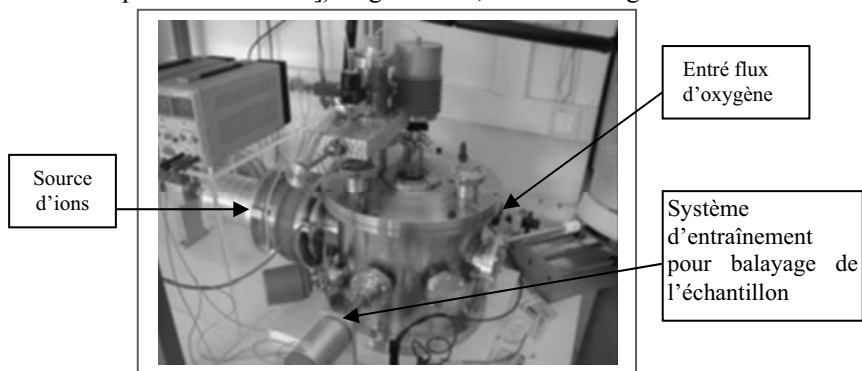


Figure 7.36. Banc de dépôt par IBS de films ITO.

- les couches actives organiques (système « millefeuilles ») : banc multicreusets présenté à la figure 7.5 ;
- le dépôt de la cathode avec une couche d'aluminium densifiée par l'assistance du dépôt en technologie IBAD : figure 7.37.

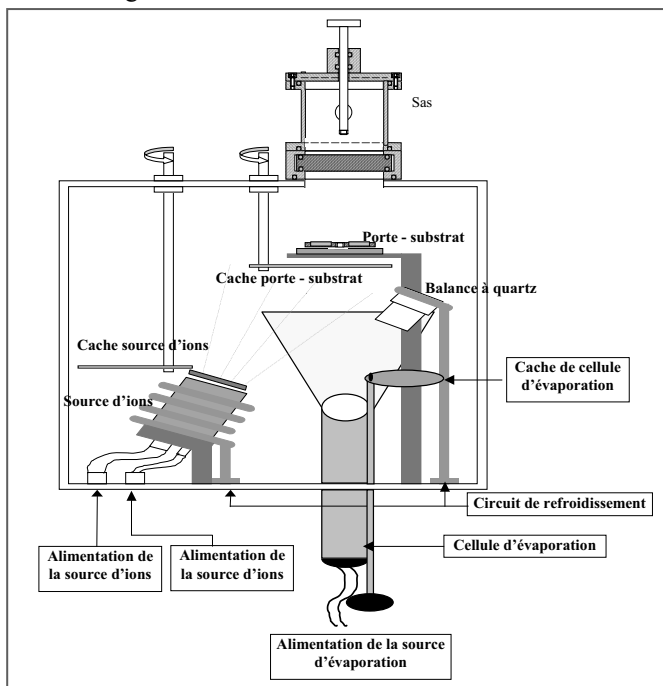


Figure 7.37. Schéma simplifié d'une enceinte de dépôt métallique assisté.

Les méthodes de caractérisations électriques seront finalement présentées pour certaines d'entre elles au §4 de ce chapitre.

Par ailleurs, chaque laboratoire possède ses technologies propres, et il n'est bien entendu pas question d'être exhaustif ; pour la réalisation des OFETs par différentes technologies, on peut par exemple se reporter à [bel 09]. Ici, on se contentera de mentionner deux exemples du développement en laboratoires français de technologies spécifiques à l'électronique souple/grande surface :

- un banc de sérigraphie destiné à la fabrication d'OFETs par cette technologie (figure 7.38 d'après [elj 09]) ;

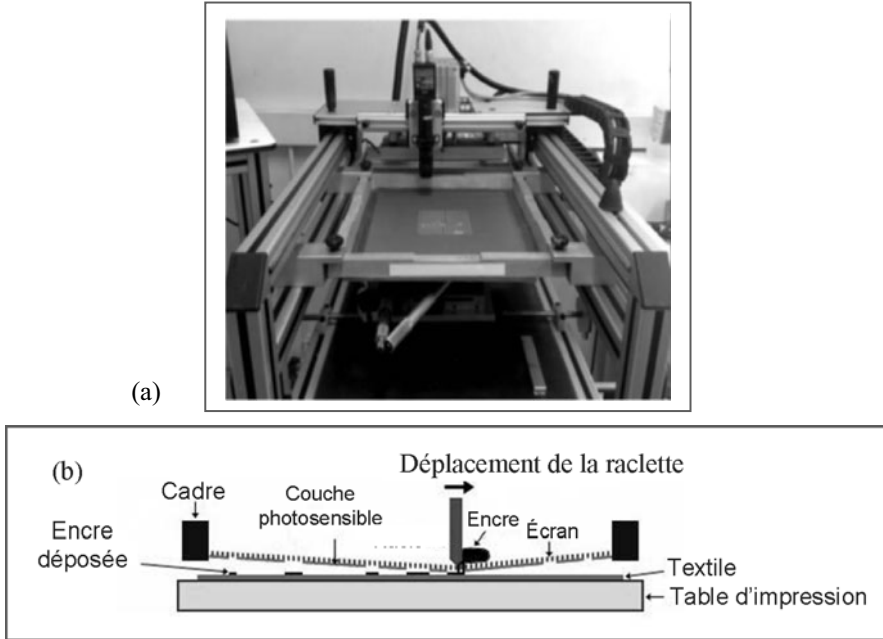


Figure 7-38. (a) Banc de sérigraphie et (b) principe du dépôt.

- de façon simple, la figure 7.39 donne une représentation d'un procédé d'emboutissage à chaud pour réaliser des guides polymères [tac 07].

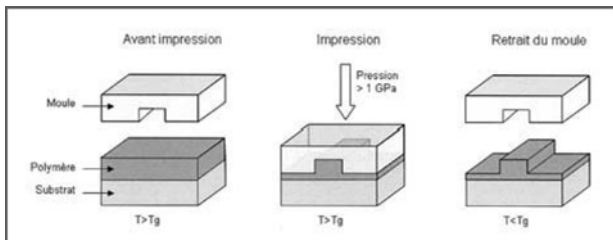


Figure 7.39. Procédé d'emboutissage à chaud.
(© 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim.)

La photo de l'image MEB (figure 7.40) présente (a) un guide de section $3\ \mu\text{m} \times 3,8\ \mu\text{m}$ et (b) trois guides ($5\ \mu\text{m}$, $6\ \mu\text{m}$ et $7\ \mu\text{m}$ de large et $3,8\ \mu\text{m}$ de haut) [rapport interne, IREENA, Université de Nantes]. Cette technologie peut évidemment s'appliquer à d'autres composants organiques (cf. §3.1.2.2).

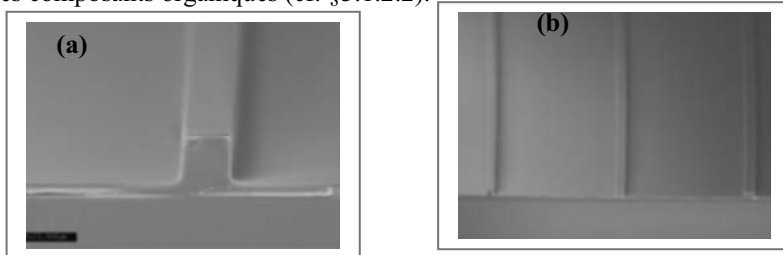


Figure 7.40. Guides polymères obtenus par emboutissage à chaud (voir texte).
(© avec l'aimable accord de hartmut.gundel@univ-nantes.fr)

3.1.2. Technologies de fabrications spécifiques aux composants organiques

3.1.2.1. Exemples de dépôts des couches organiques pour réaliser une cellule solaire

- Cellule solaire organique étalée au pinceau : c'est une technique proposée par le Centre (Heeger) des matériaux avancés en Corée [kims 07] qui utilise un étalement (sur substrat verre + ITO+ PEDOT-PSS) au pinceau de la couche active P3HT:PCBM. Le pinceau est à fibres (poils) en nylon, et l'étalement est effectué à la vitesse de $1,5\ \text{cm/s}$, pour couvrir une surface de $1,5 \times 1,5\ \text{cm}^2$; le substrat est porté à une température de $50\ ^\circ\text{C}$ (et une étude est ensuite menée en fonction de cette température portée ensuite à 70 , 100 et $130\ ^\circ\text{C}$). Par ce procédé (figure 7.41-a), l'orientation des chaînes de P3HT est favorisée par la présence d'une contrainte de cisaillement aussi bien au niveau de l'interface inférieure substrat - couche active (comme lors d'un étalement à la tournette) qu'au niveau de l'interface supérieure pinceau-couche active (contrainte qui n'existe pas lors de l'étalement à la tournette).

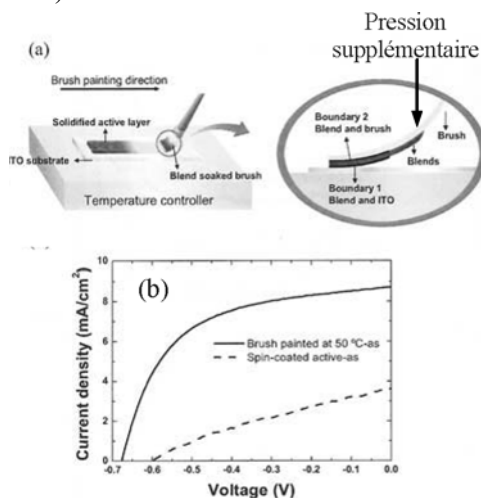


Figure 7.41. (a) Système d'étalement, et (b) comparatif des courbes $I(V)$ pour cellules obtenues par étalement au pinceau ou la tournette.

Par rapport aux cellules déposées à la tournette, dans les cellules peintes on obtient effectivement un accroissement de la cristallinité du P3HT (pic à $2\theta = 5,3^\circ$ qui correspond à l'espace interchaîne du P3HT associé aux chaînes alkyles interdigitées) ; il apparaît aussi un décalage vers le rouge du seuil d'absorption, indiquant une réduction du gap optique (entre orbitales π et π^*) due à une augmentation des interactions interchaînes à cause d'une meilleure délocalisation des électrons π -conjugués (cf. §4.1 du chapitre 6). Finalement, les caractéristiques I(V) montrent sous éclaircissement (figure 7.39-b) une forte amélioration des paramètres photovoltaïques (tableau 7.1).

	Étalement à la tournette sans recuit	Étalement au pinceau sans recuit	Étalement à la tournette avec recuit à 110 °C	Étalement au pinceau avec recuit à 110 °C
V_{OC} (tension de circuit ouvert)	0,6 V	0,68 V	0,65 V	0,66 V
I_{SC} (courant de court-circuit)	3,59 mA/cm ²	8,73 mA/cm ²	10,61 mA/cm ²	11,65 mA/cm ²
FF (facteur de remplissage)	32,5 %	56,1 %	56,3 %	70,11 %
η (rendement énergétique)	0,7 %	3,3 %	3,9 %	5,4 %

Tableau 7.2. (Voir texte.)

Après un recuit thermique pendant 7 min à 110 °C, on obtient dans les deux cas une amélioration des performances, avec cependant des valeurs finales bien plus élevées dans le cas de la cellule étalée au pinceau (on notera notamment la valeur particulièrement élevée du facteur de remplissage : 70 %). Les auteurs expliquent aussi les bons résultats (et leur bonne reproductibilité) obtenus par étalement au pinceau par le fait que les couches présentent une épaisseur bien uniforme.

L'effet de l'augmentation de la température du substrat (70, 100 et 130 °C) durant l'étalement au pinceau est également étudié ; après un recuit à 110 °C, et par rapport à la cellule déposée à la tournette à température ambiante et recuite, une amélioration est encore notée pour les cellules étalées à 70 et 100 °C, mais moins importante que pour la cellule initiale étalée au pinceau à 50 °C.

Pour celle étalée à 130 °C, les paramètres se dégradent ($\eta = 2,6\%$) : par microscopie à transmission, on peut voir apparaître des agrégats de PCBM cristallins relativement grands (de l'ordre de 100 nm) : une telle structure est peu favorable à la dissociation des excitons (générés dans PCBM) qui ne peuvent pas diffuser (sans recombinaison préalable compte tenu de leur faible longueur de diffusion bien inférieure à 100 nm) jusqu'aux interfaces PCBM-P3HT ; de plus, cette structure génère une très faible percolation du P3HT et du PCBM, ce qui ne peut conduire qu'à un très mauvais transport des charges vers les électrodes.

- Cellules solaires organiques obtenues par dépôt jet d'encre (IMEC, Louvain, Belgique) : des cellules solaires ($\approx 0,03 \text{ cm}^2$) avec la couche active P3HT:PCBM ont été déposées par imprimante jet d'encre par le groupe de l'IMEC [aer 08] ; l'avantage de cette méthode est de permettre notamment des dépôts précis de la couche active. Pour cela une solution de P3HT:PCBM dans le rapport 1:1 en poids est obtenue par dissolution dans un mélange de solvants (dans le rapport 1:1 en volume) : chlorobenzène (CB) et tétrahydronaphtalène (THN). Différentes concentrations ont été testées (1, 2 et 3 % en poids de P3HT:PCBM dans le mélange de solvants) ; les profils de surface sont présentés suite à un dépôt en forme de goutte (figures 7.42-a et b pour les concentrations 1 et 2 % respectivement) ou réalisé de façon continue (figures 7.42-c et d pour les concentrations 1 et 2 %).

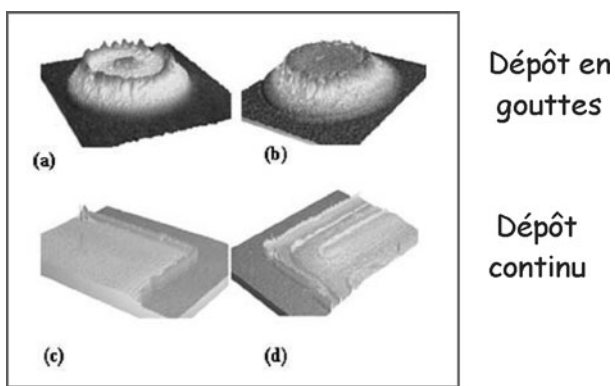


Figure 7.42. Profils de surface suite à un dépôt en gouttes (a et b, pour différentes concentrations du composite dans le solvant) ou réalisé de façon continue (c et d).
[aer 08] (© Clearence center AIP/APL 2010.)

Lors du dépôt en gouttes, un anneau fortement marqué apparaît durant le séchage dans le cas de la concentration de 1 %, avec un pic central bien séparé ; pour la concentration de 2 % c'est plutôt un plateau uniforme qui se forme, avec une décroissance sur les bords. Pour le dépôt continu, on obtient un bon surchappement des gouttes, avec des hauteurs de dépôt environ 1,5 ou 2 fois plus élevées que lors du dépôt en goutte ; pour la concentration la plus élevée, des effets de viscosité limitent l'étalement du matériau sur toute la surface, conduisant à des surfaces moins uniformes. Finalement, pour la concentration de 1 %, une cellule solaire de type ITO (20Ω)/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al a été fabriquée ; elle présente un rendement énergétique de 1,4 % (courant de court-circuit de $4,7 \text{ mA/cm}^2$) que les auteurs pensent pouvoir améliorer suite à divers traitements (thermiques, solvants...).

- Dépôt par pulvérisation entraînée par un flux d'air (*airbrush spray deposition*) avec une performance honorable pour des cellules solaires de type hétérojonction : cette méthode de dépôt par pulvérisation entraînée par un flux d'air (proposée par les universités de Pennsylvanie et du Colorado [gre 08]), aurait l'avantage d'être bien adaptée à la réalisation de grandes surfaces. Jusqu'alors, seule une technique de type flux d'air manuel (*handheld airbrush*) a été testée : avec le composite P3HT:PCBM

(composition 2:1 en poids) il a été obtenu pour une cellule optimisée un rendement de 2,83 % [val 07].

Dans le cas de cette pulvérisation entraînée par un flux d'air où le composite de base est le P3HT:PCBM (composition 1:1 en poids), le choix du solvant est étudié ainsi que l'effet d'un recuit des couches ainsi déposées (appareil à flux d'air Iwata Medea Kustom TR). Le composite est dissous dans le solvant à 60 °C pendant 90 min, pour donner une concentration de 2 mg/mL de matériau actif.

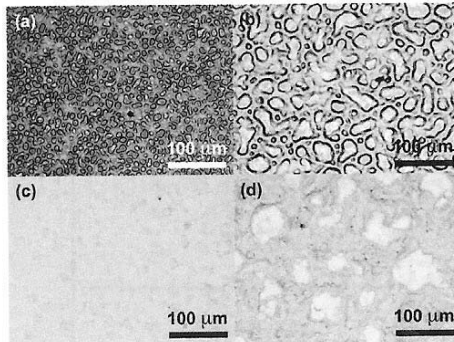


Figure 7.43. Structure du composite pour différents solvants : chloroforme (a), toluène (b), chlorobenzène (c) et p-xylène (d).
[val 07](© Clearence center AIP/APL 2010.)

Les solvants testés (figure 7.43) sont le chloroforme (figure a), le toluène (b), le chlorobenzène (c) et le p-xylène (d), et la couche active est recuite durant 10 min à 110 °C avant le dépôt des contacts métalliques. Dans tous les cas, les films présentent une qualité raisonnable, mais les couches actives obtenues avec le chlorobenzène apparaissent significativement plus régulières et homogènes. Seules les couches actives obtenues avec le chlorobenzène et le p-xylène conduisent à des cellules de performances acceptables (et de valeurs voisines) : rendement atteignant les 2 %. Avec une température de recuit variant entre 90 °C et 200 °C, on voit apparaître une faible amélioration du rendement, due à une augmentation du courant de court-circuit et du facteur de remplissage attribués à un ordre plus élevé (de la couche active), qui facilite le transport. Cependant, le rendement le plus élevé est simplement obtenu par optimisation de l'épaisseur de la couche active qui, lorsqu'elle est réduite à 150 nm, conduit à un rendement de 2,35 % sous AM1,5. Les auteurs envisagent l'application de cette méthode de dépôt à la réalisation de cellules bicouches ou tandem avec un gradient de composite.

3.1.2.2. Exemple de réalisation de composants par contrainte mécanique (emboutissage) : cellule solaire obtenue par nano-impression de la couche de pentacène avant le dépôt du C60 [nan 07]

Cette étude propose la comparaison des performances de composants photovoltaïques organiques obtenus :

- soit de façon classique dans la configuration hétérojonction bicouche pentacène - C60 qui sert de référence ;
- soit par nano-impression de la couche de pentacène avant le dépôt du C60.

Pour cela il a été fabriqué un tampon à base d'un film de silicium amorphe de 300 nm d'épaisseur déposé sur un substrat de verre de 0,7 mm ; la nanostructuration a été réalisée par un laser excimer avec des pas de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion des excitons (65 nm dans le pentacène) et une rugosité moyenne de l'ordre de 10 nm. La nano-impression est finalement obtenue (figure 7.44) en appliquant sous pression (40 bars) ce tampon sur le pentacène chauffé à 155 °C.

Les résultats présentés expérimentalement concernent des structures remises à l'air avant le dépôt de la couche de C60 si bien que les rendements de conversion sont particulièrement faibles. Cependant, la comparaison des performances des 2 composants montre l'intérêt de la nano-impression puisque dans ce cas le courant de court-circuit J_{cc} est multiplié par 2 ; cet accroissement est attribué à l'augmentation de la surface de contact par l'effet de la nano-impression. La tension de circuit ouvert est également augmentée (de 0,27 à 0,38 V) tout comme le facteur de remplissage qui passe de 16 à 27 %. Finalement le rendement de conversion est multiplié par un facteur 5 (en passant de 0,009 à 0,051 %).

Il est également indiqué que cette nanostructuration peut aussi atteindre la cathode en aluminium réfléchissante, ce qui contribue à piéger la lumière dans la couche active.

Compte tenu des rendements obtenus, on ne peut pas considérer que les résultats sont directement exploitables, mais l'intérêt de l'article [nan 07] provient du fait qu'il démontre la multiplication par 5 du rendement de ce type de cellule après nano-impression sur une grande surface :

les cellules bicouches pentacène – C60 obtenues sans passage à l'air (et vierges de nano-impression) ayant des rendements de l'ordre de 1,5 %, la mise en œuvre de la technologie de nano-impression modifiée (adaptée) pour supprimer le passage à l'air libre avant le dépôt de C60 pourrait en fait permettre d'atteindre des rendements (record) de plus de 7 % ($\approx 5 \times 1,5$ %) ?...

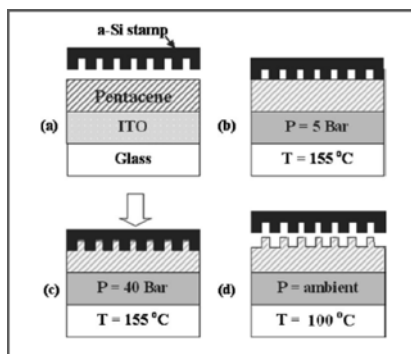


Figure 7.44. Les différentes étapes pour structurer à l'aide d'un tampon l'hétéro-interface d'une cellule solaire organique. [nan, 07] (© Clearence center AIP/APL 2010.)

3.1.2.3. Protection des couches organiques

L'effet de couches de protection de type oxyde de titane peut contribuer à renforcer la protection des couches organiques ; nous en verrons un exemple au chapitre 10 dans le cas des cellules solaires [lee 07]. Cependant, alors que les denrées alimentaires fragiles peuvent être protégées par un film polymère qui peut recouvrir une couche inorganique,

les écrans LCD nécessitent deux couches, ou plus, pour protéger les composants d'une dégradation. Finalement, les écrans OLEDs (et les composants organiques en général) nécessitent un empilement complexe de couches, qui agit comme une barrière à l'eau et l'oxygène (au §1.2 on a déjà vu que la VDP permettait de déposer une couche barrière organique : PPX par exemple).

Une vue d'ensemble des propriétés barrières requises pour différents systèmes est donnée à la figure 7.45 issue de [char 06]. Les matériaux utilisés pour les applications ultra-barrière peuvent être divisés en deux groupes différents concernant leurs propriétés barrière. D'un côté, il y a les polymères qui peuvent être considérés comme homogènes compte tenu des substrats usuels et de l'épaisseur des films. D'un autre, il y a les matériaux inorganiques utilisés en films minces, qui présentent une perméabilité préférentielle au niveau des défauts. Dans la plupart des cas, ces matériaux inorganiques sont utilisés en combinaison avec des substrats polymères.

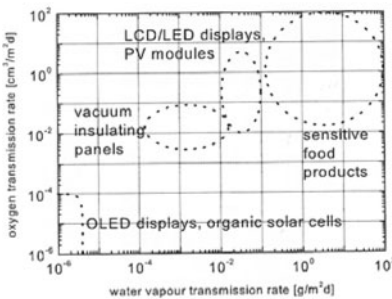


Figure 7.45. Taux de transmission de l'oxygène (ordonnée) et de la vapeur d'eau (abscisse) pour différents cas.

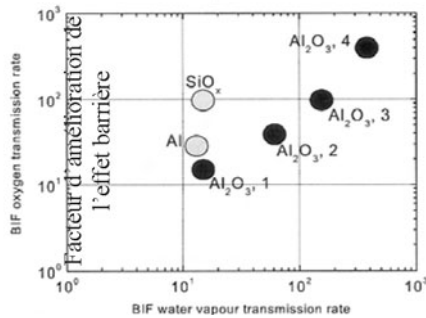


Figure 7.46. Barrière à différents taux d'oxygène (ordonnée) et de vapeur d'eau (abscisse) de différents films Al_2O_3 , en se référant par rapport à des couches Al et SiO_x .

(© Clearance center/TSF.)

La perméabilité d'un polymère est définie comme étant le produit du coefficient de diffusion D et de solubilité S des gaz respectifs dans le polymère : $P = D S$.

Pour décrire la perméabilité, c'est le taux de transmission T qui est généralement utilisé : il décrit la quantité de gaz qui passe à travers la surface unité de film, et ce durant une unité de temps.

Les barrières ultimes sont obtenues par dépôts d'empilements multiples, qui consistent en des empilements alternés de couches inorganiques présentant de hautes propriétés barrières intrinsèques, avec des couches organiques intermédiaires. Ce concept réalise le découplage des défauts dans les films inorganiques, et rend tortueux les chemins de diffusion dans la couche organique. On peut rajouter que ces empilements de couches sont plus souples et moins fragiles que les monocouches inorganiques de propriétés barrières semblables.

Le taux de transmission d'un tel module basique (multicouche alternée inorganique/organique) dépend de façon complexe de :

- la distribution des défauts dans les milieux inorganiques ;
- la distance moyenne entre défauts voisins et adjacents au travers la couche polymère intermédiaire ;

- l'épaisseur de la couche de polymère intermédiaire ;
- le taux de transmission en gaz de la couche polymère intermédiaire.

La réalisation de barrières multicouches ultimes nécessite que les films (surtout les inorganiques) soient déposés à très faible vitesse (pour limiter les défauts) ; cela pose aussi le problème de salle blanche...

Pour déposer les inorganiques sur des substrats polymères, la pulvérisation magnétron peut être utilisée. Des films inorganiques de type Al_2O_3 peuvent ainsi être déposés sur des substrats tels que le PET (mylar) et d'épaisseur de 20 à 70 μm .

La figure 7.46 représente l'amélioration du facteur de barrière de différents films Al_2O_3 , en se repérant par rapport à des couches Al et SiO_x :

- l'échantillon 1 est relatif à une couche de 50 nm de Al_2O_3 déposée sur PET ;
- les échantillons 2 à 4 sont relatifs à des couches de 20, 50 et 200 nm de Al_2O_3 déposées sur du PET spécial de surface particulièrement plane (peu rugueuse). Le résultat montre clairement que la qualité du substrat est importante pour améliorer les performances, et avec une épaisseur de 200 nm la perméabilité de la barrière est améliorée d'un facteur 3.

3.2. Fabrications dans l'industrie

Bien que l'électronique/optoélectronique ne connaisse un réel développement pratique que depuis le début de ce XXI^e siècle, il existe déjà un certain nombre d'industriels impliqués soit dans la distribution de matériel, soit dans la fabrication et la commercialisation de composants organiques ; dans ce dernier cas, les sociétés sont bien souvent l'émanation de laboratoires à la pointe de la recherche du domaine. Différents domaines sont ainsi couverts.

3.2.1. Électronique imprimée

C'est une technologie émergente qui exploite les avantages des technologies de l'imprimerie pour les appliquer à la fabrication à grande échelle de composants et même de systèmes organiques, tels que la réalisation par impression de cellules solaires, d'afficheurs/écrans souples, ainsi que d'étiquettes RFID (*Radio-Frequency-Identification*). Un des leaders du domaine est la société Plextronics (<http://www.plextronics.com>) localisée à Pittsburgh. La technologie Plexcore[®] qu'elle développe utilise des encres qui sont des solutions aptes à réaliser des systèmes électroniques. Ces encres sont soit conductrices, soit photoactives, soit semi-conductrices, et elles sont développées pour conduire à des composants de rendements, de stabilité et de durée de vie élevés. Pour cela, la société est impliquée à la fois :

- dans l'optimisation des polymères conduisant aux encres, en jouant sur la masse molaire, la polydispersité, la position des niveaux HOMO-LUMO, la largeur de la bande interdite pour ajuster la bande d'absorption, la fonctionnalisation des groupements terminaux. Ainsi, l'encre Plexcore[®] OS à base de poly 3-hexylthiophène (P3HT) est développée pour fabriquer des OFETs par impression, des cellules solaires plastiques, des mémoires imprimées, des capteurs chimiques, des lampes de rétro-éclairage d'écrans, des textiles fonctionnels. L'encre Plexcore[®] OC est un matériau conducteur multifonctionnel pouvant intervenir dans différentes technologies d'impression comme le « *spin-coating* », l'impression jet d'encre, l'impression par contact. L'encre Plexcore[®] PV est pour sa part plus spécifiquement dédiée au photovoltaïque ; c'est une

encre photoactive de type p/n (donc ambipolaire) pouvant jouer le rôle de couche de transport des trous (HTL) ;

• dans diverses applications comme :

- les circuits imprimés : il est prévu un marché de 300 billions de US\$ lorsque ces circuits imprimés pourront être réalisés sur support souple ; l'encre Plexcore® OC permet ainsi de conduire le courant dans les architectures de transistor à effet de champ comme reporté dans les figures du site internet (figure 7.47-a),
- les P-OLEDs : l'encre Plexcore® OC est bien adaptée pour réaliser une couche d'injection des trous (HIL) : (figure 7.47-b),
- les cellules solaires imprimées : la combinaison de différentes encres Plexcore® PV qui peuvent servir de couche photo-active ou de couche de transport de trous conduisent à la réalisation de cellules de haut rendement : 5,4 % certifiés NREL (figure 7.47-c).

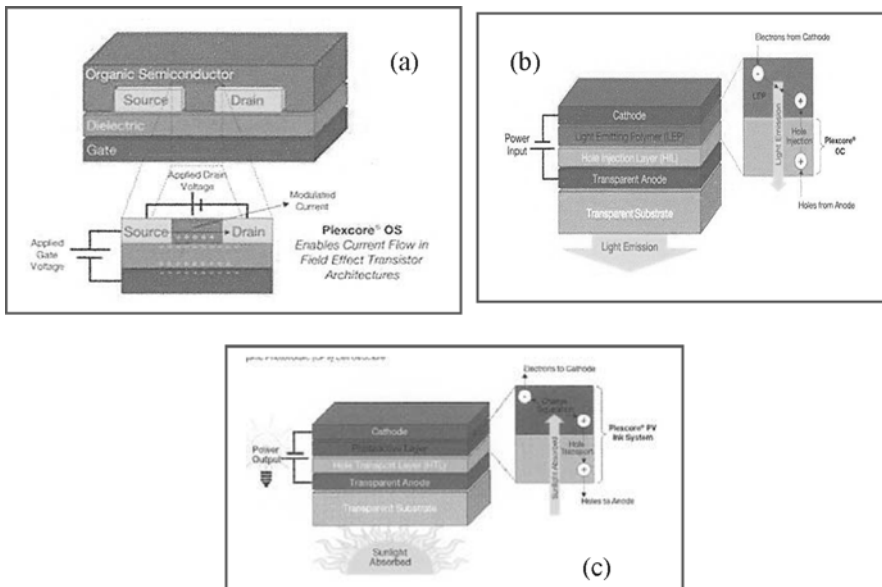


Figure 7.47. Illustration de l'utilisation des encres Plextronics en (a) circuits imprimés/OTFT (b) OLED et (c) cellule solaire. (© Plextronics, site <http://www.plextronics.com>)

3.2.2. Équipement pour la production d'OLEDs en pré-série ou en série (Sunic system)

Deux systèmes de production d'OLED sont développés par la compagnie Sunic (<http://eng.sunic.co.kr>) :

- le système Sunicel Plus 200, qui est un équipement prévu pour faciliter la mise au point du système de fabrication d'OLEDs avant la production en masse ; c'est un banc permettant de réaliser de façon automatique le processus de dépôt, d'utiliser 8 modules de traitement et d'obtenir toute la gamme des couleurs : figure 7.48 ;

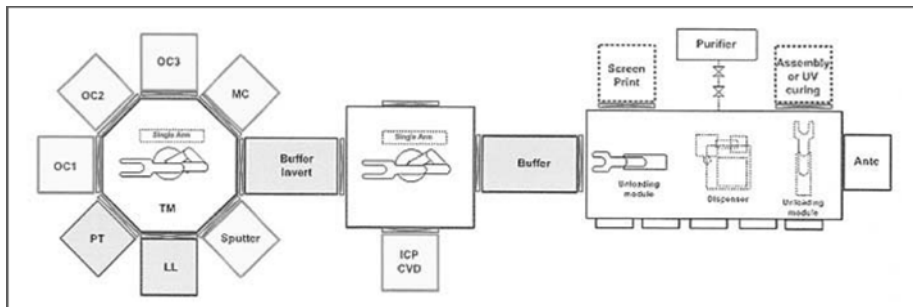


Figure 7.48. Système Sunicel Plus 200 (site <http://eng.sunic.co.kr>).

• le système Sunicel Plus 400, qui est un équipement destiné à la production en masse des OLEDs ; c'est un système qui permet de déposer sur un support en verre recouvert d'ITO : les couches actives organiques et notamment les émetteurs RVB (rouge-vert-bleu : zone de dépôt au centre du système), les métaux d'électrode, un film de protection ; le tout peut être effectué rapidement, avec une parfaite uniformité des films, et un système optique assure l'alignement des masques avec une grande précision : figure 7.49.

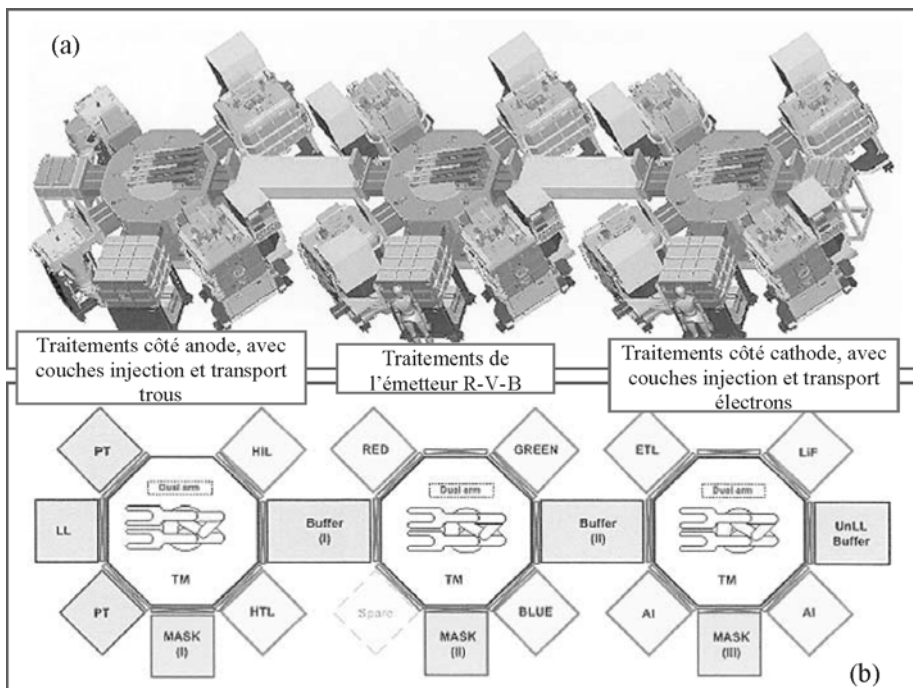


Figure 7.49. Système Sunicel Plus 400 (site <http://eng.sunic.co.kr>).

3.2.3. Technologie conduisant aux OLEDs de performances optimum ; développement d'OLEDs blanches ou transparentes

Ce domaine est semble-t-il dominé par Novaled (<http://www.novaled.com>), société spécialisée dans les OLEDs de type p-i-n présentant un fort rendement et une longue durée de vie.

De façon classique, les OLEDs ne comportent que de minces couches de transport ainsi que des matériaux d'électrode spéciaux ; cela est dû à différentes raisons restrictives : faible conductivité des couches de transport de charge (ce qui conduit à des pertes ohmiques si les couches sont épaisses), l'injection des charges se fait par franchissement d'une barrière élevée entre métaux d'électrodes et couches de transport (ce qui induit un fort accroissement de la tension de fonctionnement). Novaled a surmonté ces inconvénients en développant sa technologie PIN OLED® en utilisant des couches de transport dopées : couches de transport de trous (p-HTL) côté anode, et couches de transport d'électrons (n-HTL) côté cathode ; la recombinaison des charges s'effectue alors dans la couche émissive de recombinaison (EML) : cf. chapitre 9, §6. Ainsi Novaled a développé différents dopants n et p parfaitement compatibles avec les couches de transport d'électrons et de trous également développées par cette société : il en résulte :

- des basses tensions de démarrage dans les OLEDs (autour de 2 V pour chaque couleur d'émission RVB) ;
- une forte compatibilité avec différents matériaux d'anode et de cathode, ouvrant ainsi la voie à l'utilisation de matériaux d'électrode moins coûteux (que l'ITO par exemple, ce qui supprime son étape de dépôt assez délicate) ;
- des rendements lumineux les plus élevés au monde (dans le vert : 120 lm/W à 1 000 cd/m²) ;
- des durées de vie très élevées (1 000 000 h à 1 000 cd/m² pour une émission dans le rouge par le haut, 22 000 h pour le bleu) ;
- la possibilité d'émission par le fond (figure 7.50-a) ou par le haut (figure 7.50-b) grâce à une exceptionnelle adaptation des matériaux Novaled à différents substrats.

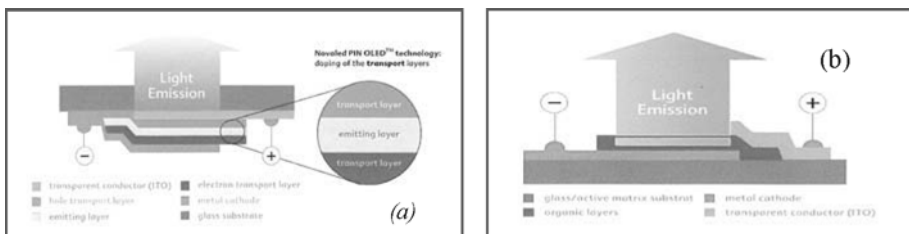


Figure 7.50. (a) Architecture donnant une émission par le fond (« bottom emission ») et (b) architecture basique donnant une émission inverse par le haut (« top emission »).
(© Novaled, site <http://www.novaled.com>)

Pour l'éclairage, Novaled a développé différents types d'OLEDs blanches :

- uniquement par fluorescence ;
- hybride (fluorescente et phosphorescente) ;
- uniquement par phosphorescence ;
- par empilement.

Novaléd propose ainsi des diodes blanches de type p-i-n (émission par le fond : figure 7.51) qui, avec un système d'émission spécial de type fluorescent, présentent les caractéristiques suivantes :

- coordonnées d'émission proches du point E ;
- durée de vie supérieure à 15 000 H ;
- rendement lumineux de 17 lm/W à 1 000 cd/m².

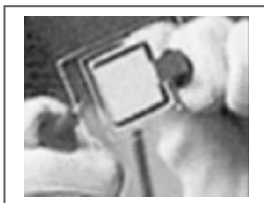


Figure 7.51. OLED blanche de Novaléd (17 lm/W à 1 000 cd/m²).
(© Novaléd, site <http://www.novaléd.com>)

3.2.4. Encapsulation des composants organiques

C'est une étape qui apparaît incontournable pour les composants organiques étant donné leur sensibilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau de l'air ambiant.

Aussi, la société Novaléd a signé un accord de coopération avec la société Vitex qui a développé la technologie Barix™ : c'est une couche de revêtement constituée par des couches minces de films de polymère et de céramique alternativement déposés ; ce film barrière ultra-mince est finalement un million de fois moins perméable à la vapeur d'eau et à l'oxygène que les films conventionnels utilisés dans l'emballage des denrées alimentaires. Alors que dans les OLEDs encapsulées entre deux lames de verre les couches de verre représentent plus de 90 % de l'épaisseur du composant, Vitex a développé cette méthode innovante d'encapsulation pour obtenir des OLEDs ultra-minces (figure 7.52-a).

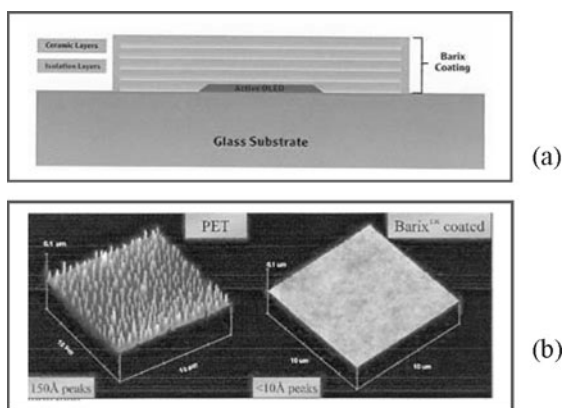


Figure 7.52. (a) Système vitex Barix™ appliqué aux OLEDs et (b) vue au microscope SPM de l'effet de planarisation du Barix™ sur un film de PET.
(© vitex, site <http://www.vitexsys.com>)

La figure 7.52-b montre pour sa part, sur un support en PET, le fort effet de « planarisation » du revêtement de type Barix™.

3.2.5. Technologies en photovoltaïque organique

Deux types de technologies en photovoltaïque organique sont développés au point de vue industriel :

- la technologie « petites molécules », le leader semblant la société Heliatek GmbH : c'est en fait une start up émanant des deux universités de technologie de Dresde et de Ulm, et soutenue notamment par BASF, Bosch. Avec une cellule tandem, un rendement de 6,07 % a été certifié par le Fraunhofer ISE ;
- la technologie polymère. Elle est essentiellement portée par 2 sociétés : Solarmer et Konarka. Cette dernière est notamment soutenue par le prix Nobel de chimie 2000, le Pr Alan Heeger ; la société Total y a investi 45 millions de dollars en décembre 2008 ; à la même date, le ministère de l'Éducation et de la Recherche d'Allemagne fédérale y a investi 2,5 millions d'euros durant trois ans. La technologie développée est celle des réseaux interpénétrés et elle permet de récupérer aussi bien la lumière extérieure que celle rayonnée en intérieur, le tout avec un grand angle de capture du rayonnement (70° en révolution autour de l'axe normal au plan de la cellule). Le film actif est en fait constitué par plusieurs couches minces : une couche imprimée photo-réactive (P3HT-PCBM), une électrode sous forme de couche transparente, un substrat plastique et une couche de protection encapsulante (figure 7.53).

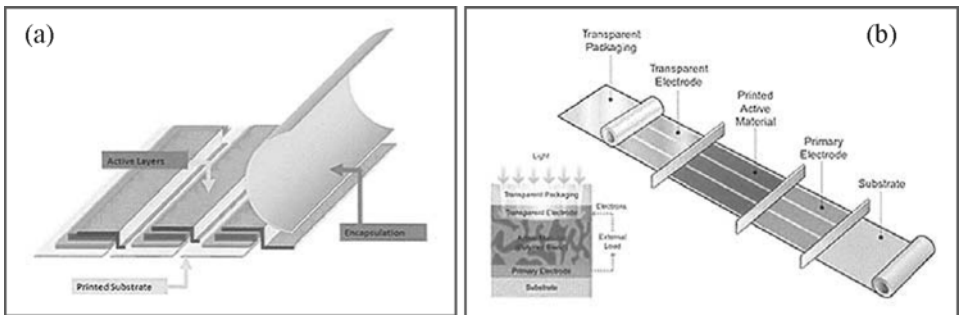


Figure 7.53 : (a) vue en coupe des films constituant les rouleaux plastiques Konarka, et (b) représentation de ces rouleaux avec leurs différents étages de couches.
(© Konarka, site <http://www.konarka.com>)

Ces films peuvent être imprimés ou étendus selon des méthodes bas coût sur des substrats flexibles par usage des procédés d'imprimerie comme ceux utilisés dans l'impression des journaux (procédés « rouleaux contre rouleaux » : figure 7.54). Finalement, les films solaires peuvent être obtenus sous forme de rouleaux de largeur 60" et de longueur pratiquement aussi grande que ce que l'on veut ; dans son usine de production de New Bedford (MA), Konarka prévoit des vitesses de fabrication de tels rouleaux de 30 m/minute, avec une capacité de production annuelle de 1 GW.

Les applications prévues sont nombreuses, avec de nombreux prototypes imaginés, et même maintenant un certain nombre d'objets commercialisés : cf. chapitre 10.

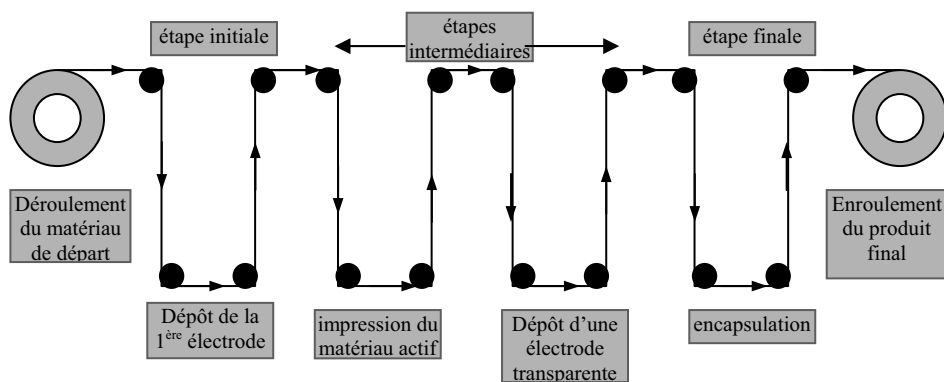


Figure 7.54. Procédé d'impression « rouleaux contre rouleaux » tel que l'on peut l'imaginer adapté à la production des films pour cellules solaires organiques.

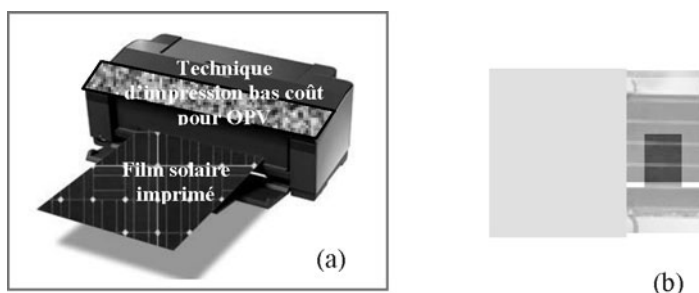


Figure 7.55. (a) Impression d'une feuille OPV et (b) « style » d'ouverture (agrandie !) pour mesure du rendement de la cellule Solarmer.

Pour sa part, Solarmer Energy a développé des films photovoltaïques en utilisant les propriétés de ses films plastiques qualifiés « d'extraordinaires » pour leur grande absorption du rayonnement solaire : leur épaisseur est de quelques dizaines de micromètres, soit une épaisseur égale à 1/1 000^e de celle des cellules silicium ; il en résulte un coût de revient beaucoup plus bas, notamment par l'usage de techniques d'impression comme celles utilisées pour imprimer un journal (figure 7.55-a). Le coût en énergie pour la fabrication est également beaucoup plus bas : c'est un procédé basse température (qui coûte seulement 10 % à 20 % de l'énergie dépensée pour fabriquer des cellules silicium), et également respectueux de la nature.

Solarmer a obtenu l'actuel « record du monde » de rendement pour une cellule solaire organique, avec un rendement de 7,9 % certifié NREL (Laboratoire du Département américain de l'énergie renouvelable) ; on peut tout de même s'interroger sur le sens de cette mesure quand on apprend que la prise de mesure a eu lieu à travers une ouverture de seulement 0,047 cm², pratiquée sur une des deux cellules fournies au laboratoire, et elle-même constituée de 4 cellules de 0,1 cm² : cf. représentation personnelle de la figure 7.55-b, montrant que la technique n'a rien d'une pratique grande surface ! avec tous les artefacts liés à l'utilisation de cellules « mini » surfaces [pan 08].

En laboratoire, une publication cosignée avec l'Université de Chicago fait part d'un rendement lumineux de 7,6 %, avec un rendement de 3,9 % pour le module auquel la cellule est raccordée. Le facteur de remplissage FF atteint 70,87 % (cf. chapitre 10).

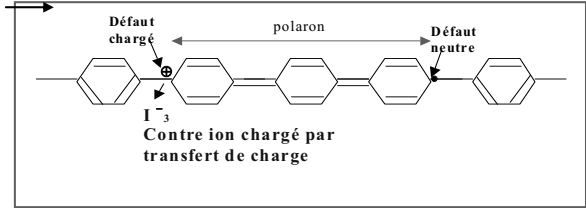
4. Caractérisations électriques

4.1. Configurations de dopage et explication qualitative de l'origine du transport

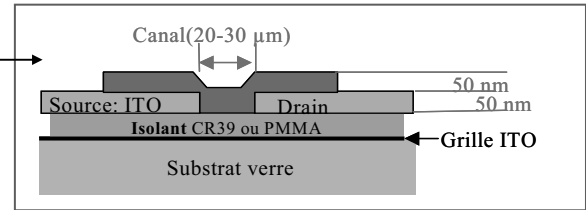
4.1.1. Rappel des différentes configurations de dopage (cf. aussi chapitre 3)

Différentes excitations/dopages peuvent générer des charges ou des états excités dans les polymères (figure 7.56) :

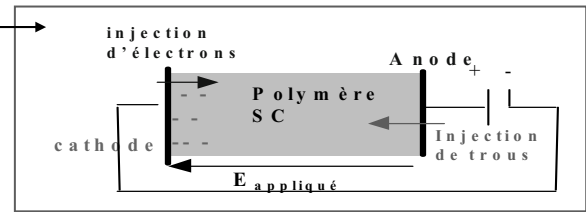
- dopage électronique par transfert de charge à partir d'un atome dopant donneur (dopage n) ou accepteur (dopage p), obtenu soit en phase vapeur (dopage chimique : AsF_5 , Iode) soit par électrochimie ou par voie physique (implantation) ;



- dopage par effet de champ (qui modifie localement la concentration des porteurs) : structure MIS avec application aux transistors en films organiques (cf. aussi fig. 0.1) ;



- excitation électrique avec injection de charges, de façon unipolaire (à une électrode) ou bipolaire (injection de trous à l'anode et d'électrons à la cathode) : applications en électroluminescence.



- excitation optique (photoluminescence) : avec une bonne diffusion des excitons, on peut obtenir un taux élevé de dissociations de ces quasi-particules avec des courants résultants importants pour les applications en photovoltaïque.

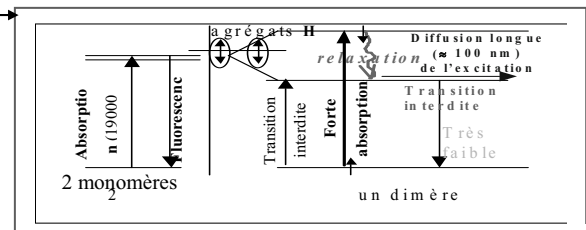


Figure 7.56. Les principales configurations de génération des charges.

4.1.2. Donneurs et accepteurs : petit lexique de correspondance de langage entre chimistes et physiciens (vu par un physicien !)

Un oxydant capte des électrons : c'est donc un accepteur. Inversement, l'atome sur lequel agit l'oxydant est oxydé (subit une oxydation) : il perd (donne) des électrons (captés par l'oxydant) et se retrouve « dopé » de type p (caractère donneur).

Un réducteur donne des électrons : c'est donc un donneur. Inversement l'atome sur lequel agit le réducteur est réduit (subit une réduction) : il reçoit (accepte) des électrons (cédés par le réducteur) et se trouve « dopé » n (caractère accepteur).

L'affinité électronique χ correspond à l'écart d'énergie entre le niveau du vide et celui le plus bas de la bande de conduction (bande HOMO pour les systèmes moléculaires) : figure 7.57.

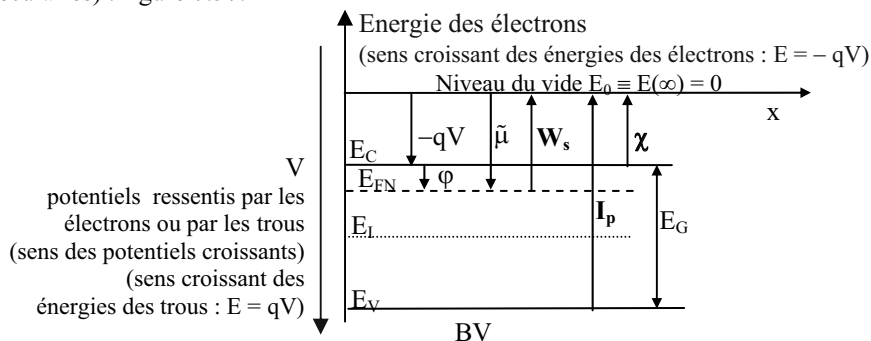


Figure 7.57. Schéma de bande plate pour un semi-conducteur homogène de type n (l'affinité électronique est notée χ , le travail de sortie W_s , l'énergie d'ionisation I_p).

Les matériaux qui ont une grande affinité électronique (C_{60} , Alq_3 , MPc : phtalocyanines métalliques) sont des accepteurs d'électrons (type n) ; les groupements CN, NO_2 insérés dans un polymère induisent cet effet (cf. la suite de ce paragraphe).

Les matériaux qui ont une petite affinité électronique ([MPc]O : phtalocyanine métallique oxydée qui a cédé un électron à l'oxygène et qui est de type p en présence d'oxygène) sont des donneurs d'électrons (type p) ; les groupements OR, NH_2 insérés dans un polymère induisent cet effet (cf. la suite de ce paragraphe).

4.1.3. Origine des caractères donneurs et accepteurs induits par des groupements

Deux effets principaux sont responsables des déplacements électroniques dans les molécules [mer 95] :

- l'effet inducteur qui résulte d'une attraction préférentielle des électrons par un des atomes liés entre eux par une liaison σ (échelle d'électronégativité basée sur la capacité des atomes à attirer les électrons) ;
- l'effet mésomère qui met en jeu des électrons π ou des doublets électroniques non partagés situés dans une orbitale p : ces charges peuvent se déplacer d'une liaison à une autre et ne sont pas localisées comme dans le cas d'une liaison σ .

4.1.3.1. L'effet inducteur

De façon très résumée, on peut dire que lorsque deux atomes sont liés par une liaison σ , l'atome le plus électronégatif attire les électrons vers lui, entraînant l'apparition d'un moment dipolaire ; de plus, l'effet de polarisation se transmet le long d'un enchaînement de liaisons covalentes avec un effet qui diminue avec la distance (et disparaît typiquement au-delà de la troisième liaison). L'effet inductif est représenté par

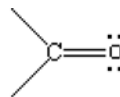
le symbole \rightarrow avec la flèche dirigée vers la partie négative du dipôle (contraire du sens du moment dipolaire orienté de la charge $-$ vers la charge $+$: $- \rightarrow +$: $\delta\bar{\mu}$).

4.1.3.2. L'effet mésomère

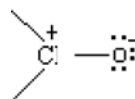
La structure réelle d'une molécule est intermédiaire entre deux formules limites qui ne sont pas capables, pour chacune d'elles, de décrire la répartition des électrons π beaucoup plus mobiles que les électrons σ .

Exemple : cas de la liaison double isolée

Dans le cas du groupement carbonyle, la représentation habituelle est :
(avec une liaison π entre C et O)



Cependant, O étant beaucoup plus électronégatif que C, il peut attirer des électrons et la représentation ci-contre est aussi plausible (l'oxygène tend ainsi à saturer sa couche électronique).

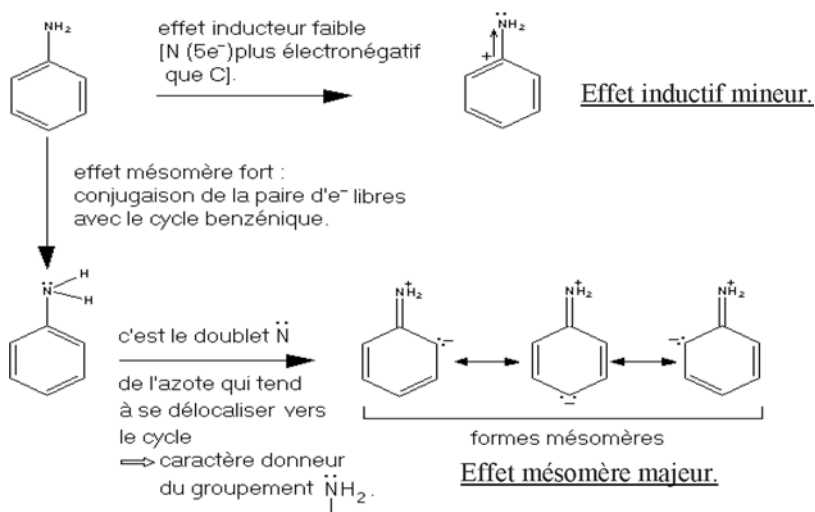


On a finalement une liaison σ entre C et O avec un doublet (paire électronique) sur l'oxygène.

En fait, on a simplement une délocalisation des électrons π vers l'oxygène et cette situation ne peut être décrite par aucune des deux formes proposées, dites formes mésomères (formes intermédiaires de la réalité).

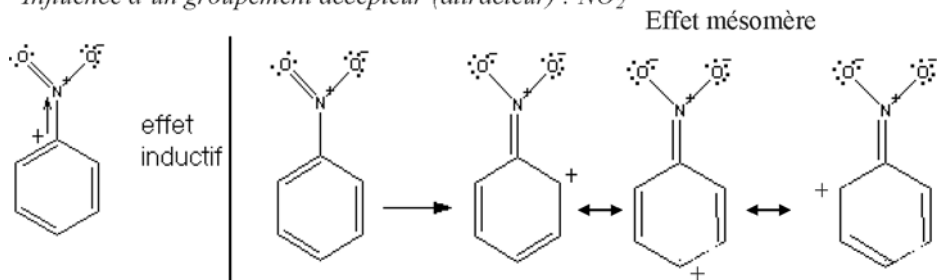
4.1.3.3. Compétition entre les effets inducteurs et mésomères : cas de substitution sur cycles aromatiques

• *Influence d'un groupement électro-donneur : NH_2 , en résonance avec le noyau benzénique*



Le résultat : le nuage électronique est plus délocalisé vers le cycle, et NH_2 est un groupement donneur.

- Influence d'un groupement accepteur (attracteur) : NO_2



Ici, sur N il n'y a pas de doublet prêt à se délocaliser vers le cycle. Au contraire, O étant plus électronégatif que N, il cherche à se saturer en déplaçant vers lui des électrons du cycle : NO_2 est un groupement attracteur (ou accepteur).

4.1.4. L'ajustement du type de conduction

Il peut bien souvent être réalisé en « travaillant » le squelette du matériau organique dans lequel on insère des groupements donneurs ou attracteurs d'électrons (cf. aussi le chapitre 9 : §5.2 et tableau 9.1).

Par exemple, le PPV peut être « travaillé » pour faciliter :

- soit l'injection de trous (réalisable en stabilisant les trous à l'aide de groupements donneurs d'électrons comme les groupements alcoxy – OR ou – NH_2) ;
- soit l'injection d'électrons : cela est réalisable par augmentation de l'affinité électronique χ en plaçant des groupements attracteurs d'électrons comme les groupements cyano CN sur le squelette du polymère : cas du CN-PPV représenté sur la figure 7.58 [bra 96] ; l'aluminium peut même remplacer le calcium comme métal de cathode sans modifier le rendement d'une OLED.

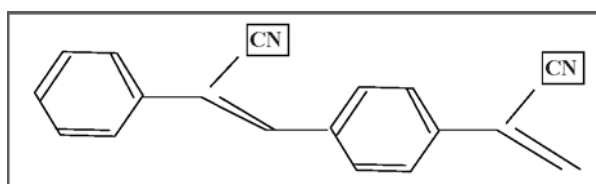


Figure 7.58. Configuration du cyano-polyparaphénylène(vinylène) (CN - PPV).

4.1.5. Justification qualitative de la nature n ou p de la conduction organique

4.1.5.1. Cas des petites molécules

Pour l'exemple typique de Alq3, on peut considérer que ce chélate est obtenu par complexation de l'ion Al^{3+} par 3 ligands qui en conséquence se trouvent appauvris en électrons et donc accepteurs d'électrons : ce caractère se propageant de proche en proche entre molécules, Alq3 se comporte comme un transporteur d'électrons, et est donc considéré comme de type n.

Un autre cas peut concerner les couches de diphtalocyanine de terre rare Pc_2M (où $Pc \equiv [C_{32}H_{16}N_8]^{2-}$ et M est l'ion terre rare) qui sont intrinsèquement de type n (sous vide) : par exemple, la diphtalocyanine de scandium est paramagnétique (la dernière orbitale est à moitié remplie) et il existe donc des électrons non appariés, délocalisés sur les macrocycles phtalocyanines. Une conduction de type n relevée sous vide, peut alors être expliquée par un transfert intermoléculaire de ces électrons célibataires. Au contact de l'oxygène du milieu extérieur, de l'oxygène est adsorbé et aussi chimisorbé (formation de liaisons oxygène – Pc_2M) : ce dernier ne peut plus être évacué par retour sous vide et on peut supposer qu'il y a création d'un complexe à transfert de charge avec création d'un site déficitaire en électrons sur la molécule Pc_2Sc alors que l'oxygène est chargé négativement. L'état positif d'une molécule Pc_2Sc se déplace comme un trou autour de la molécule d'oxygène ionisée négativement entourée de molécules de diphtalocyanines : ceci conduit à une conduction de type p, plus aisée que la conduction de type n intermoléculaire en l'absence d'oxygène. Ainsi, ces matériaux deviennent de type p à l'air libre, comme beaucoup de polymères pour lesquels un tel mécanisme peut aussi avoir lieu.

4.1.5.2. Cas des polymères

Ils présentent généralement de façon intrinsèque une semi-conduction de type p dont l'origine est là encore attribuée à l'oxygène [gre 94, p. 58]. On peut également rajouter que, dans le cas du PPV obtenu comme beaucoup d'autres polymères à partir d'une conversion thermique d'un précurseur, cette conversion est susceptible de se traduire par la génération de liaisons pendantes : il peut alors se produire un transfert d'électrons sur les niveaux correspondants (générés par les liaisons pendantes ou sur l'oxygène qui peut diffuser thermiquement) à partir de niveaux situés en sommet de la bande de valence du polymère où il y a donc génération de trous ; ce caractère semi-conducteur de type p a pu être également mis en évidence lors des processus de dopage par implantation ionique [mol 96].

4.2. Mesures de la conductivité et du pouvoir thermoélectrique

4.2.1. Mesure de la conductivité

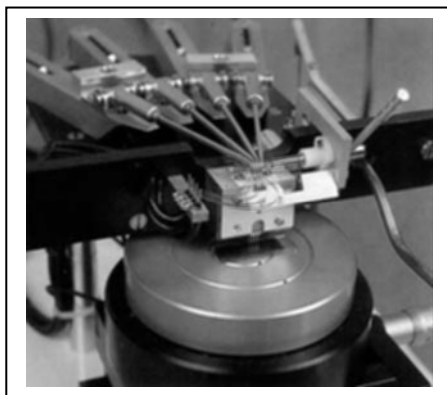


Figure 7.59. Système Jandel de mesure 4 pointes.

Classiquement, la mesure de la conductivité des couches ou films organiques s'effectue comme celle des couches inorganiques : méthode des 4 pointes dont nous avons présenté de façon détaillée le principe et les nombreuses configurations possibles : chapitres 7 et 8 dans [mol1 09]. Sur le plan pratique, des systèmes commercialisés existent : figure 7.59, représentant le système Jandel, avec un système de réglage de ressort pour ajuster la pression s'exerçant sur chacune des 4 pointes.

4.2.2. Tracé des caractéristiques $I(V)$

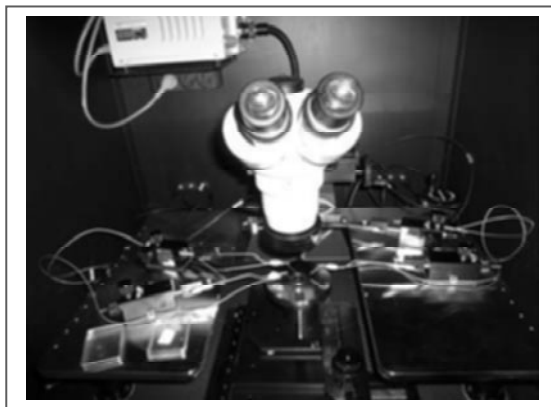


Figure 7.60. Station de mesure 3 pointes des caractéristiques $I(V)$.

Selon la nature du composant, on peut fonctionner en configuration 2 pointes ou 3 pointes (figure 7.60 pour une caractérisation d'OFET) : les caractéristiques courant-tension sont alors relevées par une station de mesure (Keithley SMU 2400 ou 4200).

4.2.3. Mesure du pouvoir thermoélectrique



Figure 7.61. Banc de mesure de l'effet Seebeck.

Les techniques de mesure sont présentées par ailleurs [mol1 09] ; la figure 7.61 représente simplement une station de mesure 4 pointes qui permet en fait de mesurer simultanément la conductivité et le coefficient thermoélectrique S . Un exemple d'utilisation de mesure de S est proposé à la fin du chapitre 6.

4.3. Mesure de la mobilité

Différentes méthodes peuvent être utilisées. Les plus courantes sont présentées à la fin du chapitre 8, après avoir présenté celle faisant appel à la détermination en structure TFT (et pour laquelle la mobilité est surestimée, car dans les organiques cette mobilité dépend du champ électrique : cf. §6.4 du chapitre 4, et donc de la tension de polarisation de la grille). Dans le présent chapitre, on va se limiter à présenter la méthode de mesure de la mobilité par couplage des mesures de résistivité et de pouvoir thermoélectrique précédentes : cas d'éventuels semi-conducteurs organiques de qualité.

On va se limiter au cas des électrons d'un semi-conducteur de type n, pour lesquels la conductivité est donnée par $\sigma_n = q n \mu_n$; on en déduit immédiatement : $\mu_n = \sigma_n / qn$.

Si on suppose (ce qui est très contestable pour les milieux organiques car le transport électronique a plutôt lieu dans des états localisés et non dans les états délocalisés de la bande LUMO, même si une tentative d'étendre aux organiques les modèles de transport dans les inorganiques vient d'avoir récemment lieu : cf. chapitre 4, §8.7.5) :

• que n est donné par la relation habituelle des semi-conducteurs conventionnels :

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right),$$

• que $(E_C - E_F)$ peut être exprimé en fonction du pouvoir thermoélectrique d'un semi-

conducteur grâce à la relation classique : $S_n = -\frac{k}{e} \left\{ \frac{E_C - E_F}{kT} + B \right\}$,

on a finalement : $n = N_C \exp\left(\frac{qS_n}{k} + B\right)$.

En reportant cette valeur de n dans $\mu_n = \frac{\sigma_n}{qn}$, on obtient en définitive :

$$\mu_n = \frac{\sigma_n}{qN_C} \exp\left(-\frac{qS_n}{k} - B\right)$$

avec $B = 2$ lorsque la diffusion des électrons a lieu sur les phonons, et $B = 4$ dans le cas de la diffusion par les impuretés.

On voit ici que la double mesure de la conductivité (paragraphe 4.2.1) et du pouvoir thermoélectrique (paragraphe 4.2.2) permet d'atteindre la valeur de la mobilité.

Pour les trous la relation précédente doit être remplacée par la relation :

$$\mu_p = \frac{\sigma_p}{qN_V} \exp\left(\frac{qS_p}{k} - B'\right).$$

Cette méthode, classique pour les semi-conducteurs inorganiques, n'est pas bien adaptée au cas des organiques, comme mentionné ci-dessus. On doit lui préférer d'autres méthodes, soit classiques comme la mesure par temps de vol ou par effet de champ, soit plus spécifiques et adaptées à des milieux assez résistifs comme les semi-conducteurs organiques : ainsi nous avons proposé une méthode utilisant pour partie des techniques proches de celles utilisées pour étudier des milieux diélectriques [mol 04], et présentée au chapitre 8.

5. Caractérisations photométriques des LEDs organiques (OLEDs ou PLEDs)

La photométrie est la métrologie des rayonnements mesurés dans le système d'unités lumineuses [des 91]. En partant de l'étude énergétique des rayonnements, elle conduit à une évaluation « lumineuse », que l'on qualifie aussi de « visuelle », des rayonnements lorsque le détecteur est l'œil. Cette terminologie se traduit par une double définition des grandeurs photométriques. Par notation, on attribuera un indice « e » aux grandeurs énergétiques et un indice « v » aux grandeurs visuelles.

5.1. Définitions générales

5.1.1. Le flux énergétique et le flux lumineux

De façon générale, le flux correspond à un débit de rayonnement :

- Le flux énergétique (radiant) Φ_e émis par une source de lumière est le quotient de la quantité d'énergie dW_e , transmise par radiation durant un temps dt , par ce temps dt :

$$\Phi_e = \frac{dW_e}{dt} \quad (1)$$

En termes plus simples, c'est l'énergie émise par unité de temps. Si le flux est uniforme durant un temps t (ce que nous supposerons par la suite), alors $\Phi_e = W_e/t$.

Il est exprimé en watt (W).

- Le flux lumineux ϕ_v est défini comme la partie du flux radiant auquel l'œil humain est sensible.

Il est exprimé en lumen (lm).

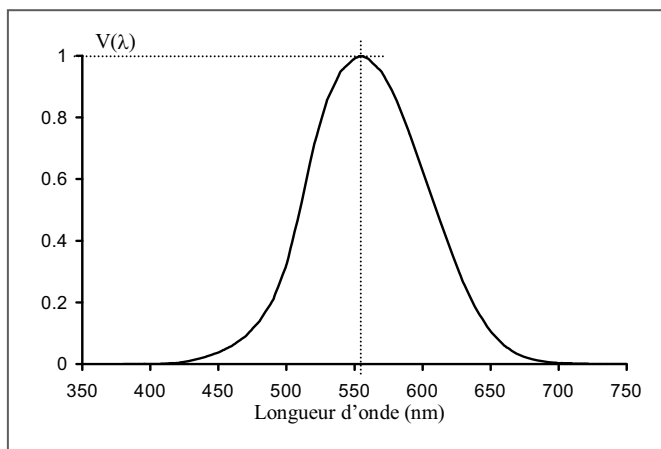


Figure 7.62. Réponse photopique normalisée de l'œil : $V(\lambda)$.

Le passage des grandeurs énergétiques aux grandeurs lumineuses s'effectue à l'aide d'une constante : $K_m = 683 \text{ lm/W}$, multipliée par la réponse photopique (diurne) normalisée de l'œil humain $V(\lambda)$ qui dépend de la longueur d'onde. Cette fonction $V(\lambda)$ est nulle en dehors du spectre visible (entre $\lambda_1 = 380 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 780 \text{ nm}$) ; en vision photopique (diurne), elle atteint son maximum pour $\lambda \approx 555 \text{ nm}$: figure 7.62, où l'on

voit que cette fonction normalisée vérifie $[V(\lambda)]_{\text{Max}} = 1$ pour $\lambda \approx 555$ nm. En vision scotopique (nocturne), ce maximum est atteint pour $\lambda \approx 510$ nm.

5.1.1.1. Relation entre flux énergétique et flux lumineux pour une source monochromatique (ou pseudo-monochromatique)

Compte tenu de ce que nous venons d'indiquer concernant le passage des grandeurs énergétiques aux grandeurs lumineuses (visuelles), et dans le cas d'une source monochromatique de longueur d'onde d'émission donnée λ_d , le flux lumineux Φ_v s'écrit simplement en fonction du flux énergétique Φ_e sous la forme :

$$\Phi_v(\lambda_d) = K_m V(\lambda_d) \Phi_e. \quad (2)$$

De façon assez classique, cette formule est aussi utilisée dans le cas d'une source polychromatique dont le maximum d'émission est centré autour d'une longueur d'onde de valeur donnée λ_d : par la suite, nous qualifierons de source pseudo-monochromatique ce type de source polychromatique pour laquelle on utilise encore la relation (2).

5.1.1.2. Relation entre flux énergétique et flux lumineux pour une source polychromatique

De façon plus rigoureuse, dans le cas d'une source polychromatique, il faut tenir compte dans le flux de la contribution de toutes les énergies $E (= hv = hc/\lambda)$ des photons constituant le rayonnement, c'est-à-dire de chaque longueur d'onde.

La distribution spectrale d'une grandeur photométrique, ici le flux énergétique Φ_e , est alors caractérisée par une fonction $\Phi'_e(\lambda)$, grandeur spectrique définie par [har 78] :

$$\Phi'_e(\lambda) = \lim_{\delta\lambda \rightarrow 0} \left(\frac{\delta\Phi_e}{\delta\lambda} \right);$$

$\delta\Phi_e$ est la fraction du flux Φ_e contenue dans la bande spectrale de largeur $\delta\lambda$ prise autour de la longueur d'onde λ .

Connaissant $\Phi'_e(\lambda)$, on peut alors calculer le flux total $\Phi_e(\lambda_a, \lambda_b)$ contenu dans la bande spectrale $[\lambda_a, \lambda_b]$:

$$\Phi_e(\lambda_a, \lambda_b) = \int_{\lambda_a}^{\lambda_b} \Phi'_e(\lambda) \cdot d\lambda. \quad (3)$$

Inversement, pour déterminer $\Phi'_e(\lambda)$ lorsqu'on connaît le flux énergétique total Φ_e (qui peut être mesuré par une photodiode, comme on le verra), il faut mesurer (si on travaille en électroluminescence) le spectre $S(\lambda)$ d'électroluminescence normalisé (de surface Σ) de la diode pour retrouver le flux énergétique spectrique $\Phi'_e(\lambda)$; en effet :

- d'une part, on a $\Sigma = \int_0^\infty S(\lambda) \cdot d\lambda$, qui correspond à l'aire du spectre normalisé (tel que $S_{\text{max}} = 1$) relevé expérimentalement (figure 7.63) ;
- d'autre part, $\Phi_e = a \Sigma$, où « a » est la constante de proportionnalité entre Φ_e et Σ .

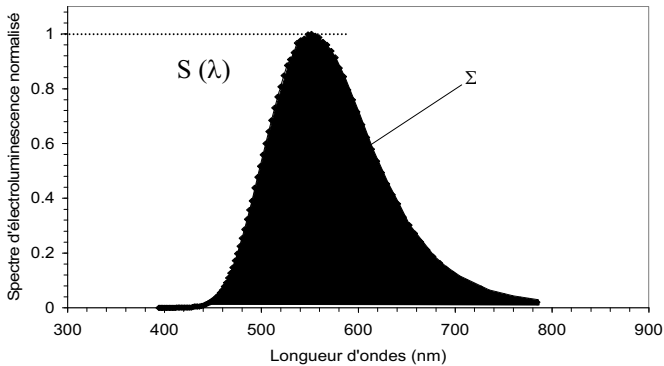


Figure 7.63. Spectre normalisé $S(\lambda)$ d'électroluminescence d'une OLED en Alq3 [tai 06].

On peut en déduire que $\Phi_e'(\lambda) = a S(\lambda)$, soit finalement : $a = \frac{\Phi_e}{\Sigma} = \frac{\Phi_e'(\lambda)}{S(\lambda)}$.

Ainsi, connaissant le spectre d'électroluminescence $S(\lambda)$, on peut passer du flux énergétique Φ_e au flux énergétique spectrique $\Phi_e'(\lambda)$ puisque :

$$\Phi_e'(\lambda) = \frac{\Phi_e \cdot S(\lambda)}{\Sigma} = \frac{\Phi_e \cdot S(\lambda)}{\int_0^\infty S(\lambda) \cdot d\lambda} \tag{4}$$

Pour une longueur d'onde λ donnée, la méthode générale de passage des grandeurs énergétiques aux grandeurs lumineuses (visuelles) appliquée aux grandeurs spectrales permet d'écrire pour ces dernières une relation de forme semblable à la relation (2), soit :

$$\Phi_v'(\lambda) = K_m V(\lambda) \Phi_e'(\lambda) \tag{5}$$

En utilisant la relation (3), on obtient alors le flux lumineux sous la forme :

$$\Phi_v = \int \Phi_v'(\lambda) d\lambda = K_m \int V(\lambda) \Phi_e'(\lambda) d\lambda \tag{6}$$

avec $\Phi_e'(\lambda)$ donnée par la relation (4).

5.1.2. Intensité énergétique et intensité lumineuse ; définition de la candela

5.1.2.1. L'intensité énergétique (radiante) I_e

Elle est définie comme le rapport entre le flux énergétique émis $d\Phi_e$ et l'angle solide $d\Omega$ dans lequel il est émis :

$$I_e = \frac{d\Phi_e}{d\Omega} \tag{7}$$

Si le flux émis dans un angle solide Ω donné est constant, alors : $I_e = \Phi_e / \Omega$ (7') ; l'intensité radiante est exprimée en watt/stéradian ($W \cdot sr^{-1}$).

5.1.2.2. L'intensité lumineuse I_v

Elle est définie par $I_v = \frac{d\Phi_v}{d\Omega}$, soit $I_v = \frac{\Phi_v}{\Omega}$ lorsque Φ_v est constant dans Ω ; I_v est exprimé en lumen/stéradian (lm. sr⁻¹) ou en candela notée (cd).

La Commission internationale de l'éclairage (CIE) a défini la candela, comme l'intensité lumineuse, dans une direction donnée, d'une source qui émet un rayonnement monochromatique de fréquence $5,40 \cdot 10^{14}$ Hz (ce qui correspond à une longueur d'onde de 555 nm), et dont l'intensité énergétique dans cette direction vaut $1/683 \text{ W}\cdot\text{sr}^{-1}$. Cette définition prend ainsi en compte la constante K_m ($683 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$) précédemment introduite.

• Pour un rayonnement monochromatique ($\lambda = \lambda_d$) ou pseudo-monochromatique, on a :

$$I_v = K_m V(\lambda_d) I_e \quad (8).$$

• Pour une source polychromatique, le raisonnement que nous avons effectué pour relier Φ_v à Φ_e' peut être reproduit entre I_v et I_e' ; il conduit entre ces deux dernières grandeurs à une relation semblable à la relation (6) qui existe entre Φ_v et Φ_e' :

$$I_v = K_m \int V(\lambda) I_e'(\lambda) d\lambda, \quad (9)$$

avec I_e' donnée par une relation analogue à (4), soit :

$$I_e'(\lambda) = \frac{I_e \cdot S(\lambda)}{\Sigma} = \frac{I_e \cdot S(\lambda)}{\int_0^\infty S(\lambda) \cdot d\lambda}. \quad (10)$$

5.1.3. Luminance énergétique et luminance lumineuse

5.1.3.1. Luminance énergétique d'une source

Elle est définie comme le rapport de l'intensité énergétique émise sur la valeur de la surface apparente émettrice S_a :

$$L_e = \frac{I_e}{S_a} = \frac{1}{S_a} \frac{d\Phi_e}{d\Omega}, \quad (11)$$

$$\text{soit aussi lorsque le flux est constant : } L_e = \frac{I_e}{S_a} = \frac{\Phi_e}{\Omega S_a} \quad (12)$$

La luminance énergétique est exprimée en $\text{W}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. C'est le flux émis par unité de surface apparente de la source et par unité d'angle solide.

Remarque : signification physique de la luminance

Si A_s est la surface de la source, la surface apparente de la source est $S_a = A_s \cos \alpha$ (figure 7.64).

La luminance dans la direction OO' est l'intensité par unité de surface apparente : elle caractérise l'aspect de la source pour un observateur situé sur OO' .

En définissant l'éclairement d'un écran éclairé par le pinceau lumineux sur une surface A_s' à l'aide de la relation $E = \frac{\Phi_e}{A_s'} = \frac{\Phi_e}{\Omega} \frac{\Omega}{A_s'} = I_e \frac{\Omega}{A_s'}$, on peut conclure que

2 sources de même intensité produisent sur un même écran un même éclairement ; ces deux sources peuvent être de surface différente : une surface large, un tube fluorescent par exemple, ou de faible surface, un filament de lampe. Pour un observateur, elles apparaissent cependant sous des aspects très différents. Le tube semble moins brillant que le filament : c'est cet aspect que traduit la luminance de la source.

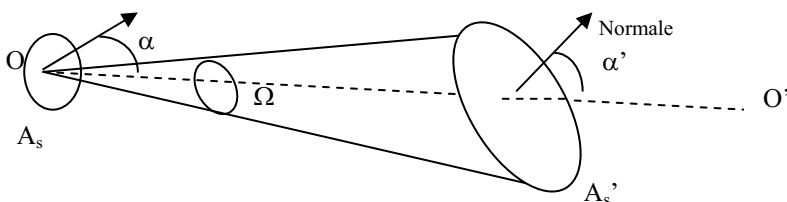


Figure 7.64. Surface apparente d'une source en regard d'un écran.

5.1.3.2. Expression de la luminance visuelle

L'équivalence visuelle L_v de la luminance est définie par :

$$L_v = \frac{I_v}{S_a} = \frac{1}{S_a} \frac{d\Phi_v}{d\Omega} \tag{13}$$

soit aussi lorsque le flux est constant :

$$L_v = \frac{I_v}{S_a} = \frac{\Phi_v}{\Omega S_a} \tag{14}$$

Elle s'exprime en cd.m^{-2} .

- Source monochromatique ou pseudo-monochromatique. Si l'on connaît la valeur du flux énergétique d'une source, la luminance visuelle est déterminée (lorsque le flux est constant) à partir des équations (14) et (2) :

$$L_v = \frac{\Phi_v}{\Omega S_a} = \frac{K_m V(\lambda_d) \Phi_e}{\Omega S_a} = K_m V(\lambda_d) L_e \tag{15}$$

- Pour une source polychromatique, entre L_v et L_e' il existe là aussi une relation semblable à la relation (6) entre Φ_v et Φ_e' , soit :

$$L_v = K_m \int V(\lambda) L_e'(\lambda) d\lambda \tag{16}$$

avec L_e' donnée par une relation analogue à (4) ou (10) :

$$L_e'(\lambda) = \frac{L_e \cdot S(\lambda)}{\Sigma} = \frac{L_e \cdot S(\lambda)}{\int_0^\infty S(\lambda) \cdot d\lambda} \tag{17}$$

5.2. Le problème des émissions internes et externes aux composants : flux interne et externe, rendement quantique interne et externe

5.2.1. Causes limitant la sortie vers l'extérieur du rayonnement interne d'une OLED

Considérons l'émission extérieure à la OLED (figure 7.65) ; le rayonnement émis par la couche émissive atteint l'interface milieu organique – air sous l'angle d'incidence θ , qui peut être inférieur ou supérieur à l'angle limite θ_ℓ défini par la relation $n \sin \theta_\ell = n_{\text{air}} = 1$ (en appelant n l'indice du matériau organique). Pour $\theta < \theta_\ell$ le flux est transmis pour partie dans l'espace extérieur, alors que pour $\theta > \theta_\ell$, la fraction correspondant du flux subit une réflexion totale à l'interface (et se retrouve guidée dans la structure OLED sans en sortir *a priori*).

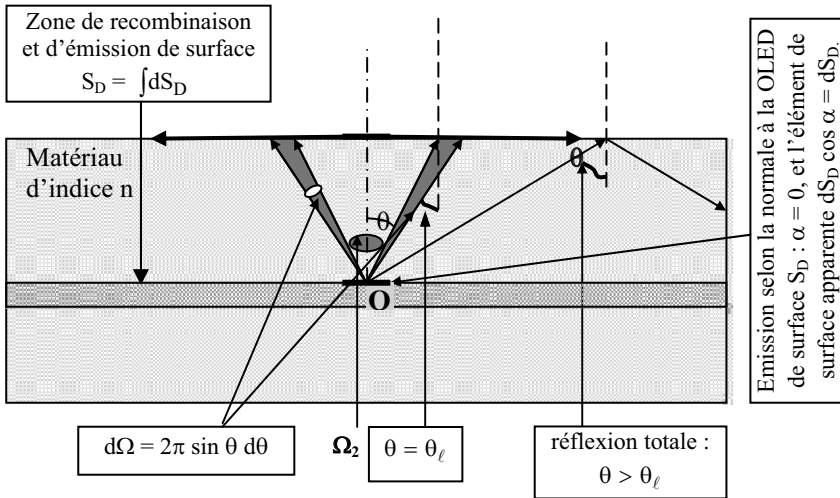


Figure 7.65. Schéma mettant en évidence que seul le rayonnement émis à l'intérieur du cône défini par l'angle solide Ω_2 d'angle au sommet θ_ℓ ($\Omega_2 = 2\pi [1 - \cos \theta_\ell]$) peut être émis à l'extérieur de la structure.

5.2.1.1. Remarques préliminaires : effets négligés

- Avec $n \approx 2$, on a $\theta_\ell \approx 30^\circ$, ce qui correspond à un angle d'incidence assez petit (pas exagérément éloigné de l'incidence normale au voisinage de laquelle on peut prendre comme forme du coefficient de réflexion $R \approx \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$, ce qui donne un coefficient de transmission $T = 1 - R \approx 75\%$; pour $n = 1,5$, on obtient $T \approx 96\%$, mais $\theta_\ell \approx 40^\circ$ (ce qui peut rendre discutable l'utilisation de $R \approx \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$). Grâce à leur indice assez faible, les milieux organiques sont tels qu'il est de coutume de ne pas y faire intervenir la faible correction associée à T que l'on approxime ainsi grossièrement à $T \approx 100\% = 1$ pour $\theta < \theta_\ell$.

• On considère que les couches organiques, d'ITO et de verre constituant la structure d'une OLED sont uniformes et n'ont pas d'influence sur l'angle d'émission du rayonnement dans l'air, si bien que nous ne considérerons que la réfraction de l'interface du matériau organique émissif d'indice n , avec l'air.

5.2.1.2. Effets liés à l'angle limite

L'influence de cet effet conduit à considérer que seuls les rayons d'émission qui font un angle $\theta < \theta_\ell$ pourront sortir de la structure, si bien que (figure 7.65) :

• à l'intérieur de la OLED, au niveau de la zone de recombinaison, l'émission vers la face avant s'effectue dans un demi-espace, soit $\Omega_1 = \int d\Omega_1 = 2\pi \int_{\theta=0}^{\theta=\pi/2} \sin \theta \, d\theta = 2\pi$;

• la partie du flux qui pourra sortir de la OLED est émise au niveau de la zone d'émission dans un angle solide limité à $\Omega_2 = 2\pi \int_{\theta=0}^{\theta=\theta_\ell} \sin \theta \, d\theta = 2\pi (1 - \cos \theta_\ell) = \Omega_\ell$.

Avec $\sin \theta_\ell = \frac{1}{n}$, calculons le terme $C = [1 - \cos \theta_\ell]$.

$$\text{On a : } C = [1 - (1 - \sin^2\theta)^{1/2}] = [1 - \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)^{1/2}] \approx \left[1 - \left(1 - \frac{1}{2n^2}\right)\right] = \frac{1}{2n^2}.$$

Finalement, on a $\Omega_2 = \frac{\pi}{n^2}$.

On en déduit :

$$\Omega_2 = \frac{\Omega_1}{2n^2} ; \tag{18}$$

l'angle solide utile d'émission (Ω_2) n'est plus qu'une fraction de l'angle total d'émission (Ω_1), et les rendements externes s'en trouvent évidemment affectés.

Le flux extérieur n'est plus qu'une fraction du flux émis.

En multipliant les deux membres de (18) par l'intensité I (énergétique ou lumineuse), on obtient : $\Omega_2 I = \frac{\Omega_1}{2n^2} I$, soit compte tenu de la définition des flux (énergétique ou lumineux) :

$$\Phi_{\text{ext}} = \frac{\Phi_{\text{int}}}{2n^2} \tag{18'}$$

(Remarque : si on l considère également l'émission vers l'arrière de la structure, c'est-à-dire vers la cathode, Ω_1 sera obtenu en prenant comme domaine d'intégration pour θ : $[-\pi/2, \pi/2]$; en supposant que la cathode est parfaitement réfléchissante, Ω_2 est alors obtenu avec comme domaine d'intégration de θ : $[-\theta_\ell, \theta_\ell]$. Dans les deux cas, le résultat est multiplié par 2, mais la relation (18) entre Ω_1 et Ω_2 reste inchangée).

5.2.2. Émission interne isotrope et émission externe selon la loi de Lambert [gre 94]

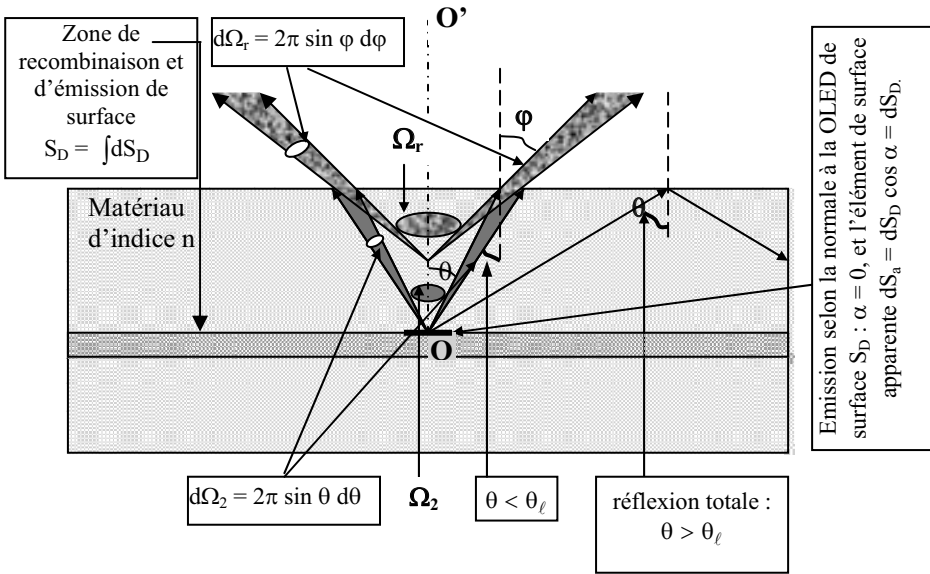


Figure 7.66. Émission interne et externe d'une OLED.

Considérons à nouveau l'interface matériau émissif/air, mais avec un rayonnement incident $\theta < \theta_\ell$. Les lois de la réfraction modifient la géométrie des cônes (angles solides) d'émissions

(figure 7.66) : on a ainsi $n \sin \theta = \sin \phi$; en différenciant on obtient : $\frac{d\theta}{d\phi} = \frac{\cos \phi}{n \cos \theta}$;

comme $n \cos \theta = \sqrt{n^2(1 - \sin^2 \theta)}$, soit avec la loi de Snell-Descartes, $n \cos \theta = \sqrt{(n^2 - \sin^2 \phi)}$, on

obtient finalement : $\frac{d\theta}{d\phi} = \frac{\cos \phi}{\sqrt{(n^2 - \sin^2 \phi)}}$. Les angles solides élémentaires $d\Omega_2$ et $d\Omega_r$ définis sur

la figure VIII- 21 sont donc tels que :

$$\frac{d\Omega_2}{d\Omega_r} = \frac{\sin \theta}{\sin \phi} \frac{d\theta}{d\phi} = \frac{1}{n} \frac{\cos \phi}{\sqrt{(n^2 - \sin^2 \phi)}}$$

Avec $n \approx 2$ et $\sin^2 \phi$ bien inférieur à 1, soit $\sin^2 \phi \ll n^2$, on a $\frac{d\Omega_2}{d\Omega_r} \approx \frac{\cos \phi}{n^2}$: pour une émission

interne isotrope, cette équation indique [gre 94] que le rayonnement directement émis vers l'extérieur à partir de l'angle solide Ω_2 suit approximativement la loi de Lambert.

5.2.3. Détermination des flux émis internes et externes

On se limitera à calculer les différents flux émis vers la face avant de la structure ; comme indiqué dans la remarque de la fin du § précédent, les résultats doivent être simplement multipliés par deux, si on considère aussi l'émission vers la face arrière avec une cathode métallique parfaitement réfléchissante ; les rapports des flux émis, et donc les rendements, sont inchangés.

5.2.3.1. Flux total interne émis à l'intérieur de la structure

Appelons I_{0int} l'intensité lumineuse directement émise par la source ; l'émission interne (milieu homogène, sans interface) issue de la zone de recombinaison étant isotrope, le flux total émis en interne dans le demi-espace avant est de la forme :

$$\Phi_{Tint} = \int_{1/2\text{espace}} I_{0int} d\Omega = 2\pi I_{0int} \int_0^{\pi/2} \sin\theta d\theta = 2\pi I_{0int}. \quad (19)$$

5.2.3.2. Fraction du flux total interne émis vers l'extérieur

L'émission se fait toujours de façon isotrope avec une intensité lumineuse I_{0int} , mais l'angle d'émission est limité à θ_ℓ , comme nous l'avons vu au §4.2.2. En notant Φ_{ie} ce flux émis en interne vers l'extérieur, on a :

$$\Phi_{ie} = 2\pi I_{0int} \int_0^{\theta_\ell} \sin\theta d\theta = 2\pi I_{0in} (1 - \cos\theta_1) = 2\pi I_{0in} \frac{1}{2n^2} = \pi I_{0in} \frac{1}{n^2} \quad (20)$$

5.2.3.3. Flux extérieur émis

Appelons I_{0ext} l'intensité lumineuse émise selon la normale à la surface de la LED ; comme nous l'avons vu, l'émission est lambertienne ($I_{ext} = I_{0ex} \cos\phi$), et le flux total extérieur Φ_{ext} émis sur le demi-espace avant est donc de la forme :

$$\Phi_{ext} = \int_{1/2\text{espace}} I_{0ext} \cos\phi d\Omega \text{ soit } \Phi_{ext} = 2\pi I_{0ext} \int_0^{\pi/2} \cos\phi \sin\phi d\phi = 2\pi I_{0ext} \int_0^{\pi/2} \sin\phi d(\sin\phi) = \pi I_{0ext}$$

(relation 21)

5.2.3.4. Relations entre les différents flux

La fraction du flux total interne émis vers l'extérieur constituant en fait le flux extérieur émis (conservation de la puissance du rayonnement), on a donc $\Phi_{ie} = \Phi_{ext}$, soit

$$\pi I_{0in} \frac{1}{n^2} = \pi I_{0ext}.$$

On en déduit $I_{0in} = I_{0ext} n^2$. En reportant cette expression dans (19), on obtient :

$$\Phi_{Tint} = 2\pi n^2 I_{0ext}, \text{ soit aussi :}$$

$$\Phi_{ext} = \frac{1}{2n^2} \Phi_{Tint}. \quad (22)$$

[ce dernier résultat peut être aussi obtenu en faisant directement (20)/(19) puisque $\Phi_{ie} = \Phi_{ext}$].

Cette expression (22) a été déjà obtenue de façon beaucoup plus directe : relation (18') de la fin du paragraphe 5.2.1.2.

Le facteur $\frac{1}{2n^2}$ représente en définitive le rendement (appelé rendement optique) avec lequel le rayonnement sort de la LED.

5.2.4. Rendements quantiques externe et interne

5.2.4.1. Le rendement quantique externe

Il est défini comme le rapport entre le nombre de photons N_{phext} émis par la diode dans le demi-espace extérieur pendant un temps t , et le nombre d'électrons N_{el} injectés dans la structure pendant ce même temps t .

L'expression de η_{ext} est donnée par la relation :

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{N_{\text{phext}}}{t} \frac{t}{N_{\text{el}}} = \frac{N_{\text{phext}}}{N_{\text{el}}} \quad (23)$$

Si I_c représente le courant injecté dans la structure électroluminescente, on a :

$I_c = \frac{Q}{t} = \frac{N_{\text{el}}q}{t}$, où q est la valeur de la charge élémentaire ($q = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C). On a ainsi:

$$\frac{N_{\text{el}}}{t} = \frac{I_c}{q} \quad (24)$$

Si la longueur d'onde d'émission considérée est λ_d , l'énergie des photons correspondants est $E_{\text{ph}} = \frac{hc}{\lambda_d}$; avec un flux extérieur émis de façon constante pendant un

temps t , on a $\Phi_{\text{ext}} = \frac{W_e}{t}$, expression (1) dans laquelle $W_e = N_{\text{phext}}E_{\text{ph}}$ représente la quantité d'énergie transmise par radiation durant le temps t ; on en déduit :

$$\frac{N_{\text{phext}}}{t} = \frac{\lambda_d}{hc} \Phi_{\text{ext}} \quad (25)$$

À partir de (24) et (25), l'expression (23) de η_{ext} devient (rayonnement considéré comme pseudo-monochromatique) :

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{q\lambda_d}{hc} \frac{\Phi_{\text{ext}}}{I_c} \quad (26)$$

5.2.4.2. Le rendement quantique interne

Il est défini de façon identique au rendement externe, à ceci près que le nombre de photons qui intervient est le nombre de photons N_{phint} émis en interne dans le demi-espace; on a donc :

$$\eta_{\text{int}} = \frac{N_{\text{phint}}}{t} \frac{t}{N_{\text{el}}} = \frac{N_{\text{phint}}}{N_{\text{el}}}$$

Avec $\frac{N_{\text{phint}}}{t} = \frac{\lambda_d}{hc} \Phi_{\text{int}}$ (expression semblable à (25), mais pour les photons émis en interne), on a :

$$\eta_{\text{int}} = \frac{q\lambda_d}{hc} \frac{\Phi_{\text{int}}}{I_c} \quad (27)$$

Compte tenu de (22), en faisant le rapport des expressions (26)/(27), on obtient directement :

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{1}{2n^2} \eta_{\text{int}} \quad (28)$$

5.3. Mesures de la luminance et des rendements avec une photodiode : montage pratique

5.3.1. Généralités sur les photodétecteurs : sensibilité et sensibilité spectrale

Typiquement, on peut considérer que le photodétecteur (photodiode : cf. §5.1.2.1) présente une réponse sous la forme d'un courant I_{ph} qui a deux composantes :

- le courant d'obscurité I_0 : c'est le courant qui apparaît lorsque la photodiode est placée dans l'obscurité (tout en étant polarisée de la même façon que lorsqu'elle est exposée au rayonnement que l'on veut étudier). Ce courant d'obscurité peut avoir deux causes (et I_0 a lui-même deux composantes) : d'une part un courant d'origine thermique (et lié à la libération d'électrons de conduction par excitation thermique), et d'autre part un courant associé à la génération de porteurs par l'effet du rayonnement ambiant (rayonnement naturel) ;
- le courant I_p qui est le courant photoélectrique associé à la production de photo-porteurs (essentiellement courant de photo-électrons particulièrement mobiles).

5.3.1.1. Sensibilité. On peut donc considérer qu'un photodétecteur soumis à un flux lumineux (constitué par un *rayonnement pas obligatoirement monochromatique*), est le siège d'un courant résultant :

$$I_{\text{ph}} = I_0 + I_p.$$

En principe, les conditions restant invariables pendant les mesures, le courant I_0 reste constant alors que le courant I_p apparaît pour sa part proportionnel au flux Φ_e reçu (cas des photodétecteurs linéaires) :

$$I_{\text{ph}} = I_0 + \sigma \Phi_e$$

(cette expression est en fait uniquement valable pour des flux $\Phi_e < \Phi_S$, Φ_S étant un flux de saturation au-delà duquel la réponse du photodétecteur sature : figure 7.67).

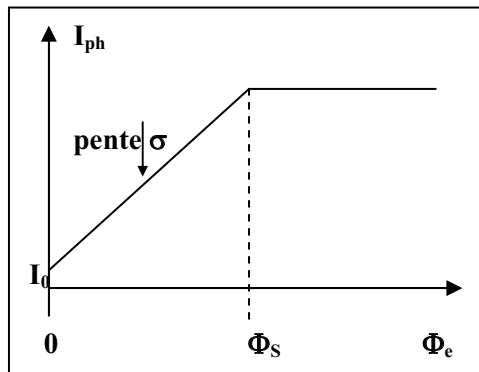


Figure 7.67. Caractéristique d'une photodiode linéaire.

De façon très générale, la sensibilité d'un photodétecteur est définie par la pente de sa caractéristique : $\sigma = \frac{dI_{ph}}{d\Phi_e}$, et elle dépend du flux incident pour un détecteur non linéaire.

Pour un photodétecteur linéaire, σ est une constante (jusqu'à $\Phi_e = \Phi_S$) qui prend simplement la forme :

$$\sigma = \frac{I_p}{\Phi_e} . \quad (29)$$

On a ainsi $I_p = \sigma\Phi_e$ d'où l'on déduit $dI_p = \sigma d\Phi_e$, soit aussi : $\sigma = \frac{dI_p}{d\Phi_e}$. (29')

5.3.1.2. Sensibilité spectrale

• Considérons le cas d'une source monochromatique ou pseudo-monochromatique ($\lambda = \lambda_d$). La sensibilité spectrale correspondant à un rayonnement de longueur d'onde λ est la sensibilité définie par la relation :

$$\sigma(\lambda) = \frac{dI_{ph}(\lambda)}{d\Phi_e(\lambda)} = \frac{dI_p(\lambda)}{d\Phi_e(\lambda)} = \frac{I_p'(\lambda)}{\Phi_e'(\lambda)} , \quad (30)$$

où $I_p'(\lambda)$ est l'intensité spectrique du courant de la photodiode.

• Considérons maintenant un *rayonnement polychromatique*

Le flux Φ_e peut être écrit en fonction du flux spectrique $\Phi_e'(\lambda)$ qui est tel que $\Phi_e = \int d\Phi_e(\lambda) = \int \Phi_e'(\lambda) d\lambda$.

Le courant I_p est alors tel que :

$$I_p = \int dI_p = \int \sigma(\lambda) d\Phi_e(\lambda) = \int \sigma(\lambda) \Phi_e'(\lambda) d\lambda = \int I_p'(\lambda) d\lambda ,$$

en accord avec d'une part l'équation (30), et d'autre part avec l'intégrale de définition.

Alors, par analogie avec (29), on peut calculer :

$$\frac{I_p}{\Phi_e} = \frac{\int \sigma(\lambda) \Phi_e'(\lambda) d\lambda}{\Phi_e} . \quad (31)$$

Avec (4), ce rapport apparaît comme une sensibilité moyenne car nous avons :

$$\frac{I_p}{\Phi_e} = \frac{\int \sigma(\lambda) \Phi_e'(\lambda) d\lambda}{\Phi_e} \stackrel{(4)}{=} \frac{\int \sigma(\lambda) \Phi_e S(\lambda) d\lambda}{\Phi_e \int S(\lambda) d\lambda} = \frac{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int S(\lambda) d\lambda} = \sigma_{av} \quad (32)$$

Cette relation donne aussi :

$$\Phi_e = I_p \frac{\int S(\lambda) d\lambda}{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda} \quad (33)$$

et avec (4) on a finalement d'une part :

$$\Phi'_e(\lambda) = I_p \frac{\int S(\lambda) d\lambda}{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda} \frac{S(\lambda)}{\int S(\lambda) d\lambda} = I_p \frac{S(\lambda)}{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda} \quad (34)$$

D'autre part, l'équation (30) donne : $\Phi'_e(\lambda) = \frac{I'_p(\lambda)}{\sigma(\lambda)}$ (35)

De la comparaison de (34) avec (35) on déduit finalement :

$$I'_p(\lambda) \stackrel{(35)}{=} \sigma(\lambda) \Phi'_e(\lambda) \stackrel{(34)}{=} I_p \frac{\sigma(\lambda) S(\lambda)}{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda} \quad (36)$$

5.3.2. Exemple de montage avec une photodiode [ant 98]

Typiquement, les mesures photométriques peuvent être effectuées avec une photodiode (de grande surface si possible : 100 mm² par exemple).

5.3.2.1. Exemple de valeurs de $\sigma(\lambda)$

À titre d'exemple, on reporte sur le tableau 7.2 les principales valeurs de $\sigma(\lambda)$ correspondant à différentes longueurs d'onde $\lambda = \lambda_d$ données ; ces valeurs sont communiquées par le fournisseur (Radiospares) d'une diode standard, avec une réponse spectrale comprise entre 350 et 1 150 nm.

λ (nm)	σ (λ) (A.W ⁻¹)	λ (nm)	σ (λ) (A.W ⁻¹)
400	0,12	600	0,32
450	0,2	650	0,35
500	0,25	700	0,38
550	0,28	750	0,42

Tableau 7.2. Les principales valeurs de la sensibilité d'une photodiode standard.

5.3.2.2. Montage électronique

Afin d'effectuer les mesures de luminance de structures OLEDs, la photodiode, placée contre le hublot de la cellule de mesure qui contient la OLED, est reliée à un montage amplificateur : par l'intermédiaire d'une résistance de charge R_C , ce montage permet d'obtenir la valeur de I_p à partir de la tension $V_p = R_C I_p$ indiquée par un multimètre. Le montage électronique amplificateur est représenté sur la figure 7.68.

(Détail technique : l'amplificateur opérationnel utilisé pour ce montage électronique est typiquement alimenté par une tension V_a égale à 18 V, tandis que la tension V_{ph0}

appliquée à la photodiode est égale à 10 V. Le potentiomètre, relié à l'amplificateur opérationnel, permet d'annuler la tension d'offset de celui-ci. La valeur de la résistance de charge est fixée à 995 Ohms).

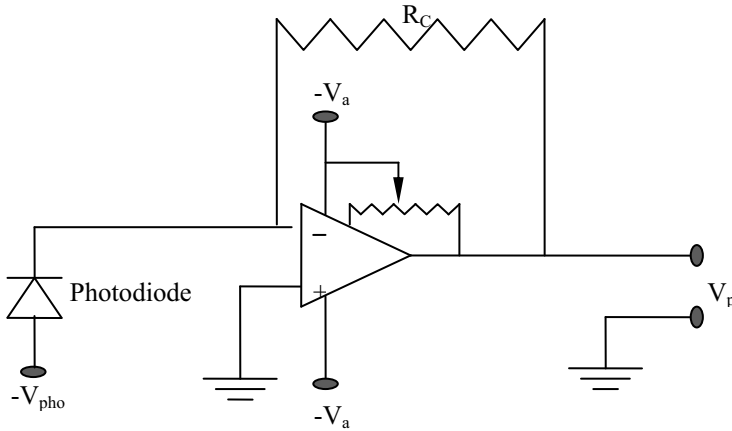


Figure 7.68. Montage amplificateur d'une photodiode.

5.3.2.3. Disposition géométrique d'un système classique de mesure ; représentation de Ω et de la surface apparente S_a de la OLED

De façon générale, S_a est la surface apparente émettrice (de la diode), telle que $S_a = A_s \cos \alpha$ (figure 7.51).

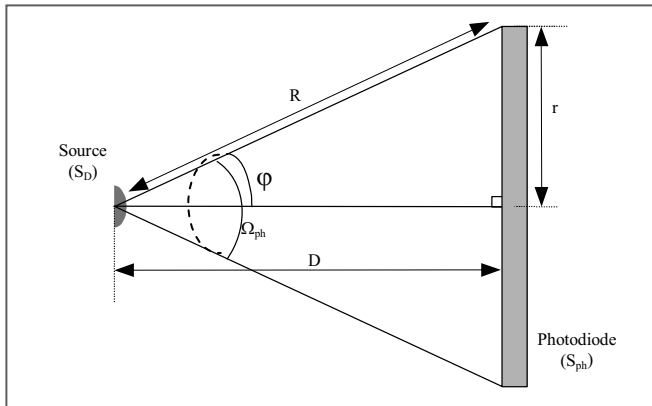


Figure 7.69. Schéma simplifié du dispositif diode/photodiode.

De façon pratique, la mesure du rayonnement de la OLED est effectuée avec une photodiode placée devant le hublot de la cellule de mesure (figure 7.56) : la surface de la photodiode est perpendiculaire à la direction du rayonnement émis par la OLED, si bien

que si on désigne par S_D la surface de cette OLED, sa surface apparente S_a est telle que $S_a = S_D$.

Typiquement, la surface S_{ph} de la photodiode est de 1 cm^2 et la surface S_D de la OLED est de l'ordre de quelques mm^2 : on peut donc considérer la source comme pratiquement ponctuelle devant le récepteur.

Le demi-angle au sommet ϕ est tel que : $\tan \phi = \frac{r}{D}$, soit avec des valeurs typiques : $r \approx 5 \text{ mm}$ et $D \approx 40 \text{ mm}$, $\phi \approx 7^\circ$; l'angle solide est $\Omega = \Omega_{ph} \approx 0.05 \text{ sr}$.

Le coefficient $\frac{1}{\Omega S_a}$ qui apparaît dans les expressions de la luminance (expressions 12,15 et 16), aussi bien en « configuration » monochromatique que polychromatique, est alors de façon pratique tel que $S_a = S_D$ et $\Omega = \Omega_{ph}$.

5.4. Détermination à l'aide d'une photodiode de la luminance et des rendements pour des sources monochromatiques et polychromatiques

5.4.1. Détermination de la luminance d'une LED (OLED ici)

5.4.1.1. LED monochromatique ou pseudo-monochromatique ($\lambda = \lambda_d$)

De façon pratique, la surface de la diode S_D est petite par rapport à la surface du détecteur qui est positionné parallèlement à la surface de la diode, si bien que si on appelle Ω_{ph} l'angle solide sous lequel est vu le détecteur depuis la diode organique, on a

pour le coefficient $\frac{\Phi_e}{\Omega S_a}$ qui apparaît dans la relation (12) :

$$\frac{\Phi_e}{\Omega S_a} = \frac{\Phi_{ph}}{\Omega_{ph} S_D}$$

où Φ_{ph} représente le flux reçu par la photodiode en provenance de la diode.

Par ailleurs, on utilise classiquement un montage amplificateur et le courant I_p est donné par $V_p = R_C I_p$ où R_C est la résistance de charge.

D'après (12) on a alors :

$$L_e = \frac{\Phi_e}{\Omega S_a} = \frac{\Phi_{ph}}{\Omega_{ph} S_D} = \frac{I_p}{\Omega_{ph} S_D \sigma(\lambda_d)} = \frac{V_p}{R_C \Omega_{ph} S_D \sigma(\lambda_d)}, \quad (37)$$

qui introduit dans l'équation (15) donne directement :

$$L_v = \frac{K_m V(\lambda_d) V_p}{R_C \Omega_{ph} S_D \sigma(\lambda_d)} \quad (38)$$

On peut aussi écrire :

$$L_v = \frac{K_m V_p}{R_C \Omega_{ph} S_D} \frac{V(\lambda_d)}{\sigma(\lambda_d)} = \frac{K_m V_p}{R_C \Omega_{ph} S_D} B \text{ avec } B = \frac{V(\lambda_d)}{\sigma(\lambda_d)}. \quad (39)$$

C'est cette formule qui est souvent utilisée, même pour les sources polychromatiques : dans ce cas, et comme on va le voir, le facteur B doit en fait être remplacé par un facteur que nous appellerons A et que l'on va déterminer. La valeur du rapport A/B rend compte de l'importance de l'approximation faite en considérant une source polychromatique comme une source pseudo-monochromatique.

5.4.1.2. Le cas réel d'une source polychromatique

La luminance visuelle L_v est donnée par l'équation (14) où Φ_v est exprimé dans (6) en fonction de $\Phi'_e(\lambda)$; avec l'équation (34), on obtient alors :

$$L_v = \frac{\overset{(14)}{\Phi_v}}{\Omega_{ph} S_a} \approx \frac{\Phi_v}{\Omega_{ph} S_D} = \frac{\overset{(6)}{K_m}}{\Omega_{ph} S_D} \int V(\lambda) \Phi'_e(\lambda) d\lambda$$

$$= \frac{\overset{(34)}{K_m I_p}}{\Omega_{ph} S_D} \frac{\int V(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda}$$

c'est-à-dire avec $V_{av} = \frac{\int V(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int S(\lambda) d\lambda}$ défini par analogie avec σ_{av} :

$$L_v = \frac{K_m V_p}{R_c \Omega_{ph} S_D} A, \text{ où } A = \frac{\int V(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda} = \frac{V_{av}}{\sigma_{av}}. \quad (40)$$

Pour la luminance énergétique, on a plus simplement :

$$L_e = \frac{\Phi_e}{\Omega S_a} \overset{(33)}{=} \frac{I_p}{\Omega_{ph} S_D} \frac{\int S(\lambda) d\lambda}{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda} \quad (41)$$

$$\overset{(32)}{=} \frac{I_p}{\Omega_{ph} S_D} \frac{1}{\sigma_{av}}$$

5.4.2. Calculs des rendements : rendement quantique, rendements énergétique et lumineux

5.4.2.1. Le cas monochromatique

Comme déjà rappelé, et en accord avec Greenham [gre 94], on a selon (21) $\Phi_{ext} = \pi I_{0ext}$. Avec une émission qui suit la loi de Lambert, l'intensité dans la direction caractérisée par l'angle φ (repéré par rapport à la normale) est : $I_{ext} = I_{0ext} \cos\varphi$. Quand φ est petit comme dans le cas général où la surface de la OLED est petite ($\approx 1 \text{ mm}^2$) par rapport à celle de la photodiode ($\approx 1 \text{ cm}^2$), on a $I_{ext} \approx I_{0ext} = \text{constante}$, et finalement :

$$\Phi_{ext} \approx \pi I_{ext}. \quad (42)$$

Pour une source monochromatique, l'intensité énergétique, qui représente le flux dans l'angle solide correspondant, est :

$$I_{\text{ext}}^{(7')} = \frac{\Phi_{\text{ph}}}{\Omega_{\text{ph}}} = \frac{1}{\Omega_{\text{ph}}} \frac{I_p}{\sigma(\lambda_d)}$$

(à la longueur d'onde λ_d , on a $\sigma(\lambda_d) = \frac{I_p}{\Phi_{\text{ph}}}$ où, dans ce cas, I_p est le photocourant correspondant à une irradiation de la photodiode sous un angle solide Ω_{ph}). Avec (42) on a alors :

$$\Phi_{\text{ext}} \approx \pi I_{\text{ext}} = \frac{\pi}{\Omega_{\text{ph}}} \frac{I_p}{\sigma(\lambda_d)}. \quad (42')$$

Le rendement quantique externe donné par (26) s'écrit alors :

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{q}{hc} \frac{\pi}{\Omega_{\text{ph}}} \frac{\lambda_d}{\sigma(\lambda_d)} \frac{I_p}{I_c} \quad (43)$$

On peut aussi exprimer cette relation sous la forme :

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{q}{hc} \frac{\pi}{\Omega_{\text{ph}}} \frac{I_p}{I_c} D, \text{ avec } D = \frac{\lambda_d}{\sigma(\lambda_d)} \quad (44)$$

Pour leur part, les rendements énergétiques (en W/W) ou lumineux (en lm/W) sont définis comme étant le rapport entre les flux énergétique ou lumineux émis (dans le demi-espace en regard de la diode) et la puissance électrique P_{elec} consommée par la OLED, soit :

$$\eta_e = \frac{\Phi_e}{P_{\text{elec}}} \quad (45) \quad \text{et} \quad \eta_v = \frac{\Phi_v}{P_{\text{elec}}} \quad (46)$$

Ainsi, pour le rendement énergétique, on a selon (45) et (42) (qui est valable aussi bien pour les paramètres énergétiques que lumineux, si bien que l'on a par exemple : $\Phi_e = \pi I_e = \pi L_e S_D$) :

$$\eta_e = \frac{\pi S_D L_e}{U I_c} \quad (47),$$

où U est la tension appliquée et I_c le courant dans la structure.

De la même façon on a pour le rendement lumineux défini par (46) :

$$\eta_v = \frac{\pi S_D L_v}{U I_c} \quad (48)$$

Finalement, en configuration monochromatique, le rendement énergétique est déterminé en reportant la relation (37) dans (47) ; il s'écrit :

$$\eta_e = \frac{\pi V_p}{R_c \Omega_{ph} U I_c \sigma(\lambda_d)} \quad (49)$$

Le rendement lumineux (48) est pour sa part obtenu à l'aide de (39), et devient :

$$\eta_v = \frac{\pi K_m V_p}{R_c \Omega_{ph} U I_c} B, \text{ avec } B = \frac{V(\lambda_d)}{\sigma(\lambda_d)}. \quad (50)$$

5.4.2.2. Le cas polychromatique

Dans ce cas, on peut considérer que le flux élémentaire de photons dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$ est donné par $d\Phi_p = \Phi_p' dE$, et l'énergie correspondant à ce flux $d\Phi_p$ de photons (qui est donc en fait un flux élémentaire d'énergie) est :

$$E d\Phi_p = E \Phi_p' dE.$$

Ce flux élémentaire d'énergie peut aussi s'écrire à l'aide de la grandeur spectrique définie au § 5.1.1.2. : $d\Phi_e = \Phi_e'(\lambda) d\lambda$, si bien que l'égalité entre les membres de droite des deux expressions du flux élémentaire d'énergie permet d'écrire :

$$E \Phi_p' dE = \Phi_e'(\lambda) d\lambda.$$

$$\text{Ainsi, } \Phi_p' dE = \frac{1}{E} \Phi_e'(\lambda) d\lambda = \frac{1}{hc} \Phi_e'(\lambda) \lambda d\lambda, \text{ d'où l'on déduit :}$$

$$\Phi_p = \int \Phi_p' dE = \frac{1}{hc} \int \Phi_e'(\lambda) \lambda d\lambda.$$

À partir de (34) on déduit finalement :

$$\Phi_p = I_p \frac{1}{hc} \frac{\int_0^\infty \lambda S(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda}.$$

Comme Φ_p est exprimé en fonction de I_p qui représente le courant photoélectrique de la photodiode, Φ_p est relié au flux de photons collecté uniquement par la photodiode.

$$\text{Avec } \Phi_{\text{ext}} \approx \pi I_{\text{ext}} = \pi \frac{\Phi_p}{\Omega_{ph}}, \text{ on a : } \Phi_{\text{ext}} = \frac{\pi \Phi_p}{\Omega_{ph}} = I_p \frac{\pi}{\Omega_{ph} hc} \frac{\int_0^\infty \lambda S(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda} \quad (51)$$

En accord avec (23), on obtient :

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{{}^{(23)} N_{p\text{ext}}}{t} \frac{t}{N_{e1}} = \frac{\Phi_{\text{ext}}}{N_{e1}/t} \stackrel{(24)}{=} \Phi_{\text{ext}} \frac{q}{I_c} \stackrel{(51)}{=} \frac{q}{hc} \frac{\pi}{\Omega_{ph} I_c} I_p \frac{\int_0^\infty \lambda S(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda},$$

c'est-à-dire :

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{q}{hc} \frac{\pi}{\Omega_{\text{ph}}} \frac{I_p}{I_c} C, \text{ où } C = \frac{\int_0^{\infty} \lambda S(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda} = \frac{\lambda_{\text{av}}}{\sigma_{\text{av}}} \quad (52)$$

Le rendement quantique interne est pour sa part encore obtenu à l'aide de la relation $\eta_{\text{int}} = 2n^2 \eta_{\text{ext}}$.

Pour ce qui concerne les rendements énergétiques et lumineux, ils sont définis par les équations (47) et (48), où L_c et L_v ont déjà été déterminés dans le cas polychromatique : équations (41) et (40) respectivement.

Ainsi, on obtient successivement :

- pour le rendement énergétique : $\eta_e = \frac{\pi I_p}{\Omega_{\text{ph}} U I_c} \frac{\int S(\lambda) d\lambda}{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda} = \frac{\pi V_p}{R_c \Omega_{\text{ph}} U I_c} \frac{1}{\sigma_{\text{av}}} \quad (53)$

- pour le rendement lumineux : $\eta_v = \frac{\pi K_m V_p}{R_c \Omega_{\text{ph}} U I_c} A, \text{ où } A = \frac{\int V(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int \sigma(\lambda) S(\lambda) d\lambda} = \frac{V_{\text{av}}}{\sigma_{\text{av}}} \quad (54)$

5.5. Effet de la correction polychromatique sur les différentes luminances et les différents rendements dans le cas des OLEDs rouges, vertes et bleues ; discussion.

Pour illustrer l'intérêt des calculs précédents, nous allons présenter de façon simplifiée les résultats obtenus avec des OLEDs émettant soit dans le rouge, soit dans le vert, soit dans le bleu (pour des résultats plus complets, on peut se rapporter à [tai 05] et [tai 06]).

Les substrats des différentes OLEDs sont constitués par une lame en verre recouverte par un film d'ITO ($R \approx 20 \Omega/$) et une couche de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly(styrène sulfonate) (couche PEDOT-PSS) d'épaisseur voisine de 100 nm qui joue le rôle d'injection de trous.

Avec ces substrats, on a étudié trois structures avec différents émetteurs (d'épaisseur voisine de 100 nm) :

- Poly(3-octylthiophène) (ou P3OT) pour la OLED rouge ;
- 8-tris-hydroxyquinoline aluminium (ou Alq₃) pour la OLED verte ;
- N,N'-di(Naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine (ou α -NPB) pour la OLED bleue.

La cathode de ces structures est en calcium recouvert d'une couche de protection en aluminium.

Les spectres d'électroluminescence des OLEDs sont reportés sur la figure 7.70 : une émission maximum est obtenue à 440 nm pour la diode à émetteur NPB, à 530 nm et à 710 nm pour les diodes avec comme émetteur respectif l'Alq₃ et le P3OT. On a rajouté sur cette figure la réponse photoptique normalisée de l'œil (avec son maximum à 555 nm) ainsi que la courbe $\sigma(\lambda)$ de sensibilité spectrale de la photodiode utilisée.

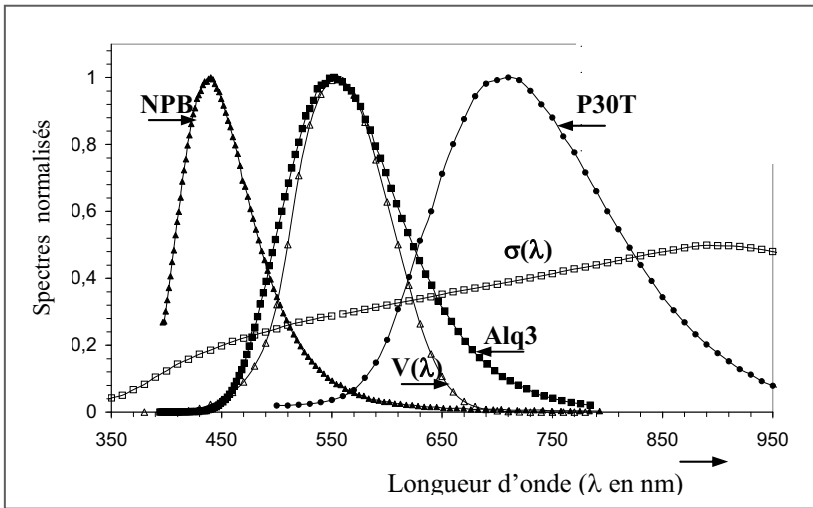


Figure 7.70. Spectres normalisés d'électroluminescence des OLEDs rouge (P30T), verte (Alq3) et bleue (NPB) ; sont reportées aussi la courbe représentant la réponse photooptique de l'œil $V(\lambda)$ et la courbe de sensibilité spectrale de la photodiode $\sigma(\lambda)$.

Pour rendre compte des limites de l'approximation monochromatique usuelle, on peut rapidement évaluer les rapports suivants qui permettent de comparer les grandeurs photométriques de luminances et de rendements mesurées dans l'approximation quasi monochromatique et dans le cas réel d'émission polychromatique (cas des OLEDs réelles) :

$$R_e = R_{L_e} = \frac{L_e(\text{polychro.})}{L_e(\text{monochro.})} = R_{\eta_e} = \frac{\eta_e(\text{polychro.})}{\eta_e(\text{monochro.})} = \frac{\sigma_{av}}{\sigma(\lambda_d)}$$

$$R_v = R_{L_v} = \frac{L_v(\text{polychro.})}{L_v(\text{monochro.})} = R_{\eta_v} = \frac{\eta_v(\text{polychro.})}{\eta_v(\text{monochro.})} = \frac{A}{B} = \frac{V_{av}}{V(\lambda_d)} \frac{\sigma(\lambda_d)}{\sigma_{av}}$$

	$R_{L_e} = R_{\eta_e}$	$R_{L_v} = R_{\eta_v}$
OLED rouge (P30T)	0,97	39
OLED verte (Alq3)	0,93	0,63
OLED bleue (α NPB)	0,94	5

Tableau 7.3. Rapports permettant de comparer les valeurs des luminances et des rendements énergétiques (indice e) et visuels (indice v) déterminés dans l'approximation quasi monochromatique et dans le cas réel polychromatique.

On constate ainsi que $R_{L_e} = R_{\eta_e} \approx 1$ alors que $R_{L_v} = R_{\eta_v} \neq 1$. Pour les grandeurs énergétiques, les rapports restent voisins de un, ce qui indique que les calculs peuvent être conduits dans l'approximation quasi monochromatique sans introduire d'erreur importante ; inversement, pour les grandeurs visuelles, les rapports sont très différents de

un : cela indique la nécessité d’avoir recours pour ces grandeurs lumineuses (luminance, rendement) aux déterminations en configuration polychromatique, sous peine de sous-estimer :

- fortement (facteur de l’ordre de 5) les structures émettant dans le bleu ;
- très fortement (facteur voisin de 40) les structures émettant dans le rouge ;

ce qui pénaliserait encore plus les performances de ces structures par rapport à celles émettant dans le vert (qui elles sont en fait bien surestimées par l’approximation monochromatique).

Remarque : de façon très qualitative, en regardant la figure 7.57, on peut voir que la conclusion précédente vient du fait que d’une part on a $\sigma_{av} \approx \sigma(\lambda)$, alors que l’on a soit $V_{av} < V_{\lambda_{verte}}$, soit $V_{av} \gg V_{\lambda_{rouge}}$ tout comme $V_{av} \gg V_{\lambda_{bleue}}$.

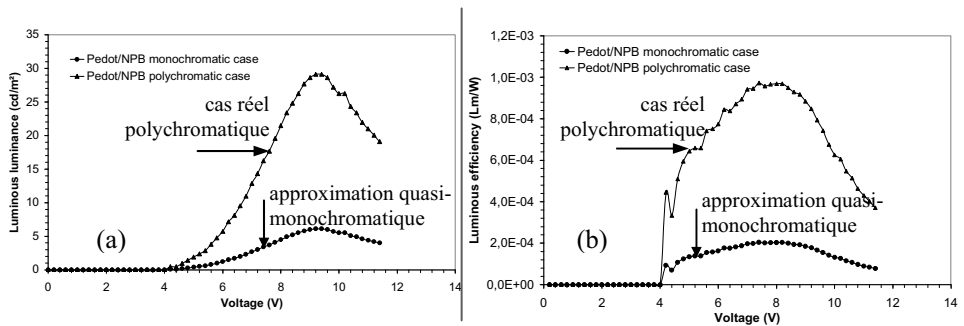


Figure 7.71 (a) Luminance lumineuse et (b) rendement lumineux d’une OLED bleue déterminés dans l’approximation quasi monochromatique et dans le cas réel polychromatique.

De façon plus précise, les courbes de la figure 7.71 représentent dans le cas de la diode bleue les courbes de luminances visuelles et de rendements lumineux évalués dans l’approximation quasi monochromatique et dans le cas réel polychromatique : on voit combien des déterminations uniquement basées sur l’approximation quasi monochromatique seraient pénalisantes pour les diodes bleues, elles qui ont déjà tendance à avoir des performances inférieures à celles émettant dans le vert (et même le rouge).

6. Caractérisation optoélectronique des cellules solaires : se reporter au chapitre 10, notamment les §3.5 et 3.6.

Chapitre 8

Transistors organiques et mesures de la mobilité

1. Introduction : historique et intérêt des OTFTs

1.1. Bref historique

L'effet transistor dans les organiques (milieux π -conjugués) a été notamment mis en évidence dans les années 1980 par Francis Garnier ([gar 87] et [gar 95]) et son équipe (cf. l'introduction p. xvi). Il a été aussi largement étudié dans différents laboratoires (notamment l'équipe de R.H. Friend au Cavendish Lab dans les années 1990 [bur 91]). Cependant, ce n'est qu'au début des années 2000 qu'une production scientifique importante a eu lieu avec une forte croissance : 80 publications significatives dans le domaine en 1999, 304 en 2003, puis 393 en 2004 selon les chiffres cités par H. Sirringhaus [sir 05]. Jusqu'au début des années 2000, ce sont quasi-exclusivement des transistors organiques en couches minces (OTFT pour *Organic Thin Film Transistor*) à canal de type p qui ont pu être étudiés ; le problème des transistors à canal de type n est leur très grande réactivité, vis-à-vis de l'oxygène notamment, et des solutions ont pu être trouvées récemment (autour de l'année 2007), notamment avec l'usage de molécules perfluorées à la fois conductrices d'électrons et stables à l'air. Comme nous le verrons, de nombreux matériaux initialement considérés de type p uniquement se sont en fait révélés ambipolaires avec l'usage de diélectriques de grille appropriés : cas par exemple du pentacène, avec une mobilité d'électron de $0,005 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ et une mobilité de trou de $0,4 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [sin 05]. Cependant, hormis l'espoir initial de développer des transistors organiques électroluminescents (OLET) : [hep 03], [wan 06] et [muc 06], la possibilité de développer une technologie complémentaire avec ce type de matériau était vaine (puisque un transistor ambipolaire est passant pour les deux polarisations de grille). Avec l'arrivée de vrais matériaux organiques de type n, la possibilité de développer une électronique organique complémentaire est devenue réelle, avec de nombreuses applications comme par exemple les étiquettes RFID (*Radio Frequency Identification*) pour identification, sécurité, passeport, détection de contrefaçon... c'est-à-dire un large marché qui pourrait exploiter les qualités de souplesse de l'électronique organique.

1.2. Intérêt des transistors organiques

Outre l'intérêt récent de l'électronique complémentaire, l'intérêt des transistors organiques provient du fait que leurs performances se rapprochent de celles du transistor en silicium amorphe, pour lequel les mobilités sous effet de champ sont de l'ordre de $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ avec des rapports $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} \approx 10^6$ à 10^8 (rapport des courants de drain mesurés avec et sans tension de grille). Actuellement, des mobilités aussi élevées que $5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ peuvent être atteintes avec des petites molécules ; avec des polymères étalés par voie humide les mobilités restent en général inférieures à $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$.

Par ailleurs, on reconnaît aux transistors organiques l'avantage classique de l'électronique/optoélectronique organique :

- procédés basses températures ou à température ambiante (même s'il faut modérer cet avantage car les petites molécules sont déposées en général par évaporation sous vide à des températures souvent supérieures à 100 °C, ce qui est cependant bien inférieur aux procédés pour le silicium) ;
- procédés grandes surfaces, sur supports souples, et bas coûts (même si certains commencent à contester ce dernier avantage) ;
- procédés de fabrication directs possibles : sérigraphie, par jet d'encre, procédés d'imprimerie (« *roll to roll* »)...

Finalement, les premières applications visées concernent le papier électronique (« *e-paper* ») et les écrans souples de type OLEDs avec dans les deux cas les pixels commandés par des OTFTs, et les étiquettes d'identification radiofréquences (« *RFID tag* ») qui demandent cependant des mobilités supérieures à 1 cm²/V.s pour obtenir des circuits logiques acceptables.

En ce qui concerne cet ouvrage et ce chapitre, nous nous limiterons à présenter le fonctionnement de base des transistors organiques : OTFTs, ainsi qu'à montrer que des phototransistors/photocoupleurs peuvent être facilement envisagés en couplant les technologies OTFTs et OLEDs. Nous profiterons de la configuration OTFT pour montrer que des mesures de mobilités μ peuvent être facilement extraites des caractéristiques des transistors (avec l'inconvénient de la détermination de μ sous polarisation du matériau) ; nous en profiterons alors pour présenter les différentes techniques développées pour déterminer ces mobilités, et un tableau récapitulera l'ordre de grandeur des mobilités des principaux semi-conducteurs organiques. Nous en profiterons aussi pour introduire l'intérêt de cette grandeur μ pour étudier/optimiser les autres composants phares de l'électronique organique : OLEDs et OPVs.

2. Fonctionnement physique des transistors organiques

2.1. Structures des différents types de transistors

2.1.1. Rappel : les configurations des transistors MISFETs classiques ; le MISFET à conduction en volume

Ce sont des transistors à effet de champ qui utilisent une structure MOS (métal – oxyde – semi-conducteur) ou MIS (métal – isolant – semi-conducteur) ; ils sont ainsi appelés TEC MOS ou TEC MIS (ce qui donne MOSFET ou MISFET en langage anglo-saxon).

Comme les transistors bipolaires, ces MISFETs possèdent trois électrodes, qui sont dans ce cas-là : la source, le drain et la grille : figure 8.1, où la grille est isolée du semi-conducteur, d'où le nom également de transistor à grille isolée.

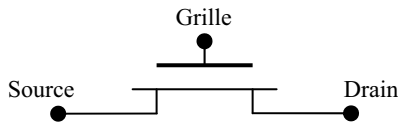


Figure 8.1. Représentation d'un TEC MIS (TEC à grille isolée), ou MISFET.

On les classe en général en deux catégories :

- les MISFETs à conduction en volume (canal obtenu par dopage) ;
- les MISFETs à conduction en surface (canal généré par inversion obtenue par influence électrostatique).

De façon générale, on part d'un substrat isolant (typiquement Si intrinsèque) sur lequel on crée une couche faiblement dopée (N ou P) d'épaisseur de l'ordre de quelques centaines de microns ; sur cette dernière, on génère deux plots (caissons) conducteurs obtenus par un fort dopage local de la couche, fort dopage de type opposé à celui de la couche faiblement dopée. Ensuite on fait croître une couche isolante (typiquement SiO_2), sur laquelle on ouvre (par des techniques de lithographie) deux fenêtres pour prendre des contacts ohmiques (source S et drain D) au niveau des plots obtenus par fort dopage. Enfin, on dépose (généralement par évaporation sous vide) une électrode métallique qui constitue la grille (G).

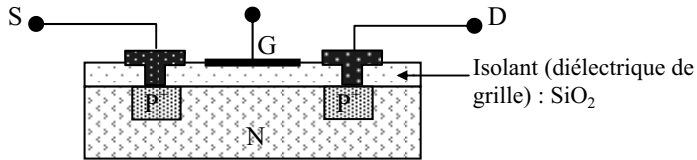


Figure 8.2. Configuration générale d'un MISFET.

La couche isolante de départ peut être supprimée, si bien que le substrat est réduit à la couche semi-conductrice (figure 8.2) dont la face arrière peut être métallisée et reliée à un potentiel origine.

De plus, pour qu'une conduction puisse avoir lieu entre S et D (tous deux de type P^+ sur la figure 1), il faut créer un canal (P dans ce cas de figure) entre S et D ; ce canal, généralement obtenu par inversion en surface (par application d'une tension de grille V_G très négative pour un substrat N), peut aussi être obtenu par dopage.

On remarquera également que la grille ne débite aucun courant, qu'elle soit portée à un potentiel positif ou négatif, puisqu'elle est séparée du canal par une couche isolante (silice en général) : aussi, ce transistor est parfois appelé TEC à porte isolée. De plus, l'impédance d'entrée entre grille et source est très grande ($> 1 \text{ M}\Omega$, et de l'ordre en général de 10^4 à $10^{14} \Omega$) et le courant d'entrée (courant de fuite à travers l'isolant) est négligeable ($\approx 1 \text{ pA}$).

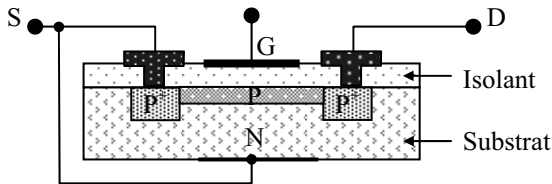


Figure 8.3. Configuration d'un MISFET à conduction en volume.

Dans le cas d'un MISFET à conduction en volume (figure 8.3), on réalise par diffusion ou implantation un mince canal moyennement dopé reliant la source et le drain, avec un dopage de même type que les caissons constituant source et drain (dopage P pour S et D de type P^+).

En règle générale, substrat et source sont reliés entre eux.

De façon résumée (pour plus de détail, voir p.204 et suivantes de [mol2 09]), les caractéristiques $I_D = f(V_{DS})$ liées au fonctionnement de ce MISFET à conduction en volume (figure 8.4) comprennent alors deux parties :

- l'une correspond à un régime résistif obtenu au début de la croissance de $|V_{DS}|$ qui produit tout d'abord une croissance sensiblement linéaire du courant I_D en accord avec la loi d'Ohm ;
- l'autre correspond ensuite au rétrécissement du canal sous l'effet de la croissance de $|V_{DS}|$ qui produit une diminution du courant par rapport au comportement linéaire (ohmique) ; finalement le régime de pincement est atteint pour une tension de saturation $(V_{DS})_{sat}$ telle que pour $|V_{DS}| > |(V_{DS})_{sat}|$ le courant I_D traversant le canal ne peut plus augmenter (régime de saturation).

La double possibilité de fonctionner avec une tension de grille V_G positive ou négative augmente la zone linéaire et donc le domaine de variation possible de la résistance (d'où la facilité d'emploi en tant que résistance variable).

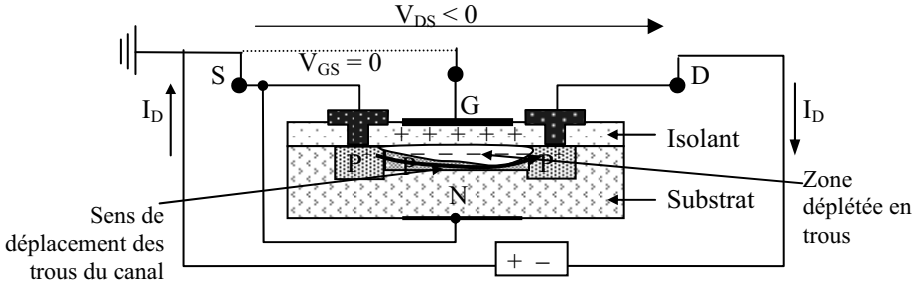


Figure 8.4. MISFET à conduction de volume en fonctionnement avec $V_{DS} < 0$ et $V_{GS} = 0$.

2.1.2. Comparatif des structures MISFET classiques à conduction de surface et des structures OTFT (« Organic Thin Film Transistor »)

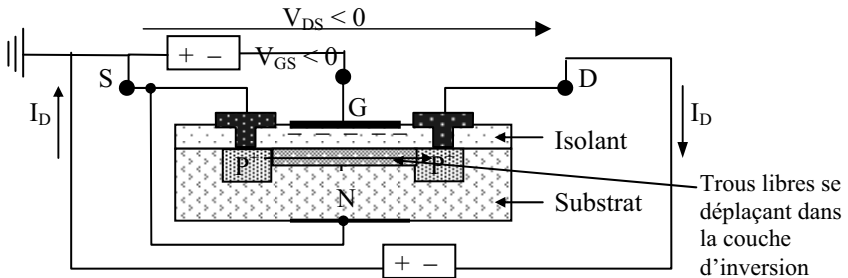


Figure 8.5. MISFET à conduction de surface en fonctionnement avec $V_{DS} < 0$ et $V_{GS} < 0$.

Un transistor MIS classique à conduction en surface correspond à la structure simplifiée de la figure 8.5 : en l'absence de polarisation de grille V_{GS} , la source et le drain fortement dopés (ici P^+) ne sont pas reliés par un canal (dopé P pour un substrat N dans le cas du MISFET à conduction en volume). Le canal P n'apparaît que pour une tension seuil $V_{GS} = (V_{GS})_{seuil}$ « suffisamment » négative, et donc pour $V_{GS} = 0$ et même faiblement négatif il n'apparaît pas de courant I_D entre drain et source ; au-delà de la tension seuil, la conduction (courant I_D) a lieu dans le semi-conducteur au voisinage de son interface avec l'isolant de grille.

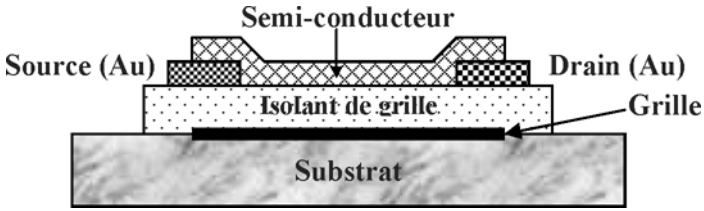


Figure 8.6. Structure d'un TFT (Thin Film Transistor).

Des structures TFT (*Thin Film Transistor*) sont apparues avec le développement de l'électronique des couches de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), et c'est ce type de transistor qui a été largement développé dans les écrans de type cristaux liquides (CL) à matrice active (TFT en a-Si:H commandant les pixels de CL). Ce type de structure a alors été reproduit dans le cas des couches de semi-conducteurs organiques : figure 8.6.

Comme les MISFETs, les TFTs présentent 3 électrodes : grille – source – drain, avec la grille séparée du semi-conducteur par un isolant de grille.

De façon différente des MISFETs, dans les TFTs le semi-conducteur est une couche mince et non pas un matériau massif comme dans le cas du silicium cristallin, si bien que la structure est généralement renversée : la grille d'un TFT est au-dessous de la structure (« *bottom gate* ») alors que dans un MISFET, elle est sur le dessus (« *top gate* ») : figure 8.5. De plus les sources et drain sont de type métallique (or en général) dans les TFT et non en semi-conducteur de type opposé au substrat et dégénéré comme dans les MISFETs.

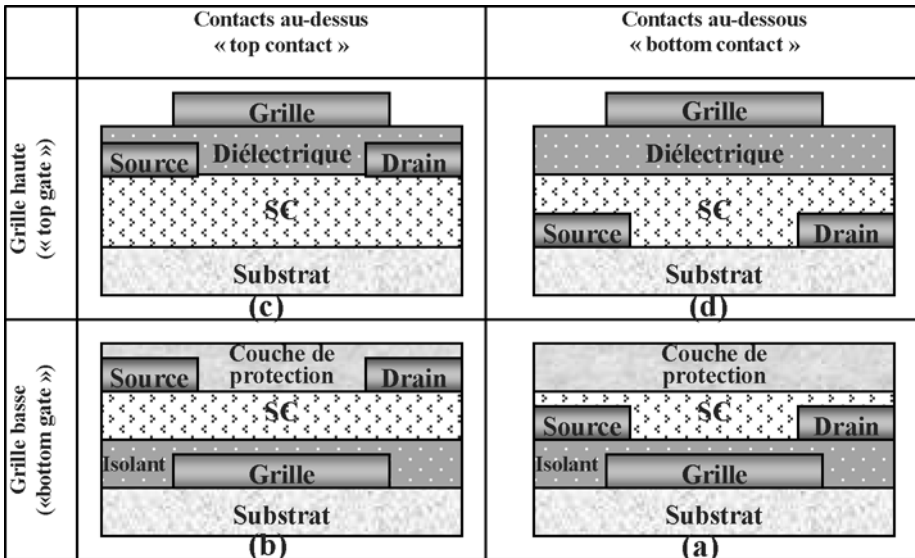


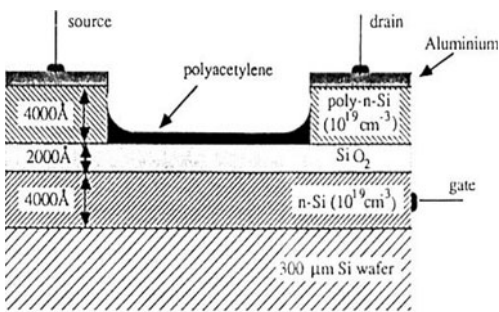
Figure 8.7. Schéma d'un transistor TFT en géométrie (a) « bottom gate » et « bottom contact », (b) « bottom gate » et « top contact », (c) « top gate » et « top contact » et (d) « top gate » et « bottom contact ».

En fait, dans cette géométrie de grille (« *bottom gate* »), deux configurations de contact sont généralement utilisées pour réaliser des OTFTs (TFT organique), qui correspondent soit à la géométrie « *bottom contact* » (figure 8.7-a semblable à la figure 8.6 où la couche organique semi-conductrice est déposée sur les contacts métalliques source et drain), et la géométrie « *top contact* » (figure 8.7-b où les contacts métalliques sont déposés sur le semi-conducteur). Dans les deux cas, le semi-conducteur et l'isolant sont déposés respectivement sur un isolant de grille et sur une électrode métallique ; l'ensemble ainsi constitué forme une capacité MIS (Métal - Isolant - Semi-conducteur).

2.1.3. Évolution des structures des OTFTs

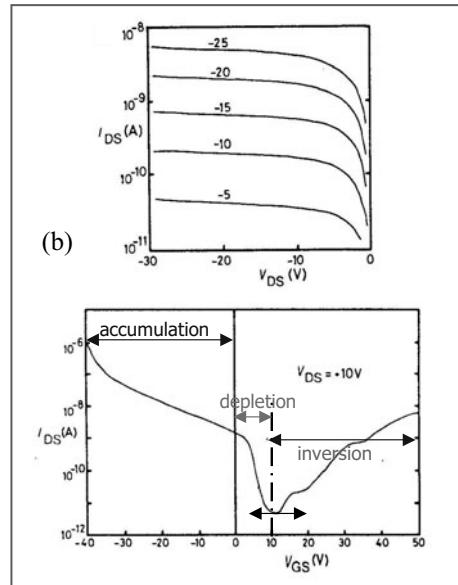
La configuration des électrodes en « *top contact* » permet généralement d'obtenir des gains en courant beaucoup plus élevés. Aussi, il est admis que l'utilisation de cette géométrie d'électrodes dans le fonctionnement des transistors organiques est plus performante qu'une configuration « *bottom contact* » ; l'une des principales raisons avancée est l'obtention d'une grande surface de contact des électrodes avec les lignes de champ qui définissent le canal conducteur (cf. figure 7.31-a et 7.31-b).

Cependant, compte tenu des procédés initiaux de dépôts des semi-conducteurs organiques, et des disponibilités en matériel dans les salles de technologie (blanches) où tout était dédié dans les années 1980 aux technologies silicium, les premières structures testées étaient du type « *bottom contact* » ; c'est en fait celle qui est la plus « respectueuse » du semi-conducteur organique puisque c'est lui qui est déposé en premier, sans risque de détérioration de ce matériau organique par des dépôts ultérieurs relativement violents (dépôts thermiques, ioniques..., susceptibles de générer des défauts). Ainsi, la figure 8.8-a représente la structure (« *bottom gate* » et « *bottom contact* ») du premier transistor ayant conduit en 1987/1988 à des caractéristiques convaincantes (figure 8.8b), et montrant de façon indubitable que le régime de fonctionnement de ce transistor à semi-conducteur organique P (le polyacétyleène) est, comme nous le verrons (§2.4), le régime d'accumulation pour lequel le courant de trous est le plus élevé [bur 88] et [bur 91].



(a)

Figure 8.8. (a) Structure du premier « vrai » transistor à semi-conducteur organique (Cambridge 1987),
(b) ses caractéristiques électriques.



De façon plus récente, des procédés de dépôt des organiques en grande surface (par jet d'encre, par sérigraphie) ont été développés ; également appliqués au dépôt de la grille qui peut, elle aussi, être en matériau organique (oligomère ou polymère conducteur), ces techniques ont conduit à la réalisation de structures de transistors organiques avec la grille déposée sur le dessus (« *top gate* ») : figure 8.7-c et 8.7-d ; l'avantage de telles structures est de ne pas nécessiter obligatoirement une couche de protection/passivation du semi-conducteur qui est alors protégé par le diélectrique et la grille. Ces structures restent cependant bien moins courantes que les structures « *bottom gate* » actuellement les plus utilisées.

2.2. Les MISFETs à conduction en surface : fonctionnement qualitatif

2.2.1. Fonctionnement physique

Dans un MISFET classique (MISFET à conduction en surface : figure 8.5), lorsque :

a) $V_{GS} = 0$, la structure source – canal – drain correspond à deux jonctions PN montées tête-bêche : le seul courant qui pourrait passer entre drain et source serait un courant de fuite inverse que l'on peut négliger.

b) $V_{GS} < (V_{GS})_{seuil}$ négative, les charges négatives qui s'accumulent sur la grille :

- refoulent les électrons majoritaires du substrat N (peu dopé) au voisinage de sa surface et juste en regard de G ;
- attirent dans cette zone une partie des trous minoritaires du substrat et de la source (fortement P).

Il en résulte à la surface du substrat N une mince couche où ce sont les trous qui sont en plus grand nombre que les électrons : la couche en surface initialement N est devenue P, d'où le nom de couche d'inversion qui constitue le canal. Si on applique alors une tension $V_{DS} < 0$, les trous se déplacent dans le canal de la source vers le drain pour donner le courant I_D qui peut alors être modulé par la tension de grille V_{GS} .

En fait, ce n'est que pour une tension V_{GS} supérieure à une tension seuil V_T que se produit l'enrichissement en trous, et que le courant source drain circule, d'où le nom de régime d'enrichissement (en minoritaires) ou régime d'inversion.

c) $V_{GS} > 0$, la couche d'inversion ne se forme pas et le substrat reste de type N ; avec $V_{DS} < 0$, le drain de type P est à un potentiel négatif par rapport au substrat N, et la jonction PN correspondante est bloquée empêchant tout courant I_D .

Remarque

Contrairement au MISFET à conduction de volume, le MISFET à conduction de surface (figure 8.5) ne fonctionne qu'en régime d'enrichissement, d'où son nom de transistor MISFET à enrichissement (en minoritaires).

2.2.2. Forme qualitative des caractéristiques

Pour $V_S = 0$ et $V_D = 0$ soit $V_{DS} = V_D - V_S = 0$, et $V_{GS} \ll 0$, la zone d'inversion a une épaisseur constante entre S et D (figure 8.5), et elle est isolée de la zone N par une zone désertée (appauvrie en électrons) d'épaisseur constante : figure 8.9-a.

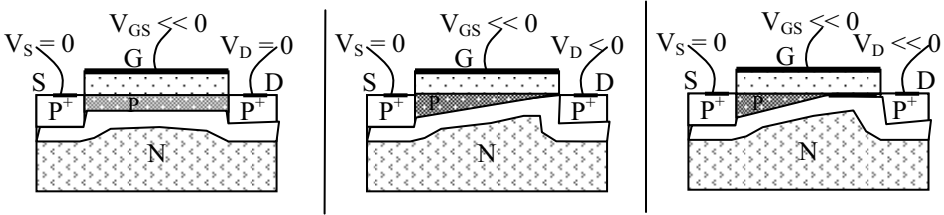


Figure 8.9. La source étant à la masse et $V_{GS} \ll 0$, forme du canal pour (a) $V_{DS} = 0$, (b) $V_{DS} < 0$ (pincement) et (c) $V_{DS} \ll 0$ (saturation).

La valeur de V_{GS} pour laquelle apparaît la zone d'inversion est appelée tension seuil V_T . Si pour la même valeur $V_{GSj} \ll 0$ (et donc $|V_{GSj}| > |V_T|$), on fait maintenant varier V_{DS} en abaissant V_D (figure 8.10) :

- pour $V_{DS} < 0$, soit $V_D < 0$ et petit en module, les trous vont circuler de S vers D à travers le canal conducteur ; le canal se comporte comme une résistance et le courant de drain I_D est proportionnel à V_D : c'est la région linéaire de la caractéristique associée à une résistance constante du canal (zone a de la figure 8.10) ; pour $V_D < 0$ qui continue de décroître (soit $|V_d|$ qui augmente), il y a diminution de la ddp entre la grille et le substrat N au voisinage du drain : le champ électrique y est moins intense (au voisinage du drain) et la zone d'inversion plus étroite ;
- en continuant d'abaïsser V_D (croissance de $|V_D|$), on finit par atteindre une valeur suffisante de $V_D = (V_D)_{sat}$ pour laquelle la largeur de la zone d'inversion au voisinage du drain s'annule (donc en $y \approx L$ si L est la longueur du canal) si bien qu'on obtient le pincement pour lequel le courant I_D prend la valeur $(I_D)_{sat}$ (figure 8.9-b et coordonnées du pincement sur la caractéristique de la figure 8.10) ;
- pour $V_{DS} \ll 0$, soit $V_D \ll 0$, le point de pincement se déplace de D vers S lorsque $|V_D|$ continue à augmenter : le courant de trous s'écoule en surface avec une densité très forte dans la zone d'inversion très mince en surface (figure 8.9-c) : zone c de saturation de la figure 8.10.

On obtient ainsi les caractéristiques décrites à la figure 8.10, avec apparition du courant de saturation $(I_D)_{sat}$.

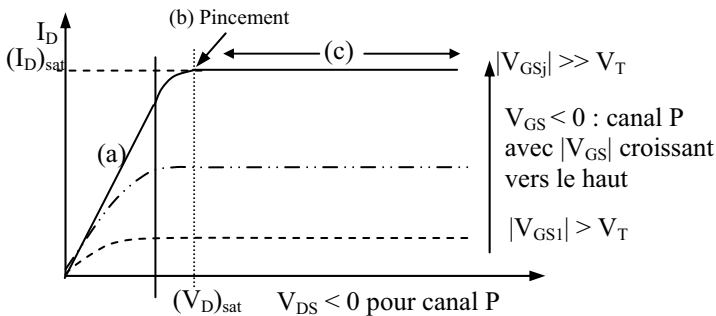


Figure 8.10. Caractéristiques d'un MOS à enrichissement (inversion) avec indication pour une tension de grille donnée V_{GSj} de la zone linéaire (a), du point de pincement (b) pour lequel apparaissent la tension de saturation $(V_D)_{sat}$ et le courant de saturation $(I_D)_{sat}$, et de la zone de saturation (c).

2.3. Caractéristiques théoriques des transistors MIS à inversion (canal P)

2.3.1. Expression du courant de conduction dans le canal

Considérons un MISFET à inversion à canal P, et supposons que la mobilité des trous μ_p est constante dans tout le canal, et que le substrat N est dopé de façon uniforme. L'isolant de grille (typiquement SiO_2) est supposé être un isolant parfait, mais on suppose qu'il contient à sa surface des ions Si^+ qui n'ont pas été neutralisés par les ions O^- : notons alors Q_{SS} les charges fixes positives ainsi considérées ($SS \equiv \ll \text{Surface States} \gg$).

Dans le régime de forte inversion pour lequel la structure de bande est représentée à la figure 8.11, la tension de grille très négative génère (par surface S unité) une quantité Q_p de charges P (trous) dans la fine couche d'inversion, et une quantité Q_{DM} de charges (donneurs ionisés) dans la zone déplétée dont la largeur x est maximum ($= x_{dM}$) et ne varie plus à partir de l'apparition du régime de forte inversion. L'équation de neutralité de la totalité des charges (par unité de surface) portées par les armatures du condensateur MIS constituant la structure permet alors d'écrire :

$$Q_G + Q_{SS} + Q_{DM} + Q_p = 0 \tag{1}$$

où dans cette relation on a donc $Q_{DM} = \text{constante}$ pour $x = x_{dM}$, et où Q_{SS} est physiquement constante aussi.

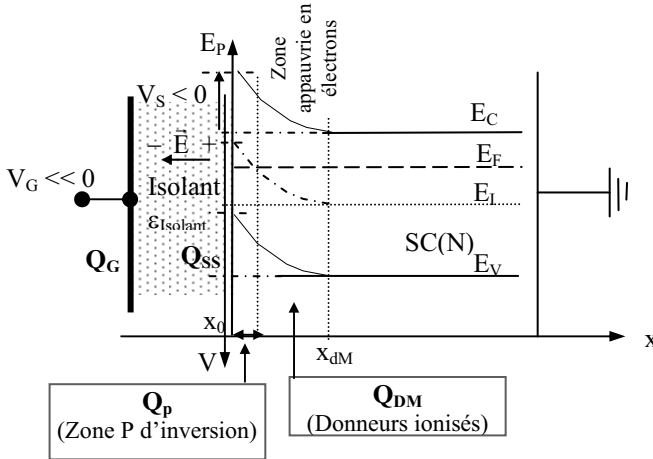


Figure 8.11. Schéma de répartition des charges selon Ox en régime de forte inversion.

Remarque 1 : afin de ne pas surcharger la figure 8.11 et de ne pas « traîner » des termes supplémentaires dans les calculs, on n'a pas introduit la tension $\phi_{MS} = (W_M - W_{SC})/q$ qui produit en l'absence de Q_{SS} un système de bandes plates dans une structure MOS où le travail de sortie du métal W_M est bien différent de celui du semi-conducteur W_{SC} . Ainsi :

• si $\phi_{MS} \approx 0$ (ce que nous avons supposé : $W_M \approx W_{SC}$), la tension de bande plate V_{FB0} en présence

d'une charge parasite Q_{SS} dans l'isolant est $V_{FB0} = -\frac{Q_{SS}}{C_0}$ (avec $C_0 = \epsilon_{\text{isolant}}/x_0$) ;

• si $\phi_{MS} \neq 0$, la tension de bande plate devient : $V_{FB} = \phi_{MS} + V_{FB0} = \phi_{MS} - \frac{Q_{SS}}{C_0}$.

Dans la structure MIS en état de pincement (figures 8.9-b et 8.12), on suppose que l'épaisseur du canal entre S et D varie lentement de façon sensiblement linéaire, et que le champ transverse E_x dans le canal est beaucoup plus grand que le champ longitudinal E_y .

Appelons $j_c(x,y)$ la densité du courant de conduction dans le canal (figure 8.12) ; si E_y désigne le champ électrique selon Oy associé à la ddp le long du canal, on a $j_c(x,y) = \sigma(x,y) E_y$, où la conductivité $\sigma(x,y)$ est de la forme $\sigma(x,y) = q p \mu_p$ (puisque ici le courant est un courant de trous) ; en admettant que la densité de trous varie simplement avec la profondeur dans la couche d'inversion, on peut écrire $p = p(x)$.

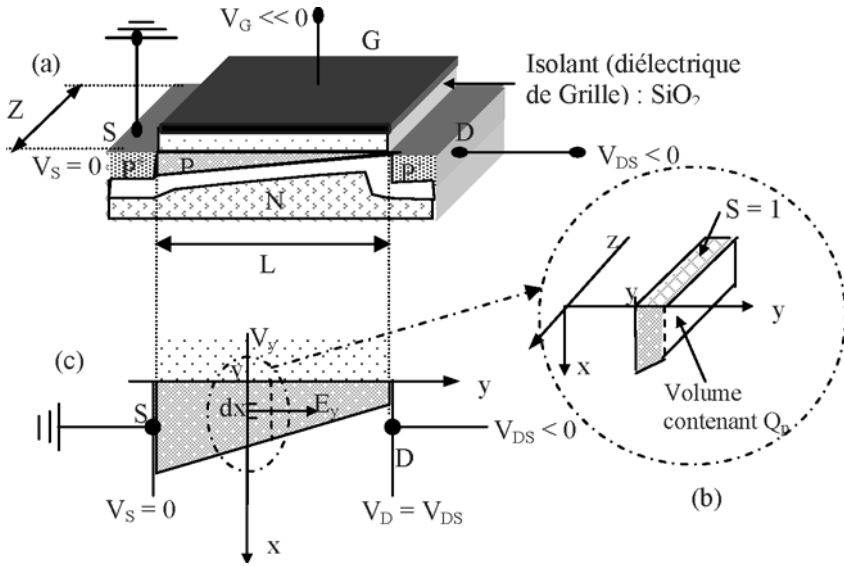


Figure 8.12. (a) et (b) Schémas 3D et (c) coupe d'un MISFET à inversion avec ses potentiels.

En désignant par Z la largeur du canal de longueur maximum L , le courant de conduction peut être mis sous la forme :

$$\begin{aligned}
 I_c &= \iint j_c(x,y) dx dz = Z \int j_c(x,y) dx \\
 &= q\mu_p Z E_y \int_0^x p(x) dx = -q\mu_p Z \frac{dV(y)}{dy} \int_0^x p(x) dx \quad (2)
 \end{aligned}$$

Avec $V(y)$ désignant le potentiel dans une tranche d'abscisse y du canal, et en appelant C_0 la capacité du condensateur par unité de surface de la grille :

$C_0 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \text{isolant}}{x_0} = \frac{\epsilon_{\text{isolant}}}{x_0}$, on peut écrire relativement à une surface S de condensateur élémentaire ($S = 1$ dans le plan Oyz) et située en y (figure 12) :

$$Q_G(y) = [V_G - V(y)] C_0 \quad (3)$$

La combinaison de l'équation de neutralité (1) avec (3) permet d'écrire :

$$Q_p = [-(V_G - V(y))] C_0 - (Q_{SS} + Q_{DM}) \quad (4)$$

Par ailleurs, la quantité de charge par unité de surface (dans le plan Oyz) et portée par la tranche d'inversion de largeur x est de la forme :

$$Q_p = q \int_{y=0}^{y=1} \int_{z=0}^{z=1} \int_0^x p(x) dx dz dy = q \int_0^x p(x) dx . \quad (5)$$

L'expression (2) précédente du courant de conduction peut ainsi s'exprimer à l'aide de (5) puis de (4) sous la forme :

$$I_c \stackrel{(5)}{=} -\mu_p Z \frac{dV(y)}{dy} Q_p \stackrel{(4)}{=} \mu_p Z \frac{dV(y)}{dy} \left\{ [(V_G - V(y))] C_0 + (Q_{SS} + Q_{DM}) \right\}$$

L'intégration de l'expression précédente sur toute la longueur L du canal conduit à :

$$I_c L = \mu_p Z C_0 \left[V_G V_D - \frac{V_D^2}{2} + \frac{(Q_{SS} + Q_{DM})}{C_0} V_D \right]. \quad (6)$$

Par ailleurs, la tension seuil V_T (§2.2.2) est la tension nécessaire à l'apparition dans le canal des charges d'inversion : pour cela il faut que cette tension neutralise juste les charges fixes $(Q_{SS} + Q_{DM})$ situées au voisinage de l'interface isolant-silicium (au-delà, les charges d'inversion Q_p sont produites en nombre dans le canal). Selon (1) où alors $Q_p = 0$, on doit donc avoir $(Q_G)_{V_G=V_T} + Q_{SS} + Q_{DM} = 0$, d'où avec $(Q_G)_{V_G=V_T} = C_0 V_T$:

$$V_T = -\frac{(Q_{SS} + Q_{DM})}{C_0} < 0. \quad (7)$$

Remarque 2 : en tenant compte de la remarque 1, cette tension seuil peut s'exprimer en fonction de la tension de bande plate sous la forme :

- $V_T = -(Q_{SS} + Q_{DM})/C_0 = V_{FB0} - Q_{DM}/C_0$, si $\phi_{MS} \approx 0$;
- $V_T = V_{FB} - Q_{DM}/C_0 = \phi_{MS} + V_{FB0} - Q_{DM}/C_0 = \phi_{MS} - (Q_{SS} + Q_{DM})/C_0$ si $\phi_{MS} \neq 0$.

L'expression (6) donne alors en y introduisant (7) :

$$I_c = \mu_p \frac{Z}{L} C_0 \left[(V_G - V_T) V_D - \frac{V_D^2}{2} \right]. \quad (8)$$

En posant $\beta = \mu_p \frac{Z}{L} C_0$, le courant de drain I_D uniquement dû au courant de conduction peut alors s'écrire en respectant la convention habituelle de signe $I_D = -I_c$:

$$I_D = -\beta \left[(V_G - V_T) V_D - \frac{V_D^2}{2} \right]. \quad (9)$$

2.3.2. Régime linéaire ($|V_D|$ petit)

Pour $|V_D| \ll |V_G - V_T|$ ($|V_D|$ petit), on a $V_D^2 \ll (V_G - V_T) V_D$, et l'expression (9) du courant de drain se simplifie sous la forme linéaire par rapport à la variable V_D :

$$I_D \approx -\beta (V_G - V_T) V_D = -\mu_p \frac{Z}{L} C_0 (V_G - V_T) V_D. \quad (10)$$

La tension seuil V_T peut être obtenue à l'aide de la courbe $I_D = f(V_G)$ tracée pour une valeur donnée (et faible) de V_D ; l'extrapolation de cette droite (d'équation 10) sur l'axe V_G donne V_T .

Dans la région linéaire de l'équation 10, la conductance de canal g_D et la transconductance g_m sont définies par :

$$g_D = \left[\left[\frac{\partial I_D}{\partial V_D} \right]_{V_G = \text{const}} \right] \approx \mu_p \frac{Z}{L} C_0 |(V_G - V_T)| \quad (11)$$

et

$$g_m = \left[\left[\frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right]_{V_D = \text{const}} \right] \approx \mu_p \frac{Z}{L} C_0 |V_D|. \quad (12)$$

Conséquence : détermination de la mobilité des porteurs par utilisation des caractéristiques d'un MISFET dans le régime linéaire

La relation (11) montre que la pente de la courbe $I_D = f(V_D)$ dans le régime linéaire est directement proportionnelle à la mobilité μ des porteurs, que l'on peut ainsi déterminer par cette méthode.

2.3.3. Régime de saturation (V_D /relativement grand)

Quand la tension de drain est augmentée jusqu'à une valeur telle que la charge Q_p (quantité de trous par unité de surface) dans la zone d'inversion soit nulle en $y = L$, soit $Q_p(L) = 0$, le canal présente un pincement en ce point ($y = L$), et le nombre de trous dans le drain est considérablement diminué ; la tension de drain et le courant de drain correspondants sont respectivement appelés tension de saturation V_{Dsat} et courant de saturation I_{Dsat} ; pour $V_D > V_{Dsat}$, on est dans la région de saturation.

La condition $Q_p(L) = 0$ simplifie alors la relation (1) $Q_G + Q_{SS} + Q_{DM} + Q_p = 0$, qui écrite en $y = L$ donne : $[Q_G + Q_{SS} + Q_{DM} + Q_p]_{y=L} = [Q_G + Q_{SS} + Q_{DM}]_{y=L} = 0$, ce qui permet d'écrire :

$$[Q_G]_{y=L} = - [Q_{SS} + Q_{DM}]_{y=L}.$$

La tension dans le canal est relativement grande en $y \approx L$ puisqu'on y est proche du drain porté à la tension $[V_D(y = L)] = V_{Dsat}$ pour laquelle on a $Q_p(L) = 0$ (régime de saturation avec V_{Dsat} relativement élevé) ; ainsi, la ddp entre la grille et le point de pincement est de la forme $V_G - [V_D(y = L)] = V_G - V_{Dsat}$, et elle est telle que :

$$\begin{aligned} [Q_G]_{y=L} &= C_0 [V_G - V_{Dsat}] \\ &= - [Q_{SS} + Q_{DM}]_{y=L}. \end{aligned}$$

Il en résulte que : $[V_G - V_{Dsat}]C_0 = - [Q_{SS} + Q_{DM}]_{y=L}$, dont on déduit que :

$$[V_G - V_{Dsat}] = - \frac{[Q_{SS} + Q_{DM}]_{y=L} \quad (7)}{C_0} = V_T,$$

d'où :

$$V_{Dsat} = V_G - V_T. \quad (13)$$

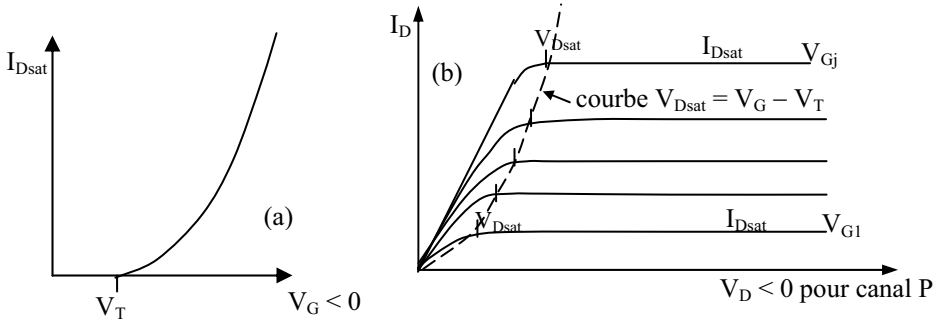


Figure 8.13. (a) Représentation de $I_{Dsat} = f(V_G)$ et extrapolation de V_T , et (b) courbe $V_{Dsat} = V_G - V_T$ tracée avec le réseau de caractéristiques $I_D = f(V_D)$.

La courbe représentant V_{Dsat} ($= V_G - V_T$, tension pour laquelle le courant de saturation commence à être obtenu) est tracée sur la figure 8.13-b. En reportant cette relation (13) dans (9) écrite pour le régime de saturation, on obtient alors :

$$I_{Dsat} = -\frac{\beta}{2}(V_G - V_T)^2 = -\mu_p \frac{Z}{2L} C_0 (V_G - V_T)^2. \quad (14)$$

Dans la région de saturation et pour $V_G > V_T$, le courant I_D ne dépend plus de V_D (contrairement au régime linéaire). La représentation de $I_{Dsat} = f(V_G)$ est une parabole (figure 8.13a) dont l’extrapolation (à $I_{Dsat} = 0$) permet de déterminer la tension seuil V_T .

Dans ce régime de saturation, la conductance de canal $g_D = \left[\frac{\partial I_{Dsat}}{\partial V_D} \right]_{V_G = \text{const}}$ est nulle .

Pour sa part, la transconductance y est donnée par :

$$g_m = \left[\frac{\partial I_{Dsat}}{\partial V_G} \right]_{V_D = \text{const}} = \beta |V_G - V_T| = \mu_p \frac{Z}{L} \frac{\epsilon_{\text{Isolant}}}{x_0} |V_G - V_T|. \quad (15)$$

Par ailleurs, d’après (14) on a aussi : $(-I_{Dsat})^{1/2} = \frac{\beta^{1/2}}{\sqrt{2}}(V_G - V_T)$ (16)

d’où en posant :

$$\delta = \frac{\partial (-I_{Dsat})^{1/2}}{\partial V_G} \text{ (pente de la droite représentant } (-I_{Dsat})^{1/2} \text{ en fonction de } V_G) :$$

$$\delta = \frac{\beta^{1/2}}{\sqrt{2}}, \text{ soit } \beta = 2\delta^2 ; \quad (17)$$

on en déduit :

$$\mu_p = 2 \frac{L}{Z} \frac{1}{C_0^2} \delta^2. \quad (18)$$

2.4. Les différences entre transistor organique OTFT et MISFET

La source et le drain étant métalliques dans un OTFT, il n'y a plus de jonctions PN à la source et au drain. Par contre, les contacts métalliques injectent (source) ou extraient (drain) facilement les charges du canal ; il en résulte que l'accroissement du courant peut alors se produire très facilement dans le régime d'accumulation (OTFT) et non plus dans le seul régime d'inversion (MISFET) : quand une tension de grille appropriée (négative pour un semi-conducteur de type P, ou positive pour un semi-conducteur de type N) est appliquée au TFT, une couche d'accumulation (de majoritaires) peut être obtenue à l'interface semi-conducteur - isolant ; il en résulte la génération d'un canal conducteur dont la conductivité peut être ajustée à partir de la valeur de la tension de grille.

Inversement, si une tension de grille négative est appliquée à un TFT dont le semi-conducteur est de type N (ou si une tension de grille positive est appliquée à un TFT dont le semi-conducteur est de type N), seule une couche de déplétion apparaît à l'interface semi-conducteur - isolant, ce qui génère un canal hautement résistif associé à l'état « off » du TFT (la source étant métallique dans un OTFT contrairement au MISFET, elle ne peut pas contribuer à fournir des porteurs minoritaires pour créer la couche d'inversion).

Une conséquence importante du fonctionnement en régime d'accumulation de l'OTFT est que le canal transporte des électrons (canal N) si le semi-conducteur est de type N, et transporte des trous (canal P) si le semi-conducteur est de type P.

Finalement, dans le cas d'un semi-conducteur de type P, pour que le transistor fonctionne en accumulation (mode principal de fonctionnement pour les transistors organiques), il faut appliquer une tension de grille négative par rapport à la source ($V_{GS} \equiv V_G$ par notation). Ainsi, on obtient une accumulation de charges positives (majoritaires) à l'interface entre l'isolant de grille et le semi-conducteur organique pour former un canal conducteur entre les électrodes de drain et de source. De plus, pour qu'un courant circule dans le canal, il faut appliquer une tension modérée entre le drain et la source ($V_{DS} \equiv V_D$ par notation) dans le cas d'un fonctionnement en régime linéaire (le courant de drain augmente proportionnellement avec la tension V_D). En revanche, lorsque le potentiel V_D devient beaucoup plus grand que la tension de seuil (V_T), le courant de drain devient indépendant de V_D ; cela correspond au fonctionnement du transistor en régime de saturation.

On pourra aussi remarquer que le fonctionnement en régime d'accumulation implique la suppression de la zone de déplétion qui a l'avantage d'isoler le composant du substrat dans la configuration MISFET (figure 8.9). En fait, compte tenu de la structure renversée d'un TFT, c'est le diélectrique de grille qui isole la zone active du canal par rapport au substrat (figure 8.6).

2.5. Paramètres électriques

2.5.1. Utilisation des caractéristiques $I(V)$ des OTFTs ; comparaison de la mobilité mesurée dans le régime linéaire et dans le régime de saturation

La forme des caractéristiques des OTFTs (figure 8.14) est semblable à celle obtenue avec un MISFET, avec les deux régimes linéaire et saturé bien distincts ; il en résulte que notamment les expressions (10) et (16) continuent à être utilisées pour rendre

compte des valeurs des courants dans les deux régimes. Comme dans le régime de saturation, on a (relation 16) : $(-I_{Dsat})^{1/2} = \frac{\beta^{1/2}}{\sqrt{2}}(V_G - V_T)$, la pente δ de la droite représentant $(-I_{Dsat})^{1/2}$ en fonction de V_G permet de déterminer la mobilité dans le régime de saturation : $\mu_p = 2 \frac{L}{Z} \frac{1}{C_0^2} \delta^2$ (relation 18) ; l'extrapolation à $(I_{Dsat})^{1/2} = 0$ permet de déterminer la tension seuil V_T : $(V_G = V_T)_{I_{Dsat}=0}$.

Par ailleurs, la représentation $\log(-I_D) = f(V_G)$, permet d'introduire un autre paramètre qui est la pente sous le seuil (S) ; il correspond à la variation du potentiel de grille nécessaire à l'augmentation du courant de drain d'une décade. On l'exprime en volts par décade (V/dec.) ; il est donné dans le cas des OTFTs par :

$$S = \left[\frac{d \log(-I_D)}{dV_G} \right]^{-1} \tag{19}$$

Ce paramètre reflète la qualité de l'interface diélectrique/semi-conducteur organique ; une densité de pièges importante à l'interface impliquerait une valeur élevée de S : en effet, si S^{-1} est petit (faible pente de la représentation $\log(-I_D) = f(V_G)$), soit S grand, on a une faible réponse qui peut être due à de nombreux piègeages de charges à l'interface.

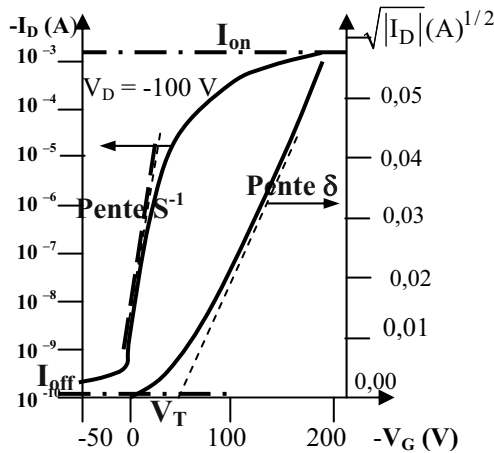


Figure 8.14. Tracé (à gauche) en échelle semi-logarithmique de $-I_D$ en fonction de $-V_G$ et (à droite) tracé de $\sqrt{|I_D|}$ en fonction de V_G pour un OTFT à semi-conducteur pentacène en configuration « top contact ».

L'exemple de la figure 8.14 concerne un OTFT dont le semi-conducteur organique est du pentacène, en configuration « bottom gate » et « top contact » [dim 02] ; c'est un matériau reconnu comme essentiellement de type p (avec une mobilité des trous environ 100 fois supérieure à celle des électrons : [sin 05]), qui conduit par évaporation sous vide

à des films polycristallins dont la taille des grains augmente lorsque les films sont d'épaisseur de plus en plus grande (typiquement de 20 à 100 nm). La longueur L du canal est de 15 μm et sa largeur $Z = 500 \mu\text{m}$. L'isolant de grille est du SiO_2 (d'épaisseur 500 nm), la grille est en silicium fortement dopé N, et la source et le drain sont en or. La mobilité mesurée par effet de champ en régime de saturation est de 1,23 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ à $V_G = -200 \text{ V}$ et la tension seuil est $V_T \approx -50 \text{ V}$. Le rapport $\text{Ion/Ioff} \approx 1,8 \cdot 10^7$ pour V_G variant entre -200 V et $+50 \text{ V}$ (le rapport Ion/Ioff représente en général le rapport des courants de drain mesurés dans le régime d'accumulation et dans le régime de déplétion ; ce facteur est aussi appelé parfois courant de modulation).

Les mêmes auteurs présentent dans la même publication [dim 02] les résultats qu'ils ont obtenus avec un autre OTFT avec le pentacène mais avec comme diélectrique de grille une couche de 500 nm de SiO_2 modifiée par une couche auto-asssemblée, et une longueur de canal $L = 15 \mu\text{m}$ et de largeur $Z = 1 \text{ mm}$; les auteurs précisent qu'afin de pouvoir négliger les effets de bord (avec courants de fuite en dehors du canal), il faut que le rapport Z/L soit au moins de 10. La mobilité mesurée dans le régime linéaire pour $V_D = -10 \text{ V}$ est 0,80 $\text{cm}^2/\text{V.s}$, alors que dans le régime de saturation la mobilité est trouvée égale à 1,03 $\text{cm}^2/\text{V.s}$, ce qui est, comme attendu, plus élevé que dans le régime linéaire ; la tension seuil est $V_T = -22 \text{ V}$, et le rapport Ion/Ioff est trouvé supérieur à $2 \cdot 10^6$ pour V_G variant de -100 V à 0 V .

En fait, l'usage des relations (11) et (18) pour déterminer les mobilités suppose que la mobilité ne dépend pas de la tension de polarisation (grille) : comme déjà précisé, cette hypothèse n'est pas acceptable puisque dans les organiques la mobilité dépend de la valeur du champ électrique (§6.4 du chapitre 4) ; en plus, une des autres causes de la différence entre les deux mesures peut provenir de la grande concentration de pièges à l'interface diélectrique de grille – semi-conducteur (avec un transport qui dépend de l'intensité du champ électrique : cf. la fin du chapitre), et aussi aux effets des résistances séries de contact.

2.5.2. Forme de la tension de seuil dans un OTFT

On remarquera qu'en l'absence de tension de grille, un faible courant de drain peut cependant résulter de la conductivité (intrinsèque en l'absence de dopage) modeste des semi-conducteurs organiques et des dimensions géométriques propres à une structure en film du semi-conducteur qui génère un canal de faible épaisseur (si S_c est la section du canal, le terme L/S_c est relativement grand tout comme la résistance du canal).

Pour un semi-conducteur organique de type P et d'épaisseur d_s , ce courant de drain résiduel est associé à une charge par unité de surface de la forme $Q_{sp} = q p_0 d_s$ si on note p_0 la densité résiduelle des trous ; elle induit sur la grille une charge $-Q_{sp}$ associée à une tension $V_{Gs} = (-Q_{sp})/C_0$; finalement, si on veut annuler ce courant de drain (situation correspondant au seuil de démarrage du courant), il faut appliquer à la grille une tension $-V_{Gs} = Q_{sp}/C_0$: cette tension peut être vue comme la tension (de grille) seuil $V_{T0} = Q_{sp}/C_0$ lorsqu'on néglige la différence entre les travaux de sortie du métal de grille et du semi-conducteur. Ainsi, si on ne néglige pas ce dernier terme, dans la tension seuil résultante V_T intervient aussi le terme ϕ_{MS} (cf. la 2^e relation de la remarque 2 du §2.3.1), si bien que l'on peut finalement écrire avec un semi-conducteur P :

$$V_T = \phi_{MS} + \frac{qp_0d_s}{C_0} . \quad (20)$$

Avec un semi-conducteur de type N on obtient de la même manière (avec n_0 densité des charges électroniques résiduelles) :

$$V_T = \phi_{MS} - \frac{qn_0d_s}{C_0} . \quad (20')$$

2.5.3. Le régime de déplétion

Pour un semi-conducteur N fortement dopé (n_0 grand), cette dernière relation (20') montre que la tension seuil peut devenir négative, ce qui signifie alors qu'une zone d'accumulation est déjà formée en l'absence de tension de grille ($V_G = 0$). L'application d'une tension de grille négative refoule alors les électrons en produisant un état de déplétion associé à une décroissance du courant de drain : on peut ainsi considérer que le transistor fonctionne dans cet état de déplétion, qui se rapproche du mode de fonctionnement des JFETs. On peut alors admettre que dans ce régime de déplétion le fonctionnement du transistor dépend des capacités associées au film isolant C_0 et au film semi-conducteur C_s ; avec une épaisseur du film isolant plus grande que celle du film semi-conducteur, et une permittivité diélectrique plus faible de l'isolant, on a $C_0 \ll C_s$; on a alors comme forme de courant dans les régimes linéaire et de saturation (où dans les formules initiales (10) et (16) on remplace C_0 par C_s et où V_T donné par 20' est notée V_p : tension de pincement) :

$$-I_D \approx \mu_p \frac{Z}{L} C_s (V_G - V_p) V_D \quad (21)$$

et

$$-I_{Dsat} = \mu_p \frac{Z}{2L} C_s (V_G - V_p)^2 \quad (22)$$

où $V_p = \phi_{MS} - \frac{qn_0d_s}{C_0}$ est une tension de pincement, c'est-à-dire la tension pour

laquelle la couche de déplétion s'étend à la surface complète du film semi-conducteur. Dans le modèle ainsi simplifié, la tension de pincement est égale à la tension de seuil du régime d'accumulation ; pour un semi-conducteur de type P, on a de même

$$V_p = \phi_{MS} + \frac{qp_0d_s}{C_0} .$$

3. Origine des résistances de contact à l'interface source – SC organique et drain – SC organique ; contact ohmique ou redresseur

Le rôle des résistances de contact au niveau de la source et du drain a longtemps été négligé du fait que ces résistances étaient négligeables devant celle du canal relativement très résistif à cause des mobilités de porteurs peu élevées au début de l'électronique organique. Avec l'amélioration de cette mobilité dans les meilleurs matériaux, les résistances de contact à la source et au drain ne sont plus négligeables à l'heure actuelle, et de nombreux efforts sont faits pour limiter leur valeur.

3.1. *Rappels*

Pour un contact métal – semi-conducteur N (figure 8.15-a) tel que le travail de sortie du métal est supérieur à celui du semi-conducteur : $W_{sM} > W_{sSC}$, il apparaît (figure 8.15-b) pour les électrons une barrière de hauteur $E_{bn} = \Phi_M = W_{sM} - \chi$ dans le sens métal – semi-conducteur.

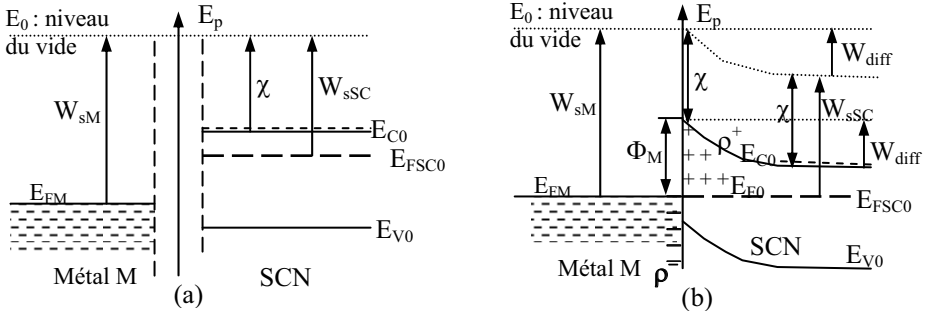


Figure 8.15. Contact M- SCN avec $W_{sM} > W_{sSCN}$: niveaux d'énergie (a) avant contact et (b) après contact.

De même, pour un contact métal – semi-conducteur P (figure 8.16) tel que le travail de sortie du métal est inférieur à celui du semi-conducteur : $W_{sM} < W_{sSCP}$, il apparaît (figure 8.16-b) pour les trous une barrière de hauteur $E_{bp} = \Delta W = \chi + E_G - W_{sM} = I_p - W_{sM}$ dans le sens métal – semi-conducteur P (en notant I_p le potentiel d'ionisation du semi-conducteur).

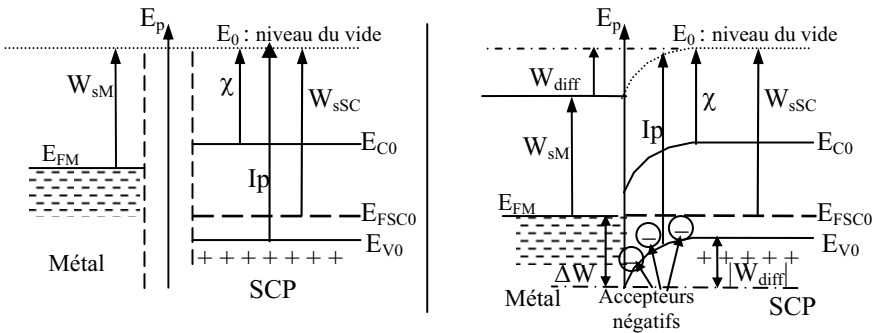


Figure 8.16. Contact M- SCP avec $W_{sM} < W_{sSCP}$: niveaux d'énergie (a) avant contact et (b) après contact.

3.2. *Étude du contact Au – pentacène*

À titre d'exemple, on peut étudier le contact or – pentacène. Le travail de sortie de l'or est $W_{sAu} \approx 5,1$ à $5,5$ eV, et le potentiel d'ionisation du pentacène est $I_{p\text{penta}} \approx 5,2$ eV (mesures par UPS : spectroscopie de photoélectrons UV) ; son gap est $E_G \approx 2,2$ eV.

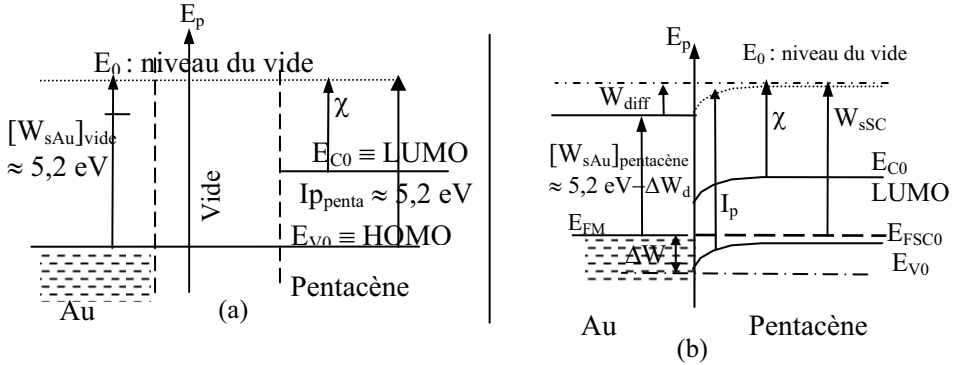


Figure 8.17. (a) Au et pentacène séparés par le vide et (b) contact Au – pentacène.

Avec $W_{sAu} \approx 5,2 \text{ eV}$, on en déduit que l'on doit avoir $E_{bp} = \Delta W = I_{penta} - W_{sAu} \approx 0 \text{ eV}$: en première approche (figure 8.17-a) la barrière est négligeable et l'on devrait avoir une injection facile des trous avec une faible résistance de contact. En fait, il n'en est rien ; cela semble dû au fait qu'à la surface du métal, et en l'absence de dépôt d'un matériau (pentacène ici) il existe un dipôle interfacial : l'origine de ce dipôle est attribuée à une queue de distribution assez large d'électrons dans le vide en regard du métal, qui induit une charge image positive dans le métal ; les deux distributions génèrent ainsi un dipôle orienté vers le métal (figure 8.18) qui produit côté métal une augmentation de potentiel ΔV_d (et donc du travail de sortie). Lors du dépôt du pentacène, les molécules déposées sur le métal refoulent vers ce dernier la queue de bande électronique, supprimant (ou du moins minimisant) l'effet des dipôles : il en résulte la suppression (ou du moins la minimisation) de cette augmentation de potentiel, si bien que le travail de sortie est abaissé en présence de la couche de pentacène (si nécessaire, voir la remarque ci-dessous) ; on peut ainsi écrire :

$$[W_{sAu}]_{pentacène} = [W_{sAu}]_{sans\ dipôle} = [W_{sAu}]_{vide} - \Delta W_d$$

où ici $\Delta W_d \approx 1,05 \text{ eV}$ [hor 07] ; le contact devient alors rectifiant et on a le schéma de la figure 8.17-b avec :

$$\Delta W = I_p - [W_{sAu}]_{pentacène} = I_p - ([W_{sAu}]_{vide} - \Delta W_d) = 5,2 - 5,2 + \Delta W_d = \Delta W_d.$$

En définitive, le contact or – pentacène se comporte plutôt comme un contact Schottky.

Dans ce cas-là, si le semi-conducteur est fortement dopé, la zone de charge d'espace (zone déplétée) devient très étroite et la barrière aussi : lorsqu'elle est suffisamment étroite pour permettre un passage par effet tunnel, l'injection se fait par effet tunnel, et la résistance de contact devient indépendante de la tension de grille (en effet, il a été noté que la résistance de contact dépend de cette tension de grille lorsque le contact est trop résistif).

Remarque : évaluation et effet sur W_s de la ddp à une interface contenant des dipôles

Évaluation : sur la figure 8.18, on voit qu'avec les dipôles orientés vers le métal comme dit précédemment, le potentiel côté métal est plus élevé (avec les charges +). La ddp ΔV_d peut être évaluée comme dans un condensateur d'épaisseur égale à la longueur δ_p des dipôles, et de

permittivité celle de la couche dipolaire : on ainsi $\Delta V_d = Q/C$; avec $Q = nq$ (si n est le nombre de dipôle) et $C = S\epsilon_0\epsilon_r S/\delta_p$, on a $\Delta V_d = \frac{n q \delta_p}{S \epsilon_0 \epsilon_r} = \frac{N_s \mu_d}{\epsilon_0 \epsilon_r}$, en désignant par μ_d le moment dipolaire des dipôles et par N_s la densité de dipôles par unité de surface.

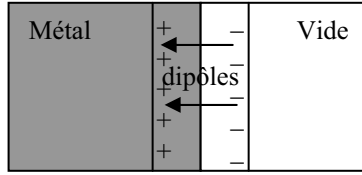


Figure 8.18. Dipôles à l'interface métal-vide.

Effet sur W_s : les électrons de charge $-q$ en interaction avec le potentiel interne $V_i > 0$ généré par les ions positifs du réseau sont rattachés à ce dernier avec une énergie potentielle $-qV_i$ qu'ils doivent franchir pour être émis (où leur énergie est nulle une fois émis, puisque l'origine des énergies des électrons correspond à un électron à l'infini, sans interaction avec le solide) : pour sortir, ils doivent donc franchir une énergie de sortie (dite travail de sortie) $W_{si} = 0 - (-qV_i) = qV_i$. En présence de dipôles qui introduisent au voisinage de l'interface et vu leur orientation (figure 8.18) un potentiel supplémentaire $\Delta V_d (> 0)$, le potentiel interne devient $V_i + \Delta V_d$ à qui il correspond un travail de sortie $W_{sd} = 0 - (-q[V_i + \Delta V_d]) = W_{si} + q\Delta V_d$. Inversement, la suppression des dipôles a pour effet de ramener le travail de sortie à W_{si} , ce qui abaisse bien le travail de sortie de $q\Delta V_d$ comme indiqué précédemment.

4. Le rôle des matériaux

L'amélioration des propriétés (performances, durée de vie) des OTFTs passe par l'utilisation de matériaux semi-conducteurs organiques (SCO) avec une mobilité plus élevée, une plus grande stabilité, et par une meilleure compréhension du rôle joué par le diélectrique, et notamment le rôle de l'interface diélectrique – semi-conducteur. L'interface diélectrique – semi-conducteur est le siège d'états parasites d'interface qui peuvent avoir des origines aussi bien dans le semi-conducteur que dans le diélectrique, avec dans les deux cas des conséquences négatives sur la mobilité.

4.1. Configurations conduisant à une augmentation de la mobilité

4.1.1. Transport selon les mécanismes de saut conduisant à une augmentation de la mobilité sous l'effet de la polarisation de grille

Dans les milieux organiques, le transport des charges est bien souvent représenté par des mécanismes de saut entre divers états localisés, éventuellement sujets à fluctuation dans les modèles élaborés : cf. le modèle GDM du §6.5 du chapitre 4, où il est montré qu'il s'établit une dépendance de la mobilité avec le champ électrique E . Une telle dépendance a été aussi introduite dans la forme modifiée de la loi Poole-Frenkel (§7.1 du chapitre 5) pour laquelle la mobilité associée au dépiégeage-repiégeage des charges (figure 5.24) suit une loi de type Poole Frenkel en $\exp(K\sqrt{E})$; dans ce modèle, l'effet d'une tension de polarisation de grille est de rabaisser la barrière de dépiégeage, si bien que ce dernier est finalement facilité ; il en résulte comme déjà discuté une augmentation

de la mobilité des porteurs sous l'effet de la polarisation de grille (figure 8.19 pour un OTFT pentacène).

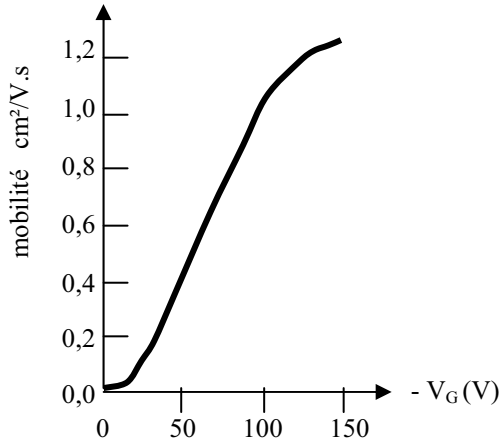


Figure 8.19. Croissance de la mobilité avec la tension de grille - V_G pour un OTFT pentacène.

4.1.2. Semi-conducteurs à taux de cristallinité élevé

Des polymères microcristallins sont largement utilisés en électronique organique, comme le P3HT (poly(3-hexylthiophène) régio-régulier. Des mobilités de l'ordre de 0,1 à 0,3 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ont été obtenues et, en faisant varier les conditions de dépôt (notamment en faisant varier la température d'ébullition du solvant), il a été montré qu'un accroissement du taux de cristallinité induisait une augmentation de la mobilité.

4.1.2.1. Cas du pentacène. Dans le cas d'un matériau polycristallin comme le pentacène, un tel résultat est plus discuté. Cependant au laboratoire [ela 08], et avec comme diélectrique de grille du PMMA (1 μm), des transistors ($L = 100 \mu\text{m}$ et $Z = 4 \mu\text{m}$) en configuration « top contact » montrent aussi une amélioration de la mobilité par effet de champ (en régime de saturation) avec l'augmentation de la cristallinité du pentacène.

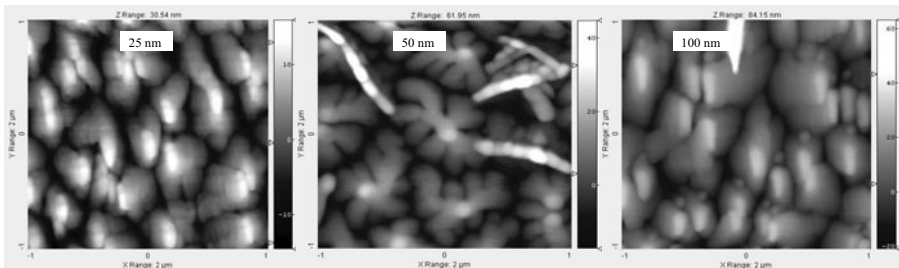


Figure 8.20. Images AFM 2D ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) pour trois épaisseurs de films de pentacène (25 nm, 50 nm et 100 nm) déposés sur un substrat de PMMA (1 μm)/ITO (150 nm)/Verre.

Les images AFM (figure 8.20) montrent la morphologie de surface de films de pentacène d'épaisseurs 25 nm à 100 nm déposés sur du PMMA (1 μm). Des amas de grains de plus en plus gros en fonction de l'épaisseur du film sont observés, avec une

rugosité de surface qui varie de 4,14 nm à 8,56 nm pour l'épaisseur la plus élevée. Par ailleurs, les zones inter-grains sont d'autant plus fines que le film de pentacène est épais, avec des amas de grains qui peuvent présenter une forme dendritique, en particulier pour une épaisseur de 50 nm. Ce mode de croissance est aussi observé lorsque le pentacène est déposé sur du verre. Par contre, pour une épaisseur de 100 nm, l'organisation de la couche se fait en forme de terrasses constituées de gros grains.

L'analyse de diffraction par rayon X a permis de vérifier pour l'ensemble des épaisseurs des films que les couches sont bien organisées avec des plans diffractants déjà observés dans le cas d'un dépôt de pentacène sur verre : les films de pentacène sont bien polycristallins.

Les caractéristiques de transfert des OTFTs (figure 8.21 relative à des OTFTs non optimisés et servant uniquement à montrer l'effet de la structure/épaisseur sur la mobilité), tracées pour une tension de drain $V_D = -30$ V, montrent que le courant de drain dans le régime d'accumulation est d'autant plus élevé que le film est épais (par exemple à $V_G = -30$ V, le courant est de $3,5 \cdot 10^{-7}$ A pour 100 nm, 100 fois plus grand que celui enregistré à 25 nm). Les gains en courant maximums I_{on}/I_{off} sont de l'ordre de 10^3 , 10^5 et $5 \cdot 10^3$ respectivement pour une épaisseur de pentacène de 25 nm, 50 nm et 100 nm.

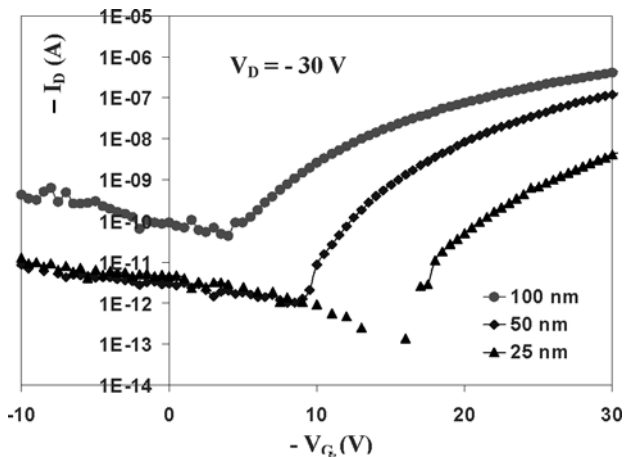


Figure 8.21. Représentation de $(-I_D) = f(-V_G)$ pour trois épaisseurs de film de pentacène (25 nm, 50 nm et 100 nm) à $V_D = -30$ V.

La représentation de la figure 8.22 permet de déterminer la pente de la droite représentant $(-I_{Dsat})^{1/2}$ en fonction de V_G et d'en déduire la mobilité μ_{sat} dans le régime de saturation et la tension de seuil V_{Th} (pour 1 μ m de PMMA de constante diélectrique $\epsilon_r = 2,6$ on a $C_0 = 2,3$ nF/cm²). On obtient ainsi des mobilités de 0,001 cm²/V.s, 0,02 cm²/V.s, 0,03 cm²/V.s respectivement pour 25 nm, 50 nm et 100 nm de pentacène ; les tensions de seuil associées sont de l'ordre de -20 V, -16 V et -12 V.

On peut ainsi conclure que les propriétés de transport sont améliorées avec l'augmentation de l'épaisseur, et donc avec la cristallinité des films de pentacène ; cela est principalement dû à de moindres défauts (comme les joints de grains, les dislocations...) et à l'augmentation de la taille des grains (figures 8.20) ; il doit en

résulter une moindre diffusion des porteurs de charges au niveau des joints de grains. En revanche, le courant de fuite (I_{off} à $V_G = 0V$) est d'autant plus élevé que l'épaisseur du film est importante. L'ensemble de ces résultats montre toutefois qu'une épaisseur de pentacène de 50 nm semble être un bon compromis pour obtenir des performances optimales (sur l'ensemble des paramètres, et non exclusivement avec la mobilité).

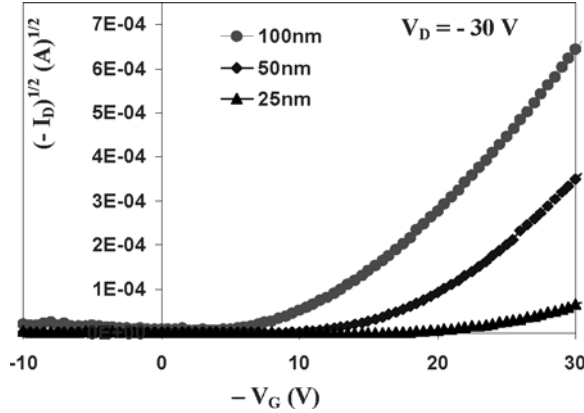


Figure 8.22. Représentation de $(-I_D)^{1/2} = f(-V_G)$ pour trois épaisseurs de films de pentacène (25 nm, 50 nm et 100 nm) à $V_D = -30 V$.

4.1.2.2. Autres exemples

L'effet de l'ordre structural a été aussi largement étudié dans le cas du polythiophène : dans le cas du poly(3-hexylthiophène) régio-régulier (RR-P3HT) des mobilités élevées ont été obtenues ($0,2 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ dans le mode d'accumulation, $0,17 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ dans le régime de déplétion) ; des mobilités encore plus élevées ont pu être obtenues avec des films ultra-minces de 2 à 3 monocouches (20 à 40 Å) où l'auto-organisation apparaît améliorée [wan 03].

Les performances les plus élevées en termes de mobilité ont été obtenues avec le rubrène sous forme de monocristal [bri 06] : une configuration d'OTFT souple a été obtenue, où le substrat est du Kapton ou du PET (cf. §7), la grille de l'or ou de l'ITO, le diélectrique de grille du PVP (poly-4-vinylphénol), le SCO du rubrène (dont la croissance sous forme d'un mince monocristal de 150 nm d'épaisseur et de surface $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$, a été obtenue à partir de matériau distribué par Aldrich) ; la mobilité (de trous) alors obtenue est de $4,6 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, avec un rapport $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ d'environ 10^{16} . La flexion du composant, avec un rayon de courbure de 7,4 mm puis de 5,9 mm abaisse la mobilité de plus de 2 ordres de grandeur (avec des valeurs respectives de 0,078 et $0,0065 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) ; cette propriété est toutefois intéressante, car une fois la contrainte supprimée, la mobilité est restaurée à 91 % de sa valeur initiale (tout comme le rapport $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ qui retrouve pratiquement sa valeur initiale). Pour une configuration non flexible (avec du SiO_2 comme diélectrique de grille), la mobilité est « seulement » $2,6 \text{ cm}^2/\text{V.s}$.

Par ailleurs, il a été montré que dans un OFET (où le SCO est un anthradithiophène fluoré) le bruit en $1/f$ présente un fort accroissement lors du passage entre une structure fortement à faiblement organisée du SCO [jur 08].

4.2. Le rôle de la permittivité du diélectrique de grille : forte ou faible permittivité ?

La question est ouverte et reste sans doute surtout une question de compromis :

- d'une part, pour une épaisseur donnée de diélectrique, une valeur élevée de ϵ est préférable à une faible valeur pour les applications OTFTs, où on cherche à obtenir un courant élevé pour de faibles tensions de drain : en effet des valeurs de ϵ plus élevées produisent pour une même tension de grille une capacité plus élevée ; il en résulte ainsi selon les relations (10) ou (14) des courants de drain plus élevés (puisque $C_0 = \epsilon_0 \epsilon_{\text{rIsolant}} / x_0$ où x_0 est l'épaisseur du diélectrique) ;

- d'autre part, si le diélectrique présente une forte permittivité, ses molécules portent un fort moment dipolaire ; il en résulte de fortes interactions propres à générer des états localisés dans l'environnement des molécules du diélectrique et en particulier à son interface avec le semi-conducteur : il en résulte un abaissement de la mobilité des porteurs du semi-conducteur qu'un diélectrique à faible permittivité ne produit pas. De plus, ces diélectriques à faible permittivité présentent l'avantage d'être moins sensibles aux impuretés ioniques qui peuvent se déplacer sous l'influence de la tension de grille, ce qui peut causer des instabilités ;

- de façon récente, il a été conclu à partir de constatations spectroscopiques que le désordre dipolaire trouvé dans les polymères constituant de façon habituelle le diélectrique de grille et pour lesquels la permittivité est supérieure à 3 (PMMA : $\epsilon_r = 3,5$, PVP : poly(vinyl phénol) avec $\epsilon_r = 6,5$), conduit à un renforcement de la localisation polaronique à l'interface [zha 09]. Les auteurs pensent que cet effet est d'importance, non seulement pour mieux comprendre la structure électronique à l'interface SCO-diélectrique qui intervient dans les OTFTs, mais aussi pour décrire la génération des charges dans les hétérojonctions organiques utilisées pour réaliser des cellules solaires organiques où des valeurs $\epsilon_r > 3$ sont observées. Ainsi on peut s'attendre à ce que le voisinage d'un matériau accepteur ait un impact significatif non seulement sur le désordre énergétique ressenti par les trous dans la zone du donneur proche de l'interface, mais aussi sur l'importance de la relaxation polaronique.

4.3. Le rôle des interfaces ; semi-conduction de type n

4.3.1. Le rôle des défauts à la surface du diélectrique ou de sa forte rugosité ; apparition de la conduction de type n

De façon générale, les performances des OTFTs sont largement dépendantes de la qualité des diélectriques de grille, qui doivent former avec le semi-conducteur organique (SCO) des interfaces si possible exemptes de défauts (pièges, impuretés...); une rugosité élevée est capable de faire chuter la mobilité (soit en produisant des fluctuations dans le canal, soit en perturbant la croissance des domaines polycristallins du SCO). Une des solutions est le recours à des structures bicouches constituées de polymère semi-conducteur et de polymère diélectrique auto-assemblés.

C'est ainsi que l'absence de conduction de type n sous effet de champ pour des SCOs habituels comme le PPV ou le P3HT avec des affinités électroniques autour de 2,5 – 3,5 eV était surprenante alors qu'en configuration OLED cette conductivité de type n se produisait ; il a fallu l'usage de diélectriques de grille exempts de tout piège à électrons (comme le benzocyclobutène BCB exempt de groupes ayant une plus forte affinité

électronique que le SCO lui-même) pour montrer que la semi-conduction de type n est en fait une propriété assez générale de tous les SCOs ; ces derniers se révèlent ainsi souvent ambipolaires, comme le P3HT ou certains PPVs.

Les mobilités électroniques mesurées en structure TFT montrent que finalement les électrons sont bien souvent beaucoup plus mobiles que ce que l'on pensait dans un premier temps. Pour des copolymères de polyfluorènes et dans un PPV (dialkyl) des mobilités électroniques aussi élevées que 10^{-3} à 10^{-2} ont été mesurées [chu 05]. Cette propriété de semi-conduction de type n identifiée tardivement est donc due au fait que les électrons sont beaucoup plus facilement piégés que les trous aux interfaces avec le diélectrique (piégeage par les groupes hydroxyles dans le cas courant du diélectrique de grille SiO₂).

4.3.2. Défauts localisés à la surface du semi-conducteur avec effet pénalisant sur la mobilité en présence de la polarisation de grille

Au voisinage de la surface d'un semi-conducteur, il existe des états localisés que nous avons précédemment notés Q_{SS} (SS pour « *Surface States* »). Ces états localisés résultent par exemple de liaisons pendantes ou, ce qui revient au même, d'états dipolaires notables pour le SCO. Ils contribuent à la tension de bandes plates pour une valeur : $V_{FB0} = -Q_{SS}/C_0$ (remarque 1 du §2.3.1). Par localisation des porteurs dans ces états, il en résulte une diminution de la mobilité des porteurs qui circulent au voisinage de l'interface. En régime d'accumulation (régime de fonctionnement des OTFTs), la situation est encore plus critique, puisque les porteurs circulent alors dans un canal très mince (≈ 4 nm) qui recouvre au mieux ces états : sous accroissement de V_G , l'accumulation des porteurs dans une couche où les défauts sont nombreux conduit à une diminution de la mobilité des porteurs. Cette dernière n'étant déjà pas très grande dans les milieux organiques, le fonctionnement d'un OTFT dans ce régime devient très pénalisant. On a donc tout intérêt à diminuer au maximum la densité de ces états, et comme nous l'avons dit pour le diélectrique, la fonctionnalisation de l'isolant à l'interface avec le semi-conducteur organique est une solution élégante... mais difficile à réaliser sans introduire des impuretés ou des pièges (si bien que le remède peut se révéler pire que le mal !). Si le diélectrique et le semi-conducteur sont déposés par voie humide, des solvants « orthogonaux » (le bon solvant de l'un est un mauvais solvant de l'autre) doivent être utilisés afin d'avoir des surfaces nettes et de faible rugosité, conduisant à une faible densité de défauts d'interface.

4. 4. Les semi-conducteurs organiques ambipolaires ; application aux OLETs

Comme nous venons de le voir, l'usage de diélectriques de grille de bonne qualité (sans pièges à électrons à l'interface SCO – diélectrique) permet d'obtenir avec des polymères π -conjugués identifiés de type p (polythiophène, PPV) une semi-conduction également de type n (mais avec une mobilité électronique en général inférieure à celle des trous). À partir d'une telle propriété, des transistors ambipolaires ont pu être mis en évidence, avec la possibilité de réalisation de structures CMOS ou de composants dits OLET : « *Organic Light Emitting Transistors* » ; les matériaux sont en général soit des composites polymères [cho 06], soit des matériaux de type p et n évaporés (quaterthiophène DH4T et PTCDI de mobilités 3.10^{-3} cm²/V.s bien équilibrées et évaporés de façon séquentielle [din 06]). La figure 8.23 présente un comparatif de fonctionnement d'un OLET avec une OLED :

- un OLET (figure 8.23-a) combine dans un même composant les fonctions de commutation électrique et d'émission lumineuse. Le transport d'électron et de trous est assuré dans un plan horizontal voisin de l'interface SCO-diélectrique : les recombinaisons sont favorisées car elles ont lieu loin des pièges/défauts non radiatifs situés au voisinage des électrodes ; de plus, les mobilités sont augmentées par effet de champ (effet de la polarisation de la grille) ;

- dans une OLED (figure 8.23-b) le transport a lieu dans un plan vertical (cf. chapitre 9) ; l'inconvénient est que les excitons sont plus proches de centres non radiatifs (interface SCO-électrodes métalliques où diffusent les impuretés, défauts générés dans l'organique lors du dépôt thermique de la cathode).

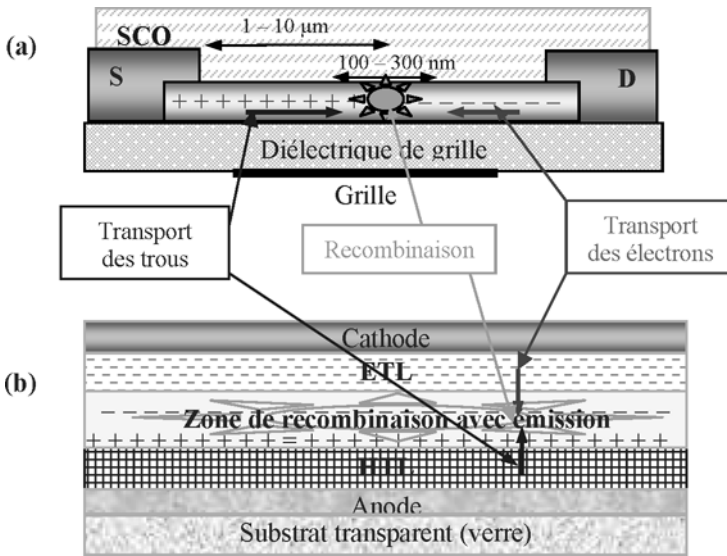


Figure 8.23. Schéma de fonctionnement (a) d'un OLET et (b) d'une OLED avec sa couche de transport d'électrons (ETL) et sa couche de transport de trous (HTL).

Les SCO de type n doivent en principe présenter une forte affinité électronique : $\chi > 3,5$ eV ; *a priori* ces matériaux ont une moindre aptitude à renfermer des impuretés de type pièges à électron, car leurs niveaux localisés sont alors en règle générale positionnés au-dessus des niveaux LUMO, et ne peuvent plus retenir les électrons (qui ont tendance à redescendre sur les niveaux LUMO du SCO de type n où le transport peut s'effectuer).

Comme déjà signalé, il a en fait été montré de façon assez récente (2005) que la conduction électronique (donc de type n) est une propriété assez générale de la plupart des SCOs, incluant ceux qui présentent une affinité électronique normale (dans le domaine 2,5 eV - 3,5 eV), à condition qu'un diélectrique de grille approprié soit utilisé, et que notamment il évite le piégeage des électrons à son interface avec le SCO.

4.5. Les principaux matériaux (type p, type n, diélectrique de grille)

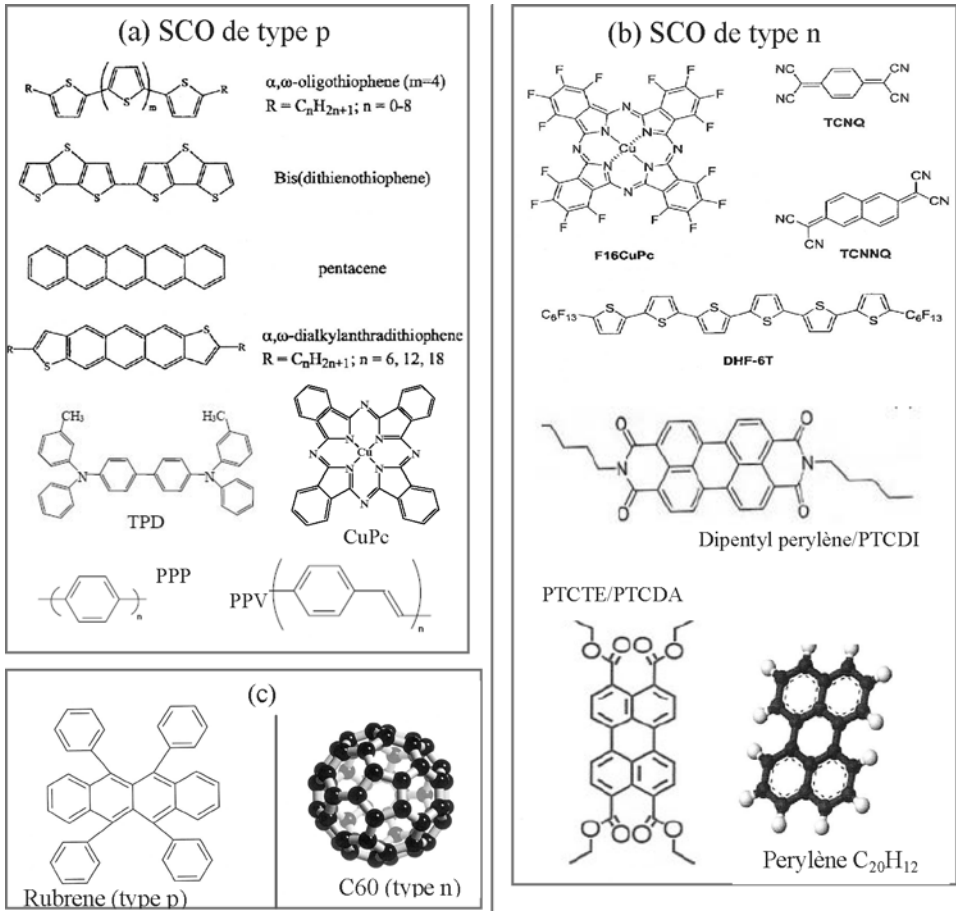


Figure 8.24. Principales structures moléculaires utilisées en électronique organique.

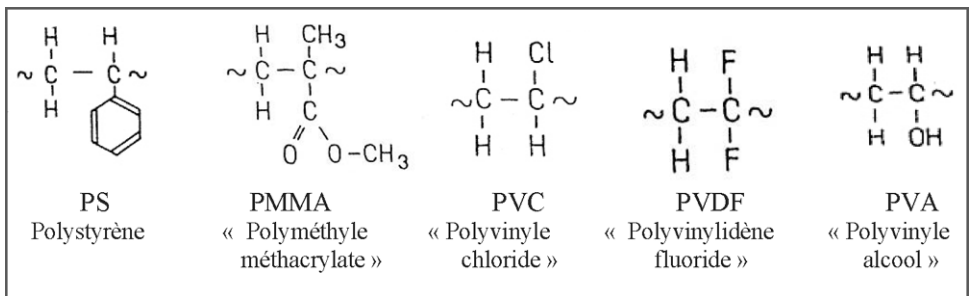


Figure 8.25. Structure chimique de quelques polymères utilisés comme diélectriques de grille (avec des dénominations franco-anglaises pour conserver les bonnes initiales !)

La figure 8.24 rassemble d'une part (a) les principaux semi-conducteurs organiques de type p, et d'autre part (b) ceux de type n ; la figure 8.24-c représente à gauche la molécule de rubrène qui donne, comme on l'a vu, des monocristaux pour lesquels la mobilité des trous est la plus élevée, et à droite une boule de C60, molécule à forte affinité électronique largement utilisée en électronique organique (accepteur d'électrons). La figure 8.25 indique la structure chimique des principaux polymères utilisés comme diélectriques de grille ; de façon plus complète, voir [fac 05].

5. Les phototransistors

5.1. Les principales avancées

5.1.1. Intérêt et état de l'art

La photo-réponse des TFTs est intéressante car elle traduit de façon basique la sensibilité des transistors à une excitation lumineuse. Les phototransistors peuvent être utilisés comme interrupteurs commandés par une excitation lumineuse, amplificateurs déclenchés par la lumière, circuits de détection et comme capteurs d'image ultrasensibles. Des réponses aussi élevées que 0,5 à 1 A/W ont été obtenues avec du P3OT, du polyfluorène... Finalement, la structure du transistor organique à film mince peut être mise à profit pour réunir à la fois les propriétés de photodétection et d'amplification de courant.

Ainsi, les performances électriques de transistors à base de poly(9,9-dioctylfluorène-co-bithiophène) (ou F8T2) ont été évaluées sous exposition à la lumière blanche [ham1 04]. Sous illumination, l'augmentation du courant de drain est plus significative dans l'état « off » du transistor (le rapport du courant de drain sur le courant d'obscurité est maximal dans l'état off, de l'ordre de 10^3), alors que la sensibilité maximale de ce photodétecteur est de l'ordre de 0,7 mA/W dans le régime d'accumulation. Il a été également montré [ham2 04] avec le F8T2 que, sous éclairage monochromatique, il était possible d'obtenir une sensibilité supérieure à 1A/W et une efficacité quantique proche de 100 % avec des photons très énergétiques (énergie des photons supérieure à 2,5 eV) et sous certaines conditions de polarisation (fort régime d'accumulation).

Des phototransistors utilisant le pentacène ou la phthalocyanine de cuivre ont été également évalués [noh 05], avec des performances du même ordre de grandeur que celles obtenues précédemment avec le polymère F8T2 pour une puissance lumineuse identique. Les performances ont pu être améliorées en utilisant comme couche active un oligomère BPTT (2,5-bis-biphényl-4-yl-thiéno[3,2-b]thiophène) : la sensibilité et le gain en photocourant sont respectivement de l'ordre de 82A/W et de 2.10^5 sous illumination UV à 380 nm, valeurs qui sont à l'état de l'art pour ce type de composant organique. De plus, les résultats ont montré que le BPTT présentait une haute stabilité aux rayons UV lors d'une exposition continue (environ 6 heures).

5.1.2. Phototransistor à effet de champ fabriqué en P3HT dopé par des colorants et sélectif en longueur d'onde

Le semi-conducteur est obtenu en film mince par simple étalement du mélange de solutions dans le chloroforme du P3HT (poly-3-hexylthiophene) et de molécules de type colorant (coumarine, oxazine-1 et nile-red) [mei 06] ; ce procédé n'a ainsi pas recours à des procédés de synthèse sophistiqués. Le diélectrique reste SiO₂ obtenu par croissance

thermique sur du silicium dopé n pour constituer la grille. Les applications visées sont celles des interrupteurs (de OLEDs par exemple) ou des détecteurs de lumière.

L'éclairage de ces transistors avec des longueurs d'onde monochromatiques variant entre 400 et 700 nm produit des variations de conductivités à certaines longueurs d'ondes dépendantes des colorants présents dans le semi-conducteur. Cet effet est attribué à la génération dans les molécules de colorants d'excitons ensuite transférés au polymère π -conjugué à la condition que la largeur du gap du polymère soit inférieure à l'écart LUMO-HOMO des molécules de colorant : cette condition est bien vérifiée pour les colorants coumarine et Nile-red, mais pas pour l'oxazine.

5.1.3. Photo-réponse d'un TFT à base du composite MDMO-PPV : PCBM ; composant organique à mémoire optique

Pour générer efficacement des charges photo-induites, le concept des systèmes interpénétrés a été testé dans le détail avec le composite PCBM : MDMO-PPV (1 : 4) pour deux isolants de grille : le PVA (poly-vinyl-alcool) et le BCB (divinyltétraméthylsiloxane-bis(benzocyclobutène) (dimension de l'OFET testé : $L = 35 \mu\text{m}$ pour la longueur du canal, et $W = 2 \text{ mm}$ pour la largeur de canal) [mar 06].

Dans les deux cas, on obtient un fort courant I_D produit par la génération de charges dans le volume du matériau ; des effets de charges d'interface dues au piégeage de charges à l'interface diélectrique-composite (matériau π -conjugué) produisent des phénomènes d'hystérésis dans les courbes de transfert.

Avec le PVA, et lors de l'étude dans le noir, le mode d'accumulation en électrons est obtenu avec une tension de grille V_G positive, fonctionnement semblable à celui que l'on obtient avec le seul PCBM. On suppose ainsi qu'il existe un contact ohmique entre les électrodes (ici en LiF/Al avec injection ohmique à la source et extraction ohmique au drain) et la phase fullerène du composite. La mobilité (par effet de champ) obtenue avec le composite est au moins un ordre de grandeur plus faible qu'avec le seul PCBM : on peut supposer que dans le composite les chaînes de polymères perturbent significativement le transport par saut intermoléculaire existant dans la phase PCBM. De plus, un effet d'hystérésis important est noté au niveau des courbes de transfert ($I_D = f(V_G)$ à $V_D = + 80 \text{ V}$) lors du changement de sens de la rampe de balayage de la tension de grille : cet effet est généralement attribué au phénomène de piégeage des charges (au niveau de l'interface diélectrique/semi-conducteur ou dans le volume du diélectrique). Toujours avec le PVA en diélectrique de grille et sous éclairage (lumière blanche de 1 mW/cm^2), dans le régime de déplétion I_D augmente de plus de 2 ordres de grandeur. La sensibilité est égale $1,4 \text{ A/W}$ et à 5 A/W dans les régimes de déplétion et d'accumulation respectivement (cette sensibilité est définie par :

$$R = \frac{I_{\text{ph}}}{P_{\text{opt}}} = \frac{(I_{D,\text{ecl}} - I_{D,\text{noir}})S^{-1}}{P_{\text{inc}}} \quad \text{où } I_{\text{ph}} \text{ est le photocourant drain-source, } P_{\text{opt}} \text{ est la}$$

puissance lumineuse incidente et P_{inc} cette même puissance mais par unité de surface, et S la surface du composant). L'accroissement de I_D est attribuable à un photodopage résultant d'un transfert de charge photo-induit à l'interface de l'hétérojonction PCBM : MDMO-PPV. Contrairement à ce que l'on pourrait attendre, un champ électrique élevé est nécessaire pour atteindre la tension seuil du photo-OFET sous éclairage : cela peut être dû encore à des effets de piégeage à l'interface PVA-Composite ou dans le diélectrique ou à des effets de charges induites par effet de champ. Sous fort éclairage

(100 mW/cm²), I_D devient indépendant de V_G et le composant se comporte comme une simple photorésistance.

Après interruption de l'éclairement, les courbes de transfert initiales relevées dans le noir ne sont pas retrouvées : elles sont décalées de façon irréversible ; ce phénomène ne peut être attribué qu'à la photo-instabilité du composant dont l'origine est mal expliquée.

Avec le BCB comme isolant de grille, le système se révèle beaucoup plus photostable que le précédent, le BCB étant un diélectrique inerte avec de bonnes propriétés mécaniques et une forte stabilité chimique. L'augmentation du courant d'électron aussi bien dans le noir que sous éclairage (ici 100 mW/cm²) est obtenue avec une tension de grille V_G positive ; sous éclairage, le transfert de charges photo-induites entre les 2 matériaux constituant le composite produit une augmentation du courant I_D par rapport au composant dans le noir. La caractéristique de transfert (à $V_D = +80$ V) présente ici une hystérésis négligeable dans l'obscurité. Sous éclairage (pouvant aller de 1 à 100 mW/cm²), le courant I_D présente un plus fort accroissement dans le régime de déplétion que dans le régime d'accumulation ; mais la sensibilité R est de 0,15 A/W dans le régime d'accumulation alors qu'elle ne vaut que 10 mA/W dans le régime de déplétion. La tension seuil nécessaire pour atteindre le régime d'accumulation se déplace vers des valeurs plus basses en présence d'éclairage, ce qui fait supposer que la densité de porteurs dans le canal est renforcée par le photodopage. La plus forte sensibilité dans le régime d'accumulation que dans le régime de déplétion est attribuée au nombre de charges photogénérées dans le composite, qui dépend plus de la valeur de l'éclairage que de la valeur de la tension de grille.

Quand V_G est supérieure à la tension seuil (condition d'allumage), I_D augmente et la tension seuil est décalée vers des valeurs plus basses avec l'accroissement de la puissance optique incidente : cela est dû à l'effet photovoltaïque. Ainsi lorsque le transistor est dans l'état passant, le photocourant est dominé par l'effet photovoltaïque et sa valeur est donnée par $I_{ph,PV} = G_M \Delta V_{th}$, où G_M est la transconductance et ΔV_{th} le décalage de la tension seuil.

Cependant, lorsque V_G est inférieure à la tension seuil (condition d'extinction), I_D ne présente qu'une faible croissance avec l'augmentation de la puissance optique : cela est dû à la photoconductivité produite par la photogénération des électrons dont le nombre accroît la conductivité du canal et donc le courant de drain ; l'expression de la photoconductivité est donnée par $I_{ph,PC} = (qn\mu E)WD$ où W est la largeur de grille et D l'épaisseur de la couche active ; n étant ici proportionnel à la puissance optique incidente P_{opt} , on peut aussi écrire $I_{ph,PC} = BP_{opt}$, B étant alors le facteur de proportionnalité.

L'identification des mécanismes produisant le photocourant a été confirmée par le bon ajustement des courbes théoriques aux courbes expérimentales : on peut ainsi vérifier pour le système PCBM:MDMO-PPV que les courbes expérimentales décrivant le photocourant en fonction de l'éclairage (en mW/cm²) suivent bien les 2 lois précédentes pour les régimes d'allumage et d'extinction du phototransistor (cf. figure 4 de [mar 06]).

En définitive, ce composant se comporte comme une mémoire optique. En effet, après éclairage du système avec le BCB, il existe un déplacement de la caractéristique de transfert ($I_D = f(V_G)$) obtenue à nouveau dans l'obscurité par rapport à la caractéristique initiale (dans le noir et sans éclairage préalable) : cela est probablement dû à des effets d'interface persistants (piégeage de charges, contrainte de polarisation...).

Contrairement au système avec le PVA, la courbe initiale d'obscurité peut être à nouveau obtenue par recuit à 130 °C pendant 3 min, montrant une bonne réversibilité du système. L'état intermédiaire obtenu après éclairage et effaçable par recuit (ou par application d'une forte polarisation négative) peut être vu comme un état mémorisant l'exposition préalable à la lumière. On peut ainsi envisager d'exploiter cet effet d'accroissement du courant d'obscurité par éclairage préalable pour des applications telles que celle des composants à mémoire activée par la lumière.

5.2. Illustration du comportement dans le cas d'un phototransistor à base de pentacène

À titre d'illustration, on présente ici de façon résumée les résultats obtenus au laboratoire dans le cadre de l'étude et de la caractérisation d'un transistor à base de pentacène en géométrie « top contact » éclairé par la face opposée au substrat, avec une source de lumière UV à 365 nm [ela 08] et [ela2 08] ; le diélectrique de grille est du PMMA et le substrat est en verre dans un premier temps : figure 8.26-a.

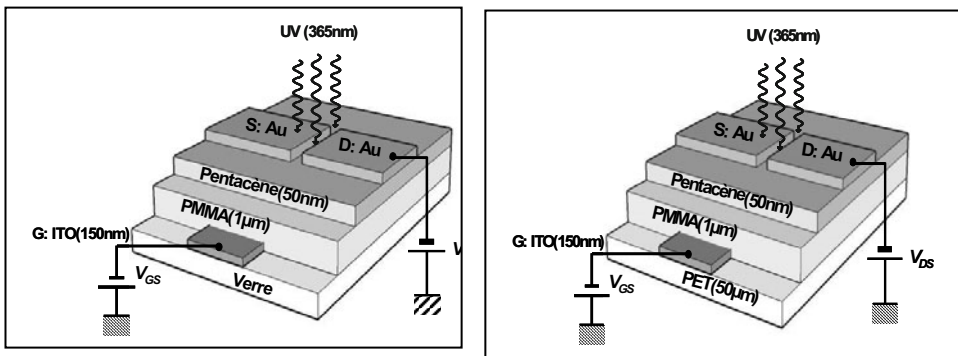


Figure 8.26. Structure d'un transistor organique en « top contact » sous excitation lumineuse UV (365 nm) dans le cas d'un substrat (a) rigide et (b) souple ; la longueur et la largeur de canal sont respectivement de 50 µm et 4 mm dans les deux cas (d'après [ela 08]).

Les caractéristiques de sortie et de transfert du phototransistor sur substrat rigide sont données sur la figure 8.27-a et b. Dans l'obscurité, la mobilité et la tension de seuil sont respectivement de l'ordre de 0,02 cm².V⁻¹.s⁻¹ et -14 V (figure 8.27-b).

Sous éclairage, on note une forte augmentation du courant de drain sans modification de la mobilité. Le courant maximal sous éclairage est augmenté de 0,23 µA par rapport à la valeur dans l'obscurité ; le phénomène est principalement dû à la photogénération de porteurs supplémentaires. De plus, la tension de seuil nécessaire pour atteindre le régime d'accumulation diminue sous irradiation, ce qui laisse penser que la densité de porteurs augmente dans le canal ; on obtient ainsi un décalage de la tension de seuil ΔV_T de l'ordre de 6,5 V, ce qui correspond à une augmentation du nombre de porteurs de l'ordre de 10¹¹cm⁻². Pour évaluer le rapport du courant sous illumination sur le courant dans l'obscurité, la courbe log(-I_D) et le gain en photocourant (I_{ph}/I_{D-obs}) sont représentés en fonction de la tension -V_G : figures 8.27-c et 8.27-d respectivement : on obtient un gain de l'ordre de 10³ à V_G = 0 V, qui devient maximum, de l'ordre de 2,3.10³, pour une tension V_G ≈ -3V.

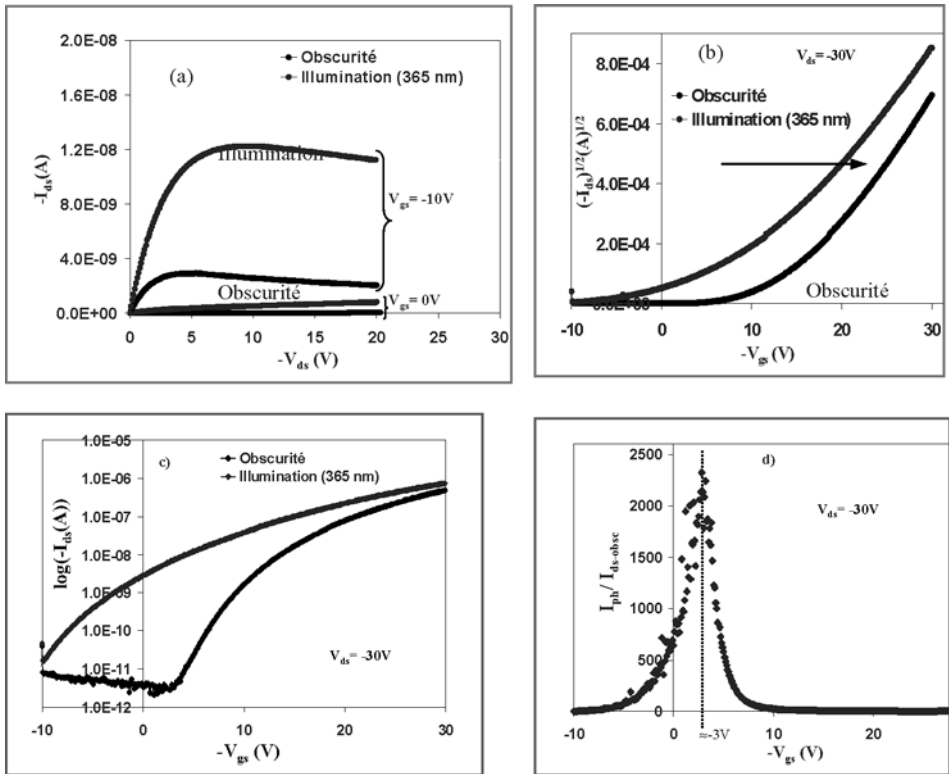


Figure 8.27. (a) Caractéristiques de sortie et (b) de transfert du phototransistor sur substrat souple dans l'obscurité et sous irradiation à 365 nm. c) Représentation de $\log(-I_{ds}) = f(V_{gs})$ à $V_{ds} = -30 V$ et sous excitation lumineuse (365 nm). d) Gain en photocourant en fonction de la tension de grille V_{gs} ($V_{ds} = -30 V$).

Ces résultats indiquent que lorsque l'une des deux grilles (électrique ou optique, en assimilant l'effet de l'excitation optique à une grille optique) est inactive (c'est-à-dire respectivement pour $V_G = 0V$ ou sans excitation lumineuse), l'effet de l'autre grille est maximisé. Par conséquent, le phototransistor peut agir à la fois comme un photodétecteur et un amplificateur de courant sous illumination.

Une caractéristique importante des photodétecteurs est la sensibilité (cf. par exemple [mol2 09]; dans le cas étudié, la puissance incidente est voisine de $2\mu W$). Sur la figure 8.27-a nous observons une forte augmentation de la sensibilité en fonction de la tension V_G : nous avons obtenu une sensibilité de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-1} A/W$ à $V_G = -30 V$ alors qu'elle ne vaut plus que $2 \cdot 10^{-3} A/W$ dans le régime de déplétion ; on obtient ainsi une augmentation de la sensibilité d'un facteur de 10^2 lorsque la tension de grille passe de $0 V$ à $-30 V$.

D'autre part, un phototransistor souple (figure 8.26-b), toujours à base de pentacène a été réalisé sur un substrat plastique de type PET (PolyÉthylène Téréphtalate) de $50 \mu m$ d'épaisseur : le transistor a la même configuration que précédemment (figure 8.28-a) ; le dispositif est toujours éclairé par la face opposé au substrat sous UV (365 nm). Ce

composant organique sur substrat souple doit être élaboré avec une technologie douce (basse température en principe) afin de conserver les propriétés de flexibilité du substrat PET : l'ITO a été obtenu par IBS à température ambiante et la température de recuit du film de PMMA n'a pas excédé 90 °C (au lieu de 160 °C dans des conditions normales).

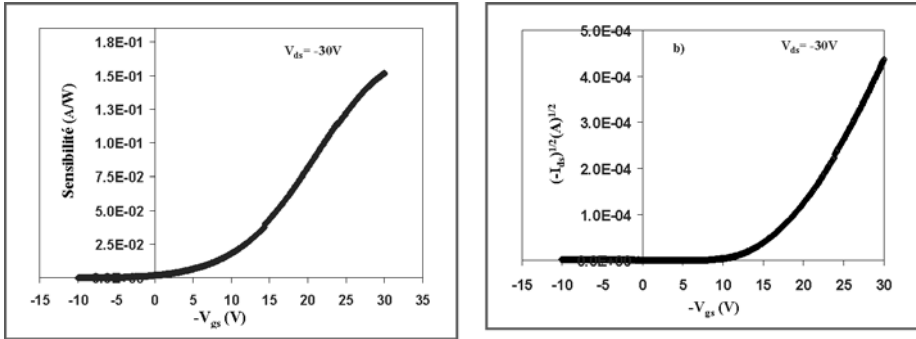


Figure 8.28-a. Sensibilité du transistor rigide en fonction de $-V_G$ ($V_D = -30V$) et (b) caractéristique de transfert du transistor souple.

Les caractéristiques de sortie et de transfert (figure 8.27-b) du transistor souple montrent des performances très voisines de celles des transistors réalisés sur substrat de verre ; le courant d'obscurité demeure toujours très faible dans l'état off du transistor. Sous éclairage UV, des caractéristiques analogues au transistor rigide ont été obtenues et montrent l'effet de la lumière avec une forte augmentation du photocourant et du rapport signal sur bruit dans le régime de déplétion du transistor. La comparaison des paramètres relatifs aux deux substrats montre qu'ils sont sensiblement du même ordre de grandeur, excepté la tension de seuil dans l'obscurité qui est un peu plus élevée en valeur absolue avec le transistor souple ; cela est probablement dû à un nombre plus élevé de pièges à l'interface PMMA/pentacène du phototransistor sur substrat plastique, qui nécessite une température de recuit plus faible du PMMA.

5.3. Couplage OTFT et OLED

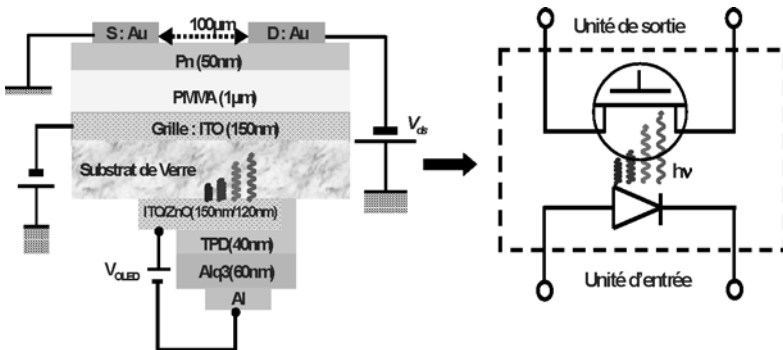


Figure 8.29. Structure du photocoupleur et circuit électrique équivalent.

Finalement, on peut facilement imaginer que l'on peut multiplier les composants/systèmes organiques en couplant entre eux différents composants organiques ; par exemple en remplaçant la stimulation optique produite précédemment par le rayonnement UV par une stimulation à l'aide d'une diode électroluminescente organique, on obtient un photocoupleur organique (figure 8.29). La figure 8.30 donne un exemple de réponse (caractéristique de sortie) avec une OLED verte ($L = 2\,500\text{ cd/m}^2$).

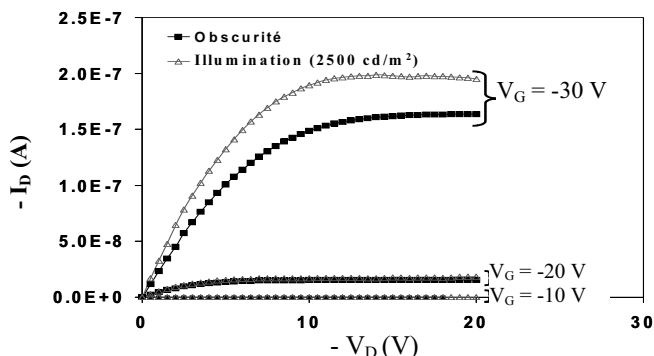


Figure 8.30. Caractéristiques de sortie $-I_D = f(-V_D)$ pour $V_G = -10\text{ V}$, $V_G = -20\text{ V}$ et $V_G = -30\text{ V}$ d'un transistor à base de pentacène (50 nm) testé dans l'obscurité et sous illumination à 550 nm.

6. Les méthodes de mesure de la mobilité

En dehors de la méthode de détermination de la mobilité par effet de champ (canal en SCO), de nombreuses autres méthodes ont été développées. À la fin du chapitre 7, nous avons présenté celle qui couple mesures de conductivité et de pouvoir thermoélectrique. Maintenant, nous allons présenter les autres méthodes, certaines ayant été spécifiquement développées pour les semi-conducteurs organiques.

6.1. Méthode basée sur l'utilisation de mesures diélectriques [mol 05]

6.1.1. Introduction

La mobilité μ est généralement déterminée par des mesures de temps de vol : pour une telle détermination (paragraphe 6.2), l'échantillon est positionné entre 2 électrodes, dont l'une est transparente, afin de pouvoir stimuler la photogénération des porteurs par un pulse lumineux dans une mince tranche de l'échantillon. Une ddp est alors appliquée entre les deux électrodes et du temps de transit mesuré entre ces deux électrodes on peut déduire la mobilité en faisant des hypothèses sur la répartition (gaussienne) des différents types de porteurs photogénérés. L'équipement nécessaire à cette technique est cependant assez spécifique, ce qui peut en limiter l'usage. Par ailleurs et comme nous venons de le voir, dans une mesure par effet de champ (OTFT), la mobilité dépend de la tension de grille [dim 02] : aussi, μ est généralement surévaluée par une telle détermination, et en plus la préparation d'un échantillon dans cette configuration TFT est assez délicate, en demandant notamment une longueur et une largeur de canal bien déterminées.

Aussi, il peut être commode de disposer de méthodes plus simples (sur le plan technologique) pour mesurer la mobilité.

C'est ainsi que la spectroscopie d'impédance, avec étude de la susceptance, a été utilisée [tsa 06]. L'admittance complexe du matériau est alors analysée en fonction de la fréquence, et il est possible de montrer que la susceptance (composante imaginaire de l'admittance) peut être reliée aux propriétés de transport de charges du matériau. Le tracé de la susceptance différentielle (simulé par ordinateur) présente alors en fonction de la fréquence un maximum à une fréquence τ_r^{-1} , telle que le temps de transit des porteurs τ_{dc} est donné par la relation $\tau_{dc} = 0,56 \tau_r$; de la connaissance de ce paramètre, on déduit ensuite la mobilité. Des vérifications expérimentales par comparaison avec des valeurs de mobilités obtenues par d'autres méthodes ont servi à valider cette technique, qui ne paraît pas cependant facile à utiliser vu la problématique de la simulation. Aussi, une technique diélectrique me semble-t-elle beaucoup plus convaincante et ne faisant pas appel à la simulation, a pu être développée.

6.1.2. Analyse diélectrique

Dans les matériaux organiques (Alq3 en particulier), les pièges induisent des niveaux qui peuvent être occupés par les porteurs durant les processus de transport, et comme ces pièges peuvent être caractérisés par une profondeur en énergie de E_t (hauteur à franchir dans le processus de transport), un modèle à deux puits de potentiel d'équilibre peut être utilisé [mol 04]. Au point de vue comportement diélectrique, il conduit à un modèle de type Debye à un temps de relaxation, classiquement représenté par un demi-cercle dans le plan diélectrique complexe : $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$, où la fréquence est le paramètre habituel ; on doit toutefois mentionner que les résultats expérimentaux s'écartent généralement de ce demi-cercle habituel, pour tenir compte d'une représentation diélectrique souvent plus complexe.

Afin d'interpréter les courbes expérimentales [mol 04], le matériau doit en fait être supposé contenir aussi bien des charges liées (dipolaires) que des porteurs libres. Il en résulte que la permittivité diélectrique peut alors s'écrire :

$$\underline{\varepsilon} = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon' - i(\varepsilon''_{\ell} + \varepsilon''_{dip}) \quad (1)$$

où ε''_{dip} représente la partie imaginaire de la permittivité diélectrique associée à la composante due aux charges liées, alors que ε''_{ℓ} est la composante imaginaire de la permittivité diélectrique correspondant aux charges libres. On peut remarquer qu'à cause d'une résistance de contact qui s'introduit généralement dans le circuit équivalent, les valeurs de ε' (partie réelle de la permittivité) peuvent être décalées vers les plus hautes valeurs ; ce décalage n'a cependant aucune influence sur les courbes de ε'' en fait seules utilisées dans cette méthode de détermination de la mobilité.

Comme $\varepsilon''_{\ell} = \frac{\gamma_0}{\omega}$ où γ_0 est la conductivité induite par les charges libres résiduelles

(qui se trouvent dans le matériau à l'équilibre thermodynamique, sans injection électrique), et qu'en première approximation les pertes dues aux charges liées peuvent être modélisées à l'aide des équations de Debye, la permittivité diélectrique peut être écrite sous la forme :

$$\underline{\varepsilon} = (\varepsilon' - i \varepsilon'')_{\text{dip}} - i \varepsilon''_{\ell} = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{1 + i\omega\tau} - i \frac{\gamma_0}{\omega} \quad (2)$$

où la partie imaginaire de la permittivité est donnée par (avec $\varepsilon'' = \varepsilon''_{\ell} + \varepsilon''_{\text{dip}}$) :

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\gamma_0}{\omega} \quad (3)$$

où ε_s et ε_{∞} sont les permittivités absolues à fréquence nulle et infinie (en fait à basse et haute fréquence), et τ est le temps de relaxation.

Afin de séparer les mécanismes dus aux charges résiduelles de ceux provenant des pertes dues aux effets dipolaires, nous avons représenté les pertes électriques en utilisant une échelle logarithmique $\log \varepsilon'' = f(\log \omega)$, comme représenté à la figure 8.31 (où la permittivité utilisée est en fait la permittivité relative $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$). Cette représentation permet de distinguer facilement la conductivité résiduelle γ_0 induite par charges libres (charges pseudo-libres) de la conductivité associée à la seule relaxation dipolaire.

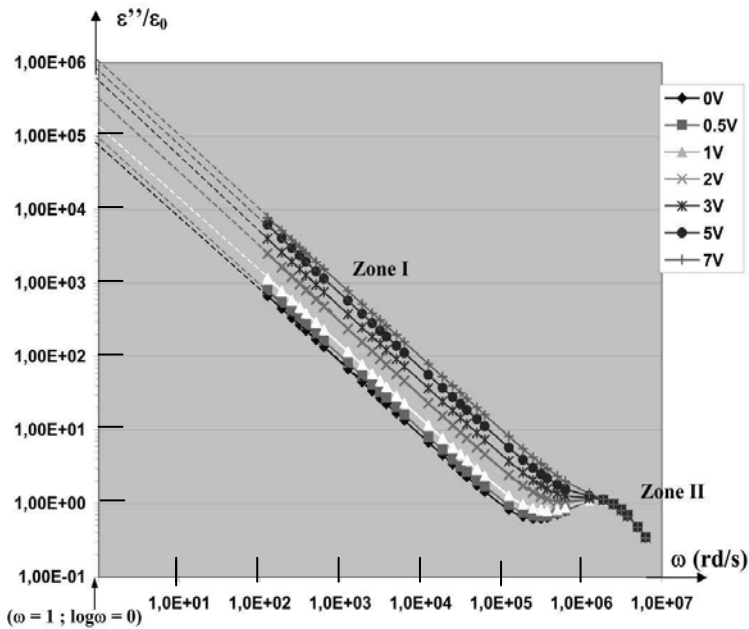


Figure 8.31. Courbes $\log(\varepsilon''/\varepsilon_0) = f(\log \omega)$ pour différentes tensions de polarisation.

À partir de l'équation (3), il est alors possible de déduire que :

• quand $\omega\tau \ll 1$, alors $\varepsilon'' = \varepsilon_I'' \approx \frac{\gamma_0}{\omega}$ (zone I)

$$\Rightarrow \log \varepsilon_I'' = \log \gamma_0 - \log \omega \quad (4)$$

• quand $\omega\tau \gg 1$, alors $\varepsilon'' = \varepsilon_{II}'' \approx \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\omega\tau}$ (zone II)

$$\Rightarrow \log \varepsilon_{II}'' = \log \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\tau} - \log \omega \quad (5)$$

• quand $\omega\tau = 1$, alors $\varepsilon'' \approx \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2} + \gamma_0\tau \approx \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2}$. Il est possible de voir que cette approximation est ici acceptable car numériquement nous avons : $\gamma_0\tau \approx 10^{-18} \ll \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \approx 10^{-11}$.

Comme les courbes $\log \varepsilon_I'' = f(\log \omega)$ et $\log \varepsilon_{II}'' = f(\log \omega)$ présentent une pente de -1 , leur différence (donnée par $z = \log \varepsilon_I'' - \log \varepsilon_{II}''$) est telle que $z = \log \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\gamma_0\tau}$, valeur indépendante de ω .

De plus, l'extrapolation à $\log \omega = 0$ donne directement γ_0 .

6.1.3. Caractéristique électrique $I(V)$

Dans les matériaux organiques ou amorphes, 3 régions principales (cf. le chapitre 5) peuvent apparaître sur les caractéristiques $I(V)$: figure 8.32 :

• à basses tensions (zone 1), une région linéaire représentée par la loi d'Ohm : $J = q n_0 \mu E = q n_0 \mu \frac{V}{d}$. La pente est $S = 1$ dans la représentation $\log J = f(\log V)$.

n_0 représente la densité des porteurs impliqués dans le mécanisme de conduction décrit par la conductivité $\gamma_0 = q n_0 \mu$. Ici, ces porteurs correspondent aux charges résiduelles dans le matériau à l'équilibre thermodynamique et sans injection, et ce sont eux qui génèrent la conductivité résiduelle γ_0 en l'absence de dopage. Ces porteurs peuvent être induits par des impuretés et/ou par des électrons thermiquement activés à travers le gap du matériau (en fait cette contribution est négligeable ici vu la largeur du gap des matériaux considérés) ;

• à des tensions intermédiaires (typiquement quand V est compris entre 10 V et 25 V : zone 2), il y a un accroissement important de J avec V , bien décrit par le mécanisme TCL (courant de type « *Trapped Charge Limited* ») qui suit la loi : $J_{TCL} \propto V^{m+1}/d^{2m+1}$; quand V est suffisamment grand, (zone 3 où typiquement $V > 25$ V), tous les pièges sont

remplis, et la loi SCL (pour *Space Charge Limited* : $J_{SCL} = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3}$) est observé avec une pente égale à 2 dans la représentation $\log J = f(\log V)$.

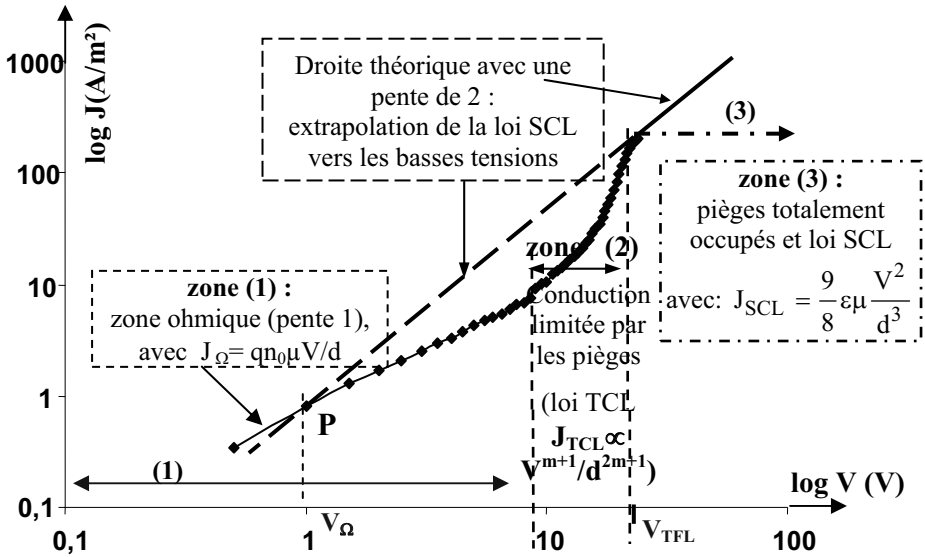


Figure 8.32. Caractéristique $I(V)$ avec les différents régimes.

6.1.4. Détermination de la mobilité

Dans les zones 1 et 3, la mobilité μ est la même car les processus 1 et 3 n'impliquent pas les pièges :

- zone 1 de la figure 8.32 qui représente une conduction ohmique due à des porteurs libres résiduels qui *a priori* ne font pas intervenir des niveaux pièges. En effet, comme les pièges sont généralement localisés vers $E_t = 0,15$ eV et comme la largeur de bande dans Alq3 est voisine de 2,6 eV (si bien que le niveau de Fermi positionné en milieu de gap se trouve vers 1,3 eV $\gg 0,15$ eV), on peut supposer que seuls interviennent des pièges peu profonds. Dans cette région de faible polarisation, le niveau de Fermi (E_F) et le pseudo-Fermi (E_{Fn0}) se recouvrent, si bien que la densité des porteurs piégés (n_{0t}) est

$$\text{donnée par } n_{0t} = \frac{N_t}{1 + g_n^{-1} \exp[(E_t - E_{Fn0})/kT]} \approx 0 \text{ où } N_t \text{ est la densité des pièges et } g_n \text{ le}$$

facteur de dégénérescence. Dans la zone 1, la mobilité effective est donc la mobilité μ des électrons (chapitre 5 et [kao 81]) ;

- zone 3 : conduction SCL obtenue pour des tensions suffisamment élevées pour lesquelles tous les pièges sont alors remplis et ne modifient pas la mobilité μ .

Quand une zone intermédiaire avec effet des pièges apparaît, la tension seuil V_{Ω} (séparant la conduction intrinsèque du régime SCL) est alors obtenue à partir de l'intersection de l'extrapolation de la loi SCL (qui s'étend vers la tension les plus basses)

avec la loi ohmique. Ainsi V_{Ω} est donné par la condition :

$$(J_{\Omega})_{V=V_{\Omega}} = (J_{SCL})_{V=V_{\Omega}}. \text{ Cela conduit à } V_{\Omega} = \frac{8 q n_0 d^2}{9 \epsilon}, \text{ d'où } n_0 = \frac{9 \epsilon}{8 q d^2} V_{\Omega}.$$

Avec γ_0 obtenu comme indiqué précédemment, et avec $\gamma_0 = q n_0 \mu$, la mobilité (des porteurs qui ne transitent pas par les pièges) est alors donnée par : $\mu = \frac{\gamma_0}{q n_0}$.

6.1.5. Application au cas de l'Alq₃

- Analyse diélectrique : les mesures diélectriques peuvent être effectuées classiquement avec un pont (par exemple pont HP4284 qui fonctionne entre 20 Hz et 1 MHz) ; la couche « diélectrique » Alq₃ doit être mise sous forme d'un film (100 nm d'épaisseur environ) pris en sandwich entre deux électrodes en ITO et en Al typiquement. Sur la figure 8.31, deux régions apparaissent dans la représentation $\log(\epsilon''/\epsilon_0) = f(\log \omega)$. Aux basses fréquences (zone I), on obtient une pente de -1 qui provient de la conductivité γ_0 par des charges résiduelles pseudo libres. À hautes fréquences (zone II), nous observons des pics d'absorptions dus à la relaxation. De plus, on peut déterminer la conductivité γ_0 pour chaque tension de polarisation et nous pouvons ainsi séparer la réponse purement diélectrique de celle provenant des porteurs libres résiduels.

Avec $V = 0$ (en l'absence de polarisation continue V), l'extrapolation (figure 8.31) à $\log \omega = 0$ de la courbe $\log(\epsilon''/\epsilon_0) = f(\log \omega)$ conduit à $\epsilon''/\epsilon_0 \approx 8 \times 10^4$, c'est-à-dire : $\epsilon'' \approx 7 \times 10^{-7}$. Alors : $\gamma_0 \approx 7 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$.

Utilisons à nouveau la figure 8.31 : quand une tension de polarisation est superposée à celle du test de mesure diélectrique, la conductivité γ_0 est déplacée vers des valeurs plus élevées lorsque la tension de polarisation augmente, et en réalité γ_0 dépend donc du champ si bien que $\gamma_0 = \gamma_0(E)$ tout comme $\mu = \mu(E)$.

Pour $V = 7 \text{ V}$, on a au moins un ordre de grandeur d'augmentation et alors $\gamma_0(E) \approx 7 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$.

- Tension seuil et densité de porteurs : dans le cas étudié, et comme le montrent les caractéristiques données à la figure 8.32, la densité de courant dépend du volume/nature du matériau (lois SCL ou TCL qui dépendent du volume), et ne suit pas une loi d'injection (loi de type effet de champ décrite par un effet Schottky ou loi Fowler-Nordheim), comme vérifié par ailleurs. On obtient le comportement SCL uniquement dans un petit domaine autour 25 V. À plus hautes tensions, l'échantillon est détérioré par des claquages électriques.

À partir des caractéristiques $I(V)$: (figure 8.32), on peut déduire que $V_{\Omega} = 1 \text{ V}$.

Avec $\epsilon_r = 3.5$, $d = 100 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ m}$, on obtient alors :

$$n_0 = \frac{9 \cdot 3.5 \times 8.85 \times 10^{-12}}{8 \cdot 1.6 \times 10^{-19} \times 10^{-14}} \\ \approx 2 \times 10^{22} \text{ m}^{-3} = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

Cette valeur est plus élevée que celle indiquée par Burrows [bur 96], qui est basée sur une sur-estimation de la mobilité pour obtenir n_0 dans le régime ohmique.

- Valeur de la mobilité : à partir des valeurs expérimentales, on peut alors déduire que :
 - sans tension de polarisation ($V = 0$ V) :

$$\mu(E) = \frac{\gamma_0}{q n_0} = \frac{7 \times 10^{-7}}{1.6 \times 10^{-19} \times 2 \times 10^{22}} \approx 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s} = 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Cette valeur est en bon accord avec celle obtenue par ailleurs par mesure de temps de vol [kep 95], ou par électroluminescence transitoire [bar 00] ;

- pour $V = 7$ V, une augmentation d'un ordre de grandeur est atteint pour $\gamma_0(E)$, et alors $\gamma_0(E) \approx 7 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$. En conséquence, la mobilité est aussi augmentée d'un ordre de grandeur pour atteindre $\mu(E) = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Il peut ainsi être conclu que pour les films d'Alq3, comme souvent dans les systèmes organiques, la mobilité des porteurs augmente avec le champ appliqué. La figure 8.33 vérifie que la mobilité suit une loi de type Poole-Frenkel : ($\mu(E) = \mu_0 \exp[\alpha E^{1/2}]$) : cf. chapitre 5), sauf comme habituellement dans le domaine des très basses tensions. Ainsi, cet accroissement de la mobilité avec la tension de polarisation montre que la mobilité déterminée en configuration TFT sur-estime la « vraie » mobilité.

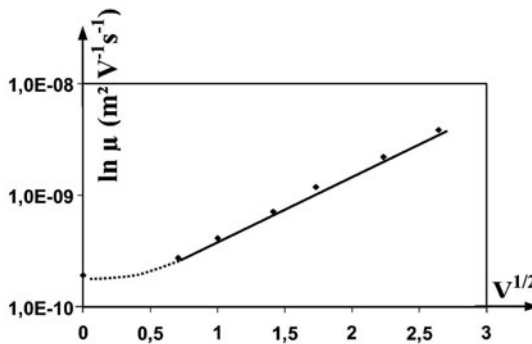


Figure 8.33. Courbe $\log \mu = f(V^{1/2})$, unités MKS.

Il est également bon de noter que l'Alq3 est un matériau où les électrons sont majoritaires si bien qu'un transport unipolaire peut être considéré. Comme pratiquement tous les semi-conducteurs organiques présentent une conduction avec un type de porteurs largement majoritaires (soit de type n, soit de type p, même si le caractère ambipolaire a été, comme nous l'avons dit, reconnu ces dernières années pour un certain nombre de ces matériaux), cette méthode de détermination de la mobilité peut être largement utilisée en électronique organique. De plus, l'effet du signe de la tension de polarisation superposée au signal de mesure diélectrique peut être exploité pour isoler un type de conduction.

6.2. Mesure de la mobilité par mesure de temps de vol (technique TOF pour Time of Flight)

Dans ce type de mesure de temps de vol, l'échantillon, dont l'épaisseur doit être si possible de l'ordre du millimètre, est muni de deux contacts électriques : celui de la face avant doit être semi-transparent afin de permettre la transmission de l'excitation lumineuse, produite sous la forme d'un pulse, à la couche dont on veut mesurer la mobilité des porteurs (figure 8.34).

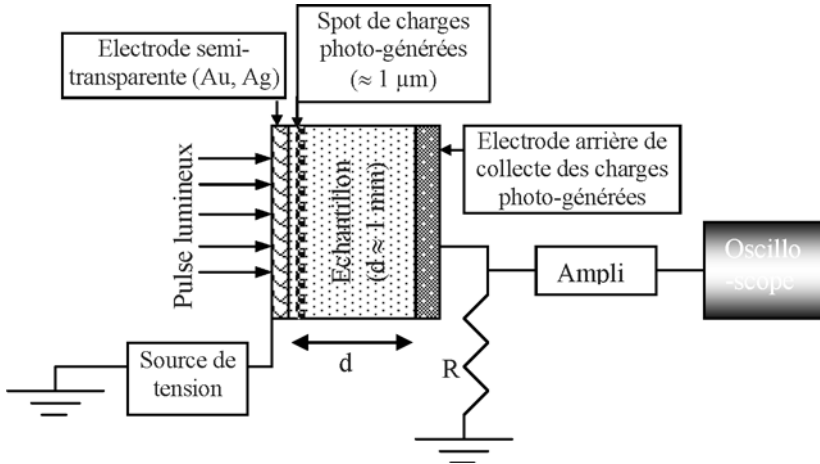


Figure 8.34. Appareillage de mesure de temps de vol.

L'excitation de la couche, et la photogénération des porteurs qui en résulte, doivent rester limitées à une fine tranche de l'échantillon, pour que soit produit en définitive un spot étroit de charges se prêtant à une mesure précise de son temps de dérive ; pour cela, la longueur d'onde d'excitation doit être très largement inférieure à la longueur d'onde associée au seuil d'absorption (énergie d'excitation bien supérieure à l'énergie correspondant au seuil d'absorption pour que l'excitation lumineuse soit absorbée sur moins de $1 \mu\text{m}$ si possible) : s'il n'en était pas ainsi, l'excitation pénétrerait fortement dans le matériau et photogénérerait une large distribution de charges. En fonction de la polarité de la tension continue appliquée entre les deux électrodes, un type donné de charges (électrons ou trous) s'écoule vers l'électrode de collecte, avec une vitesse égale à la vitesse de dérive v_d du type de charges ainsi sélectionnées.

Dans le cas idéal, la couche de charges photogénérées atteint l'électrode arrière après un temps de transit t_t bien défini, à partir duquel on peut déduire la mobilité de dérive : si d représente l'épaisseur de l'échantillon, on a alors $d = v_d t_t$; si V est la tension continue appliquée, le champ électrique entre les électrodes est $E = V/d$, et si on appelle μ_d la mobilité de dérive des porteurs telle que $v_d = \mu_d E$, on a finalement $d = v_d t_t = \mu_d \frac{V}{d} t_t$, dont on déduit :

$$\mu_d = \frac{d^2}{V t_t}.$$

En fait, les charges peuvent être de nature un peu différente, ce qui induit un phénomène de dispersion (qui peut par exemple, dans un transport par saut, être expliqué par une distribution des charges sur les niveaux localisés associés à la fonction densité des états qui peut être une gaussienne : §6.5 du chapitre 4). La vitesse de dérive peut alors être distribuée selon une gaussienne, ce qui produit un élargissement du spot de charges photogénérées au fur et à mesure qu'il s'écoule vers l'électrode arrière ; il en résulte une modification de la forme du signal ($I(t)$ si l'excitation lumineuse est produite sous forme d'un pulse) autour de la valeur du temps de transit t_t : figure 8.35.

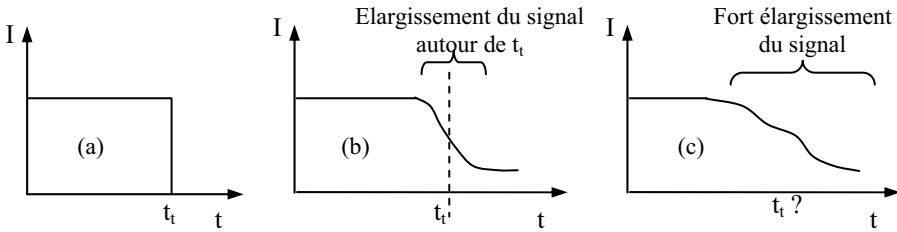


Figure 8.35. Forme du signal dans le cas (a) idéal sans distribution des vitesses, (b) réel avec une distribution des vitesses selon une gaussienne, et (c) avec une large dispersion.

De plus, la constante de temps τ du circuit de mesure contribue elle aussi à l'élargissement du signal (avec $\tau = RC$ où R est la résistance de charge à l'entrée de l'oscilloscope, et C la capacité de l'échantillon d'étude pris en sandwich entre deux électrodes).

Aux instants $t_0 = 0$, $t = t_1$, $t = t_2 \dots$ la couche de charge est ainsi distribuée comme représenté à la figure 8.36, sur laquelle on voit l'élargissement de la couche (du spot de charges) au fur et à mesure que le déplacement x augmente et que le temps s'écoule, avec l'effet de la dispersion de la vitesse sur la largeur de la couche de charges (et sur la hauteur du pic qui diminue au fur et à mesure de l'écoulement puisque les charges se distribuent sur une largeur de plus en plus grande).

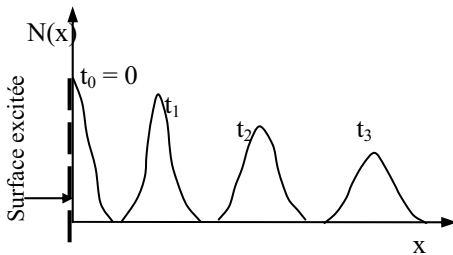


Figure 8.36. Évolution de la forme du spot de charge selon la profondeur x et relevée à différents instants $t_0, t_1, t_2, t_3 \dots$

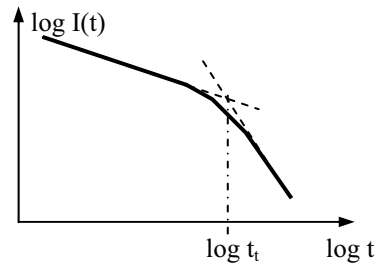


Figure 8.37. Détermination du temps de transit t_t à l'aide d'une représentation « log log ».

De façon encore plus marquante, des mesures sur des matériaux amorphes (comme des couches de sélénium amorphe ou des polymères dopés avec des molécules de différentes énergies d'ionisation) montrent un fort écart à la distribution statistique des vitesses selon une gaussienne. Le signal $I(t)$ a une forme très distribuée et très large se prêtant très mal à la détermination d'un temps de transit (figure 8.35-c). On utilise alors usuellement le tracé de $\log I(t)$ en fonction de $\log t$ (figure 8.37) : cette échelle « log log » conduit en général à la visualisation de deux droites de pentes différentes dont le point d'intersection sert généralement à définir le « temps de transit » t_t .

En général, ce temps de transit et la mobilité que l'on en déduit dépendent de l'intensité du champ E appliqué, ainsi que de l'épaisseur de l'échantillon ; la mobilité apparaît souvent thermiquement activée, avec une loi d'évolution en fonction de la température différente de la loi suivie par la conductivité.

Une mesure sous faible excitation lumineuse permet de considérer que le champ électrique externe n'est pratiquement pas modifié dans le volume de l'échantillon, ce qui simplifie l'interprétation de la forme des courants transitoires. Inversement, sous forte excitation lumineuse, des mécanismes additionnels doivent être pris en compte, comme les recombinaisons bimoléculaires de charges : avec une forte intensité de pompe laser, une grande quantité de charges est photogénérée dans l'échantillon, constituant un réservoir de charges bien plus important que la quantité de charges générée aux électrodes par la tension de polarisation externe V .

Ainsi, la forme des courants transitoires dépend de l'intensité lumineuse : faible courant de charge (SCC pour *Small Charge Current*) à faible intensité d'excitation lumineuse, courant perturbé par une charge d'espace (SCPC pour *Space Charge Perturbed Current*) à intensité lumineuse modérée, SCLC (pour *Space Charge Limited Current*) à forte excitation lumineuse.

C'est ainsi que des mesures de temps de vol avec de fortes intensités d'excitation lumineuses ont permis d'étudier les recombinaisons de charges dans un composite MDMO-PPV:PCBM [piv 07]. La présence de recombinaisons bimoléculaires de type Langevin a été prouvée suite à l'indépendance du temps de transit par rapport à l'intensité de l'excitation lumineuse (qui montre que les porteurs de charges du réservoir se recombinaient durant le temps de transit, et ce même aux plus fortes intensités d'excitation lumineuses).

Finalement, dans le cas du composite RRP3HT:PCBM (RRP3HT désigne le P3HT régio-régulier), des mobilités de l'ordre de $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ont été mesurées par TOF.

6.3. La méthode CELIV (Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage) et photo-CELIV

Une limitation de la mesure de mobilité par la méthode TOF provient du fait que le temps de relaxation du matériau τ_σ doit être plus long que le temps de décalage τ_D entre l'application de la tension de polarisation et l'instant d'application de l'excitation lumineuse (t_D) : $\tau_\sigma \gg \tau_D$; dans ce cas, le champ électrique peut être considéré comme pratiquement constant entre l'instant de son application et celui où l'excitation lumineuse est appliquée. Cette condition n'est pas remplie lorsque le temps τ_σ est trop

court ($\tau_\sigma \approx \frac{\epsilon_0}{\sigma}$: cf. relaxation d'un conducteur : §1.3.5. du chapitre 1 de [mol1 04]), ce

qui est obtenu pour des matériaux à conductivité relativement élevée (pour $\sigma \approx 10^{-3} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ on a $\tau_\sigma \approx 10^{-8} \text{ s} = 10 \text{ ns}$). Il en résulte que la méthode TOF ne peut bien s'appliquer qu'aux matériaux de conductivité relativement faible [piv 05].

De plus, il faut que τ_σ soit plus grand que le temps de transit t_t relativement court : si cette condition n'est pas remplie, le nombre de porteurs en équilibre est suffisant pour produire une redistribution du champ électrique dans l'échantillon en un temps inférieur à τ_t ; de plus, le paquet de charges de dérive disparaît alors avant son arrivée à l'électrode opposée, puisqu'alors les charges de dérive relaxeraient avant d'avoir atteint l'électrode arrière [jus 00].

En définitive, les mesures par TOF permettent en général de bien étudier le transport des charges photogénérées, mais pas le transport des charges en équilibre, comme celles rencontrées dans des composants comme les OLEDs ou les OTFTs. C'est pour pallier ces inconvénients que la technique CELIV (*Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage*) a été développée, avec sa variante la méthode photo-CELIV. Le montage expérimental et le circuit de mesure sont les mêmes qu'en technique TOF, sauf qu'ici le signal de tension est appliqué par pulses (de durée t_{pulse} avec un temps de délai entre 2 pulses de t_d), et dont la forme correspond à une variation linéaire croissante de la tension V avec le temps : signal triangulaire de pente A tel que $A = V/t$; c'est ce signal qui sert à extraire les charges en équilibre (figure 8.38).

De plus, si le matériau étudié est peu dopé et présente donc une faible conductivité, un pulse de lumière doit être appliqué avant l'application du signal triangulaire (qui n'est ainsi appliqué qu'après un délai t_{del} suffisant après la génération du pulse lumineux) : technique photo-CELIV.

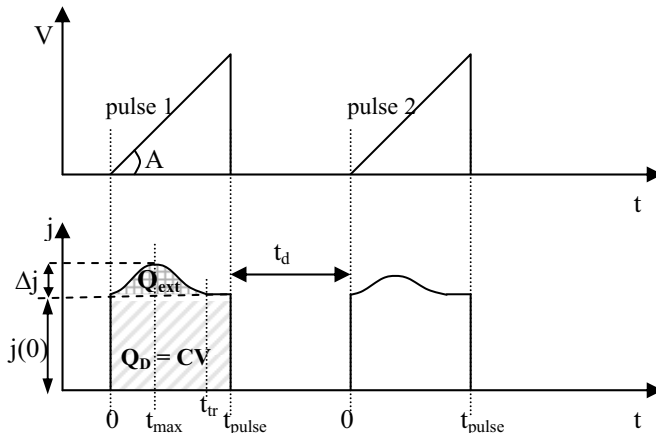


Figure 8.38. Illustration de la méthode CELIV ; le premier pulse correspond à $\tau_\sigma \approx t_{tr}$; $j(0)$ est la densité de courant provenant du courant de déplacement, c'est-à-dire de la capacité, avec une charge $Q_D = CV = S \int_0^{t_{\text{pulse}}} j(0) dt$; Δj correspond au courant généré par les charges extraites à l'électrode arrière, et en quantité $Q_{\text{ext}} = S \int_0^{t_{\text{pulse}}} \Delta j dt$ (S : surface de l'électrode arrière).

Au niveau des courants, juste à l'application du signal de tension, la densité de courant $j(0)$ correspond au courant de déplacement : $j(0) = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial E}{\partial t} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial(V/d)}{\partial t}$; avec $V(t) = At$, on a $j(0) = \epsilon_0 \epsilon_r A/d$; cette densité de courant est associée à la capacité qui dépend de la géométrie (épaisseur d) du système, et peut être utilisée pour déterminer soit la permittivité du matériau (si d est connue), soit l'épaisseur de ce matériau (si ϵ_r est connue). Suite à l'application du triangle de tension, une densité de courant supplémentaire est rapidement générée : elle correspond à un courant de conduction Δj produit par les charges alors transportées dans le film ; ce courant croît jusqu'à ce que les charges commencent à être extraites par l'électrode arrière. Le temps t_{\max} nécessaire à l'obtention du courant d'extraction maximum (figure 8.38) est en fait le paramètre utilisé pour déterminer expérimentalement la mobilité μ des porteurs : ainsi, les expressions de μ sont issues de l'intégration de l'équation de Poisson (intégration qui conduit à une équation de Riccati), et dont les solutions dépendent des hypothèses formulées pour τ_σ ... tout cela pour dire que l'on doit pouvoir utiliser la CELIV sans pour autant être obligé de connaître le détail de l'origine des formules utilisées.

Il est ainsi trouvé [jus 00] :

- pour $\tau_\sigma \geq t_{tr}$ (ou $\Delta j \ll j(0)$) : matériau de faible conductivité : $\mu = K \frac{d^2}{At_{\max}^2}$, avec $K = 2/3$ pour un courant volumique de porteurs, et $K = 2$ pour une photogénération en surface ;
- pour $\tau_\sigma \ll t_{tr}$ (ou $\Delta j \gg j(0)$) : matériau de forte conductivité : $\mu = \frac{d^2 \tau_\sigma}{At_{\max}^3} = \frac{d^2 j(0)}{At_{\max}^2 \Delta j}$;
- pour $\tau_\sigma \approx t_{tr}$ (ou $\Delta j \approx j(0)$) : matériau de conductivité modérée : $\mu = K \frac{d^2}{At_{\max}^2 (1 + 0,36 \Delta j / j(0))}$.

L'étude de la relaxation des charges photogénérées est pour sa part conduite en appliquant des pulses espacés de t_d . La densité p_h des charges photo-induite est finalement exprimée en fonction de la quantité de charge extraite : $p_h = 2Q_e / qSd$.

C'est ainsi qu'a été étudiée la mobilité dans le RRP3HT et le PPV [jus 00] : les courants de charge transitoires ont été modélisés avec une distribution gaussienne des états localisés [bäs 93] ; un bon accord a été obtenu entre les mobilités mesurées par cette méthode et celles issues d'une modélisation de la mobilité selon un modèle de Poole Frenkel où le temps de relaxation (c'est-à-dire le temps de libération des charges des états localisés) dépend du champ électrique.

Cette technique CELIV a été aussi utilisée pour étudier le transport et les recombinaisons dans les composites donneur-accepteur développés dans le cadre des cellules solaires organiques [piv 07]. C'est ainsi qu'il a été trouvé que la mobilité des porteurs est au moins plus grande d'un ordre de grandeur dans les composites

RRP3HT:PCBM que dans les composites MDMOPP :PCBM. De plus, il a été relevé qu'il y avait une diminution des recombinaisons bimoléculaires dans les films RRP3HT:PCBM comparées aux recombinaisons de type Langevin observées dans les composites MDMOPPV:PCBM ; finalement, il a été possible d'expliquer pourquoi les porteurs ont une durée de vie plus longue dans le composite RRP3HT:PCBM, ce qui conduit à des photocourants et des rendements de conversion élevés dans les cellules solaires à base de ce composite.

6.4. Mesure de mobilité non destructive : spectroscopie terahertz résolue en temps

La technique de spectroscopie terahertz résolue en temps (TRTS pour « *Time Resolved terahertz Spectroscopy* ») a été récemment appliquée à la détermination de la mobilité dans les organiques [ese 08]. C'est une technique optique non destructive qui mesure, avec une dynamique de temps très court (jusqu'à quelques nanosecondes), la migration locale de charges ; elle n'analyse ainsi que des domaines infimes, contrairement aux mesures électriques qui sondent le matériau sur des dizaines ou centaines de microns ; cette méthode est ainsi insensible à la taille des grains, aux défauts (dislocations) et aux effets d'interfaces qui eux interviennent obligatoirement lors des mesures électriques et alors associés aux déplacements des porteurs dans des domaines de grande taille. Une bonne corrélation peut alors avoir lieu entre les résultats issus des deux types de mesures si le paramètre d'étude est uniquement sensible à des effets de structure (masse molaire par exemple). C'est cette démarche qui a permis ainsi d'étudier l'effet de la masse molaire sur la mobilité dans le P3HT : dans les deux cas, un accroissement de la mobilité par un facteur 4 est obtenu en faisant passer la masse molaire de 17,5 kD à 153,8 kD.

6.5. Résultat : comportement général de la mobilité et quelques valeurs

6.4.1. Comportement général

Au paragraphe 6.5 du chapitre 4 nous avons introduit la forme théorique des expressions généralement utilisées pour décrire le comportement des mobilités.

En fait, jusqu'aux années 1980 [kao 82], dans les solides organiques, du fait des faibles valeurs des mobilités et des faibles libres parcours moyen (l.p.m.), il était admis qu'entre 2 collisions, les porteurs ne pouvaient pas prendre beaucoup d'énergie au champ appliqué, si bien que le transport et donc les mobilités étaient considérés comme gouvernés que par la température T (l'agitation thermique et les barrières à franchir), et que les mobilités étaient indépendantes du champ appliqué (contrairement aux inorganiques). On a vu au chapitre 4 (§6.5) qu'en réalité des équations sont maintenant beaucoup plus complètes, avec des termes en exponentielles croissante et décroissante en présence de champ électrique.

En général, il est admis que pour les petites molécules, la mobilité de dérive des porteurs croît avec le champ électrique : en présence de désordre énergétique (désordre diagonal), le champ électrique assiste les électrons pour franchir les barrières de potentiel dues à la différence d'énergie entre les sites ce qui affecte la mobilité [ioa 98] : elle suit en fonction du champ électrique une sorte de loi de type Poole-Frenkel (qui elle porte sur la concentration : cf. chapitre 5) de la forme : $\mu \propto \mu_0 \exp(\alpha E_a^{1/2})$, qui doit être en fait modifiée (relation 11 du §7.1). Comme nous l'avons vu au chapitre 4, des formules plus complètes ont été finalement proposées pour tenir compte de la croissance

de la mobilité en présence de désordre énergétique (notamment la formule issue du modèle GDM où le paramètre σ_t est introduit pour décrire ce désordre énergétique).

Au contraire, dans certains matériaux (polymères dopés avec des molécules en faible concentration, soit environ 5 à 25 % en masse), les mobilités décroissent à partir d'une certaine valeur du champ appliqué E_a . Cet effet a été attribué au désordre spatial (désordre « non diagonal ») associé à des distances variables entre molécules [gre 95] ; le modèle GDM introduit précisément le paramètre Σ pour tenir compte de l'effet de ce désordre spatial.

Qualitativement (figure 8.39), on peut penser qu'en champ faible il y a beaucoup de chemins de transport faciles (sauts à courte distance dans des directions différentes du champ électrique), qui deviennent supprimés en champ fort qui oriente les collisions et donc le transport : la mobilité diminue alors en champ croissant.

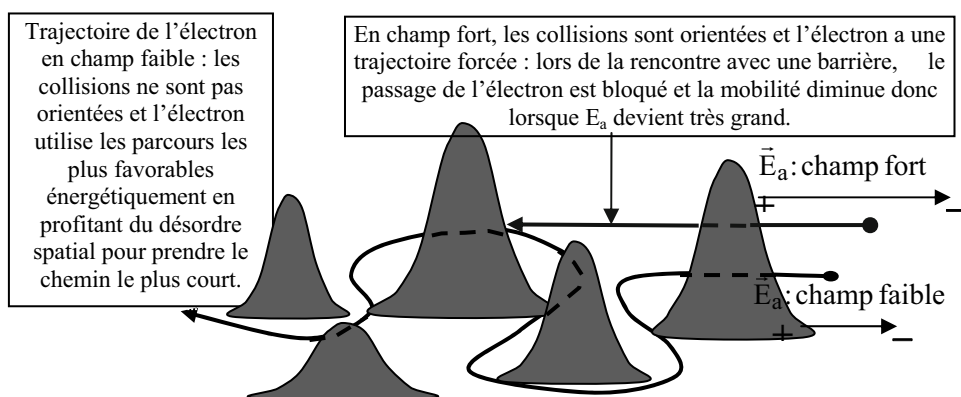


Figure 8.39. Mécanisme qualitatif de transport électronique en champ faible ou fort.

Par ailleurs, il a été noté que la mobilité des charges dépend aussi de leur concentration, tout comme de la masse molaire du polymère. Ces effets seront précisés par la suite.

6.4.2. Quelques valeurs de mobilité

On présente dans le tableau 8.1 les valeurs (ou ordres de grandeur) des mobilités des matériaux les plus couramment utilisés en électronique organique, et ce aussi bien pour les petites molécules, les oligomères que pour les polymères ; à titre comparatif, en tête du tableau on rappelle l'ordre de grandeur de la mobilité dans les semi-conducteurs inorganiques courants.

Les méthodes de mesures sont très souvent basées sur des déterminations en configuration transistor à effet de champ (ce qui en principe tend à surestimer les résultats [sir 02]) ; les références dont sont issues les valeurs sont indiquées et proviennent en général (directement ou indirectement quand la référence est celle d'un ouvrage qui a déjà regroupé certains résultats) d'articles récents.

Matériau	Mobilité (en cm ² /V.s)	Référence
GaAs cristallin (électrons)	8 500	[pet 07]
Si cristallin (électrons)	1 500	[pet 07]
a:Si	0,32 – 0,39	[lee 09]
C60	0,3	[pet 07]
Rubrène	2,6 – 4,6	[bri 06]
CuPc monocristal	1	[syl 06]
CuPc	10 ⁻³	[liu 09]
CuPc	0,02	[ong 06]
Alq3	10 ⁻⁶	[mol 05], [liu 09]
α-sexithiophène	0,03	[ong 06]
Oligomères de thiophène	10 ⁻⁴ – 10 ⁻¹	[pet 07]
Oligomère fluorène - thiophène	0,11	[ong 06]
Oligo-p-phénylènevinylène	0,12	[ong 06]
PTCDA	10 ⁻⁴	[liu 09]
Pentacène	1,23	[dim 02]
Pentacène	10 ⁻³ – 1	[pet 07]
Pentacène	2.10 ⁻³ – 3,3	[ong 06]
Pentacène	0,4 (trous) – 0,05 (électrons)	[sin 05]
Pérylène (cristal)	0,4 (trous) – 5,5 (électrons)	[dim 02]
Dérivés du pérylène : PTCDI ou PTCDA (pérylène tétracarboxylique di-imide ou di-anhydride)	10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁵	[dim 02]
Polyacétylène	10 ⁻⁴	[pet 07]
Polythiophène	10 ⁻⁵	[pet 07]
RR-P3HT	0,2	[wan 03]
Regio-« Random » poly-3-alkyl thiophène	10 ⁻⁵	[ong 06]
Regio-Régulier poly-3-alkyl thiophène	0,045 – 0,1	[ong 06]
Polyfluorène	> 3.10 ⁻⁴	[red 98]
MDMO-PPV	0,85.10 ⁻⁵ à 2,8.10 ⁻⁵	[moz 06]
MDMO-PPV (trous)	10 ⁻⁶	[blo 97]
PCBM (électrons)	10 ⁻³	[mih 03]
PCDTBT (polycarbazole)	0,02 – 0,03	[cho 09]
(RR-P3HT):PCBM (1:1)	2,0. 10 ⁻³ (électrons) 1,7.10 ⁻³ (trous)	[cho 06]

Tableau 8.1. Valeur des mobilités des principaux matériaux utilisés en électronique organique ; pour comparer, valeur pour GaAs, Si cristallin, Si amorphe (a:Si).

6.6. Propriétés de la mobilité dans les organiques ; exemples d'application

6.6.1. Propriétés de la mobilité dans les organiques

De manière assez générale, on peut constater que la mobilité dans les organiques se rapproche maintenant de celle mesurée pour le silicium amorphe, et que dans le cas des petites molécules, certains matériaux ont une mobilité qui dépasse même celle du silicium amorphe (comme le rubrène et le pentacène).

De façon très résumée, on peut dire que la mobilité dépend fortement de la structure organisée ou non du matériau : voir par exemple les écarts de valeur dans le cas de la phthalocyanine de cuivre (CuPc), du pentacène, du poly-3-alkyl-thiophène de type RRa (« Regio-Random ») et de type RR (Régio-Régulier) ; dans le cas du P3HT, son comportement est également discuté en fonction de sa luminescence au §6.6.2. Cette propriété de dépendance en fonction de la structure a été largement mise en évidence dans le cas des transistors OTFTs à semi-conducteur organique. L'effet du dopage peut aussi influencer cette mobilité : ainsi des auteurs [ma 08] signalent qu'ils ont obtenu une augmentation par un facteur 30 de la mobilité dans le P3HT suite à un faible dopage avec 0,2 % en masse de F4-TCNQ ; il faut toutefois signaler que la mobilité de départ ($4,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$) est modeste pour du P3HT comparée à celle donnée dans le tableau 8.1 [wan 03], et qu'elle reste limitée à $2,07 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ pour un dopage en masse de 0,6 % en F4-TCNQ.

Comme nous l'avons signalé, la mobilité peut être liée à la concentration des porteurs. Ainsi, cet effet a été observé pour la mobilité des trous dans une diode et un OTFT en P3HT [sir 05]. D'autres auteurs [den 07] ont relevé dans la littérature que la mobilité est plus élevée de plusieurs ordres de grandeurs dans une structure de transistor à effet de champ que dans une OLED, et ce à cause d'un accroissement de la concentration des charges, notamment pour des concentrations supérieures à 10^{16} cm^{-3} [tan 03]. De même, dans le cas d'une diode en PPV, l'augmentation du courant SCLC pour les tensions les plus élevées est plus due à un accroissement de la mobilité des charges par l'action d'une concentration élevée qu'à une augmentation de la mobilité par l'effet (positif) du champ [blo 96]. Inversement, pour d'autres auteurs [ark 03], dans des milieux désordonnés, la mobilité peut aussi décroître à concentration de charges croissante à cause de l'effet additionnel de pièges coulombiens dus au dopage en porteurs de charges.

La mobilité peut aussi dépendre de la masse molaire du polymère, comme indiqué précédemment (technique de mesure TRTS). C'est ainsi qu'il a été montré par des mesures de mobilité sous effet de champ que la mobilité dans le P3HT pouvait passer de $0,04 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ à $0,16 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ lorsque la masse molaire du polymère passe de 5,5 à 11 kDa (alors que la résistance de contact diminue de 1,7 à 0,6 M Ω) ; un modèle qualitatif basé sur le repliement des chaînes a été proposé pour interpréter un tel comportement [sin 08].

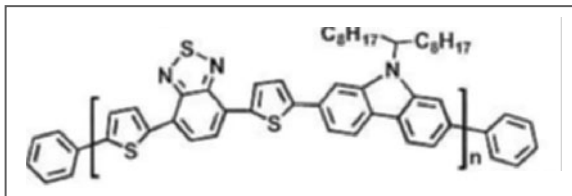


Figure 8.40. Formule chimique du PCDTBT dont la mobilité est indiquée dans le tableau 1

Une propriété importante pour les applications est la stabilité de cette mobilité : une étude récente [cho 09] a montré que le PCDTBT (un dérivé du poly(2,7-carbazole : voir figure 8.40) présentait une stabilité très satisfaisante : en un mois, et en l'absence de toute couche de passivation et à l'air libre, on a une diminution très modérée de la mobilité qui passe simplement d'environ $0,02 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ à $0,01 \text{ cm}^2/\text{V.s}$; cette diminution est encore beaucoup plus faible, pour ne pas dire insignifiante, sous atmosphère d'azote.

6.6.2. Mobilité et luminescence

Comme nous l'avons déjà signalé au chapitre 6, §4.1, des études comparatives de mobilité ont été menées entre films de P3HT (poly-3-hexylthiophène) de type RRA (« Regio-Random ») et RR (Régio-Régulier) : les mobilités sont beaucoup plus grandes dans ce dernier ($\approx 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V.s}$) à cause d'un ordre structural très élevé [sir 99]. En effet, il s'y produit une auto-organisation des chaînes de P3HT qui génère une structure lamellaire normale au plan du substrat ; les couches lamellaires (2D) présentent de fortes interactions entre elles à cause des courtes distances qui les séparent (courtes distances inter-chaînes de l'ordre de $3,8 \text{ \AA}$). Il en résulte une forte délocalisation des charges dans les plans lamellaires, d'où la forte mobilité observée. Ainsi, les polymères qui présentent une haute mobilité ($\approx 0,1 - 0,5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) comme le P3HT ou des matériaux de ce type [sir 99], sont typiquement ceux pour lesquels il existe un fort recouvrement latéral du système d'électrons π entre chaînes voisines ; cependant, jusqu'à récemment, il était difficile de faire cohabiter cette propriété intéressante avec un bon rendement de luminescence (applications OLEDs) car cette interaction entre nuages d'électrons π conduit à une extinction de la luminescence [per 05]. Cependant, cette difficulté a pu être en partie contournée [yap 08] avec des mobilités atteignant $3 - 6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ dans le cas d'une variété de polyfluorène dans laquelle sont introduits entre les chaînes des sites favorables à un transport par saut (ce qui a donc pour effet de limiter l'extinction de la luminescence tout en introduisant des mécanismes de transport assez favorables). Selon Jenekhe, cette démarche ouvre la voie au laser semi-conducteur organique pompé électriquement, pour lequel on n'a pas encore réussi à faire cohabiter un haut rendement de fluorescence avec une mobilité élevée (cf. §6.5 du chapitre 9).

6.6.3. Exemple d'application de l'étude de la mobilité au cas des cellules HJV (BHJ)

Par ailleurs, l'étude de la mobilité a été menée dans le cas de différentes compositions du composite constituant la couche active d'une cellule solaire de type hétérojonctions de volume (HJV en français, et BHJ pour « *Bulk Hetero Junction* » en anglais).

Considérons le cas du composite MDMO-PP:PCBM. Avant le mélange des deux matériaux constituant ce composite, les mobilités (mesurées en champ nul à l'aide des courants limités par charge d'espace) sont de $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ pour les électrons dans le PCBM, et de $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.S}$ pour les trous dans le MDMO-PPV.

Dans le composite MDMO-PPV:PCBM, les mobilités d'électrons et de trous (figure 8.41) augmentent toutes les deux d'un facteur 10^2 sous l'effet de l'augmentation de la concentration en PCBM [mih 05]. La croissance de la mobilité électronique est attribuée à la réduction de la distance entre sites assurant le transport, alors que l'augmentation de la mobilité des trous reste mal expliquée [den 07]. Il a été proposé qu'un changement de la morphologie du film durant l'augmentation de la concentration en PCBM provienne d'un accroissement des interactions intermoléculaires entre les

chaînes de polymère, ce qui générerait une amélioration du transfert de charge entre molécules adjacentes.

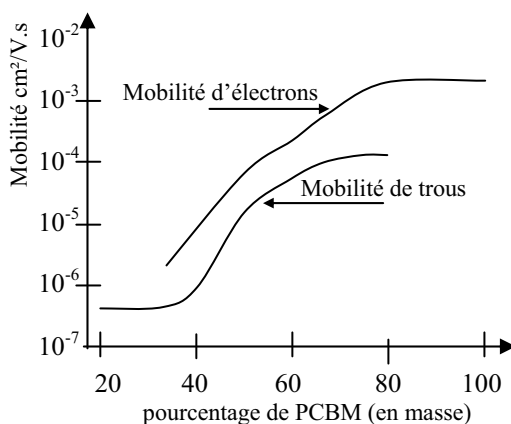


Figure 8.41. Mobilité des électrons et des trous en fonction du pourcentage en masse de PCBM dans le composite MDMO-PPV:PCBM.

Ce même comportement pour la mobilité de trous a été aussi observé pour les mélanges PCBM:polyfluorène, alors qu'un comportement inverse a été relevé dans le cas du composite PCBM:P3HT [nak 05]. Dans ce cas, le rendement maximum de la cellule ($\eta \approx 2,6\%$) est obtenu pour un pourcentage en masse R_p de PCBM tel que $R_p \approx 30\%$; ce résultat est notamment attribué au fait que c'est autour de cette valeur de pourcentage que la conduction ambipolaire du composite est la plus équilibrée entre transport par trous et par électrons (figure 8.42).

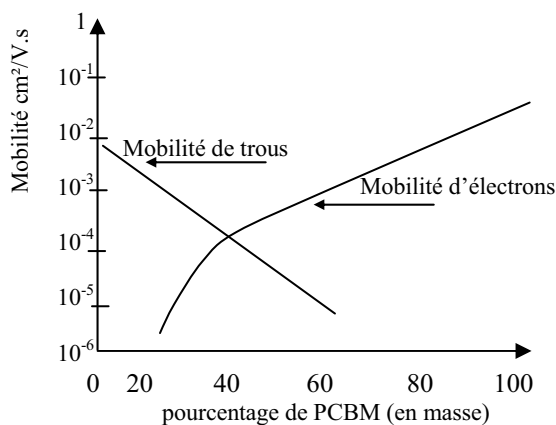
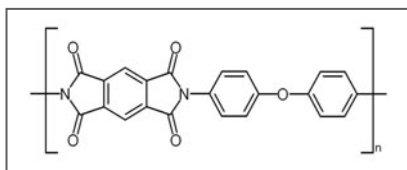


Figure 8.42. Mobilité des électrons et des trous en fonction du pourcentage en masse de PCBM dans le composite PCBM:P3HT.

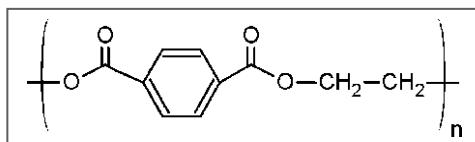
7. Complément : les supports souples

À titre indicatif, on donne à la figure 8.43 la structure chimique des deux supports souples les plus couramment utilisés en électronique souple :

- le polyimide, avec le cas du kapton représenté à la figure 8.43-a, polyimide développé par DuPont et qui peut rester stable dans une plage étendue de température allant de $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- le PET, polyéthylène téréphtalate (figure 8.43-b) dont le point de fusion est de $245\text{ }^{\circ}\text{C}$.



(a)



(b)

Figure 8.43. Les supports souples de l'électronique souple (a) structure chimique du kapton, et (b) structure chimique du PET.

Chapitre 9

Les diodes électroluminescentes organiques et leurs applications (affichage, éclairage)

1. Introduction

1.1. Généralités et très bref historique

La propriété spécifique des matériaux organiques (moléculaires et macromoléculaires) de pouvoir être déposés sur un substrat quelconque, notamment souple, a suscité, de longue date, des recherches pour les utiliser dans des applications particulières en substitution aux semi-conducteurs inorganiques. Au niveau de l'électroluminescence, la tension de fonctionnement (tension nécessaire à la production du rayonnement) trop élevée a longtemps constitué une entrave à l'utilisation de ces matériaux organiques dans ce domaine (tension de l'ordre de 100 V avec l'anthracène à cause de l'épaisseur des cristaux initialement utilisés [pop 82]). Depuis maintenant environ 20 ans, l'émergence dans le domaine de l'électroluminescence de nouveaux composés de type moléculaire (Alq_3 : 8-tris-hydroxyquinoline-Aluminium) [tan 87] et polymères π -conjugués (PPV : poly(p-phénylène vinylène)) [bur 90] a permis de s'affranchir de cette contrainte grâce à la qualité des couches minces que l'on peut alors obtenir soit par évaporation sous vide (petites molécules), soit par étalement à la tournette (polymères). C'est ainsi qu'une effervescence stimulée par de gros enjeux économiques dans le domaine de l'affichage, a entraîné des progrès décisifs qui ont conduit à la commercialisation d'afficheurs organiques de petite taille (lecteur MP3 notamment) ; la commercialisation à grande échelle des écrans pour téléviseur a juste commencé (cf. le §8).

1.2. Les deux principales voies de développement

Certains points essentiels ont focalisé d'intenses recherches pour permettre l'aboutissement des développements industriels attendus. En effet, la plupart des composants organiques électroluminescents ont une durée de vie assez limitée, s'étendant de quelques heures à l'air libre jusqu'à plusieurs milliers d'heures une fois protégés (cf. chapitre 7). Cette instabilité peut être attribuée aussi bien à l'altération des matériaux organiques eux-mêmes qu'à la dégradation des électrodes ou des interfaces ; elle dépend fortement de la configuration du composant [sly 96]. Par ailleurs, le choix du type de matériau émetteur n'est pas actuellement définitivement fixé [bar 00], avec en 2010 une tendance à l'utilisation des petites molécules pour l'affichage (alors que le solaire photovoltaïque est plutôt orienté vers l'utilisation de composites polymères) : il peut être soit moléculaire (par exemple Alq_3 ou de façon plus générale des complexes de type Mq_3 où M est un métal de la colonne IIIA comme Al, Ga ou In, et q le ligand 8-hydroxyquinoline), soit polymère (PPV et ses dérivés, mais aussi le polyparaphénylène, le polythiophène PTh, le polyvinyle carbazole PVK...) : nous y reviendrons dans la suite de ce chapitre. Chaque type présente des avantages et des

inconvenients. Les oligomères (enchaînement d'un petit nombre de monomères) présentent l'intérêt de pouvoir ajuster la longueur d'onde d'émission à partir de la longueur de l'oligomère dont le gap optique peut ainsi varier dans le domaine optique [had 00]. Les polymères quant à eux ont une meilleure stabilité thermique et sont réputés plus facilement « processables » en grande surface, même si les matériaux moléculaires peuvent être déposés sur des feuilles plastiques de grandes dimensions par un procédé « rouleau contre rouleau » [bur 97]. Pour leur part, les matériaux moléculaires sont plus ordonnés ; la mobilité des charges y est généralement plus élevée et il en résulte une tension de fonctionnement plus faible. Ils sont également facilement purifiables ce qui réduit les réactions/diffusions aux électrodes.

Il apparaît ainsi qu'en l'état actuel des connaissances, les deux voies (petites ou macro-molécules) permettant de fabriquer des diodes électroluminescentes organiques doivent être prises en compte. Au point de vue terminologie, les composants obtenus sont alors généralement appelés OLEDs (pour la contraction anglo-saxonne de « *Organic Light Emitting Diodes* ») qui correspondent aux diodes obtenues surtout avec des petites molécules, et aussi parfois PLEDs (pour « *Polymer Light Emitting Diodes* ») appelées aussi LEPs (pour « *Light Emitting Polymers* »).

1.3. Intérêt et principe de fonctionnement des LEDs organiques

Les avantages que nous venons de citer : faible consommation électrique, facilité de réalisation liée à leurs techniques de dépôts, sont principalement ceux des LEDs organiques (tension de fonctionnement pouvant être aussi basse que 2V, facilité de mise en couche mince ou en film souple des matériaux organiques). De plus, des rendements quantiques élevés ont déjà été obtenus avec les LEDs organiques ; théoriquement ils peuvent atteindre 25 %, et même plus avec les méthodes qui ont été développées pour contourner les règles de sélection et exploiter la phosphorescence. Aussi, il n'est pas étonnant que l'on ait assisté à une croissance exponentielle du développement de cette technologie depuis le début des années 2000 [ole 01].

Au cours de ce chapitre, nous allons nous consacrer à la description du fonctionnement de ces LEDs organiques, tant sur le plan théorique qu'expérimental ; sur le plan plus fondamental, les origines des propriétés électroniques et optiques des solides organiques qui sont à la base de ces composants optoélectroniques ont été présentées essentiellement dans les chapitres 4, 5 et 6 ; sur le plan de l'élaboration du composant, les éléments essentiels ont été présentés au chapitre 7, §2.1 et 3.2.

De façon très générale, les études des caractéristiques photométriques (notamment les rendements quantiques : cf. §5 du chapitre 7) et de la durée de vie des diodes électroluminescentes organiques sont conditionnées par la compréhension des mécanismes régissant le comportement des charges électriques ainsi que leurs recombinaisons (radiatives ou non) dans la structure. Classiquement, une LED organique a la forme schématisée sur la figure 9.1 ; cette structure est bien différente de celle d'une diode inorganique. En effet, il n'est pas possible d'utiliser les semi-conducteurs organiques sous leur forme dopée au niveau de la zone émissive, car les dopants agissent comme des centres « tueurs » (d'extinction) de la luminescence [ham 96], [hay 87] ; ainsi de simples jonctions pn comme dans les LEDs inorganiques ne peuvent pas fonctionner, mais les structures organiques multicouches, puis de type p-i-n ([hua 02] et [hua 03]) ont été largement développées après que les premières diodes ne comportant que la couche émissive aient montré leur limite.

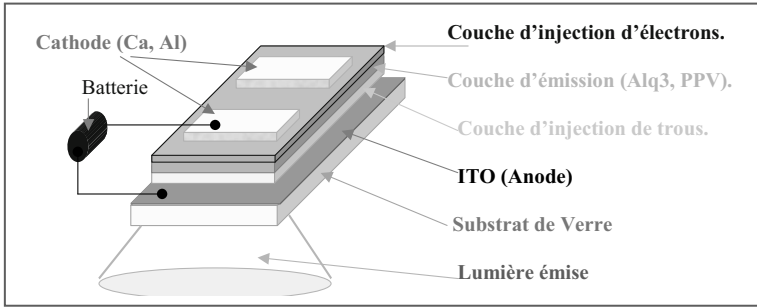


Figure 9.1. Structure classique d'une diode électroluminescente organique.

Dans la couche émissive des matériaux organiques, on peut en réalité utiliser la faible mobilité des charges, qui fait en sorte que lorsque les deux types de charges électrons et trous (injectées dans la couche émissive) sont situées à proximité l'une de l'autre (exciton qui se forme d'autant mieux que la permittivité ϵ_r est petite et les interactions coulombiennes élevées), la recombinaison devient inévitable (contrairement aux inorganiques où la haute mobilité de ces charges fait qu'il devient nécessaire d'introduire des centres recombinants pour obtenir des recombinaisons en quantité satisfaisante) : c'est en quelque sorte la revanche au niveau optique (nombreuses recombinaisons des porteurs induisant un important rayonnement) du handicap que présentent les matériaux organiques en électronique de par la faible mobilité des porteurs.

Il est ainsi d'usage d'étudier le fonctionnement des diodes organiques en définissant quatre processus successifs (cf. figure 0.2 de l'introduction) :

- l'injection des électrons à la cathode et des trous à l'anode ;
- leur transport dans la ou les couches organiques ;
- leur association pour former la quasi-particule exciton ;
- la désexcitation de ce dernier pour produire la luminescence.

Ainsi que nous le verrons, les modèles associés à ces étapes restent parfois controversés. En fait, il est probable que chaque type de structure et chaque matériau obéissent à des modèles différents. Par exemple, les caractéristiques courant-tension sont souvent étudiées et expliquées en termes d'injection soit par effet de champ (effet Schottky), soit par effet tunnel ; elles sont d'autrefois interprétées à l'aide du modèle du courant limité par la charge d'espace (SCLC) ; selon le processus dominant, pour abaisser la tension de seuil de la diode, on doit alors plutôt s'intéresser au métal d'électrode ou à la mobilité des porteurs dans la couche organique.

1.4. Les développements de ce chapitre ; le rôle des excitons

Au cours de ce chapitre, nous concentrerons notre développement sur cet aspect physique du fonctionnement des diodes organiques électroluminescentes ; le point de vue « plus matériaux » et plus « chimie » n'est pratiquement pas abordé ici ; il peut être consulté par ailleurs [bar 00a], [den 00], [kra 98]. Nous nous attacherons enfin à présenter les applications en cours de développement, et montrerons notamment leur intérêt dans le domaine de l'affichage et de l'éclairage.

La littérature renferme des multitudes d'articles sur le sujet des OLEDs (pour en avoir une idée, il suffit simplement de se reporter aux publications de Synthetic Metals, et notamment celles qui font suite aux congrès ICSM), et nous ne pourrions donner qu'une vue assez condensée du domaine.

Dans ce chapitre, nous nous attacherons successivement :

- à confronter les résultats expérimentaux avec les modèles théoriques généralement retenus et largement décrits au cours des chapitres 4, 5 et 6 ;
- à rendre compte des rendements de ces LEDs et de décrire les stratégies généralement retenues pour les améliorer ;
- à décrire les champs d'application potentiels et actuels.

Nous ne reviendrons pas dans ce chapitre sur l'origine même de l'électroluminescence des matériaux organiques (transitions radiatives) : une discussion sur l'interprétation des spectres obtenus par électroluminescence a été développée dans le chapitre 6, §4, et la nature des excitations (excitons) a été largement décrite, en fonction de la nature des milieux (§5 et 6 et notamment figures 6.17 et 6.22). Nous avons vu quel était le rôle des interactions électrons-réseau, sans oublier d'insister sur les limites d'application aux polymères du modèle des transitions radiatives construit initialement pour les petites molécules.

Nous rappellerons simplement ici, que Burrows [bur 96] considère que l'électroluminescence dans les OLEDs moléculaires provient de la génération et de la recombinaison d'excitons de Frenkel dans la couche émettrice (Alq3). Cela a pu être démontré à partir de la réalisation de spectres d'électroluminescence (et aussi de photoluminescence) de Alq3 dilué dans un solvant (le DMF) : ces spectres étant inchangés par rapport à celui de Alq3 déposé par évaporation sous vide, on peut effectivement en conclure que les recombinaisons radiatives sont indépendantes de l'environnement moléculaire et proviennent bien d'excitations localisées sur des sites moléculaires individuels. Ces excitons sont formés d'une part à partir d'électrons et d'autre part de trous minoritaires (qui conditionnent l'intensité de la luminescence) et qui sont issus d'une couche permettant leur injection (la nature de cette couche sera précisée par la suite) ; les électrons sont initialement localisés sur des niveaux distribués en énergie dans le gap à une profondeur moyenne $E_t < E_{LUMO}$: ces niveaux proviennent d'électrons initialement dans la bande de conduction LUMO, et qui se localisent (voire se piègent, selon les interprétations) sur une molécule dont la relaxation conduit à la génération des niveaux de profondeur E_t que l'on peut d'abord considérer de type polaronique : le déplacement du spectre d'électroluminescence par rapport à celui d'absorption peut finalement être interprété comme un déplacement de Franck et Condon lié à un changement local de conformation des molécules dans leur état excité ; le large spectre d'électroluminescence résulte alors du fort couplage électron-phonon et de la désexcitation radiative des excitons finalement formés (cf. §3.4 du chapitre 3 et §3, 4 et 5 du chapitre 6).

2. Confrontations des modèles d'injection et de transport avec les résultats expérimentaux

2.1. Généralités : comportements généraux et méthodes d'études

2.1.1. Comportements types

Dès l'étude du comportement électrique des premiers solides organiques (anthracène par exemple), il a été montré que plusieurs régimes pouvaient successivement se produire (à tension croissante notamment), avec apparition de transitions entre les différents régimes : cf. chapitre 5. Cependant, dans le cas des LEDs organiques, les transitions nettes entre différents régimes sont plutôt rares dans la nature, et expérimentalement, on observe plutôt des représentations qui

s'écarter « très en douceur » des tracés linéaires recherchés et représentatifs des différentes lois théoriques (chapitre 5). Nous nous limiterons à traiter dans le détail deux exemples types, l'un relatif à Alq3 (cas des petites molécules), l'autre au PPV (cas des polymères), ces deux matériaux constituant le semi-conducteur organique (SCO) de la structure simplifiée anode/SCO/cathode : cette structure est simplifiée dans le sens où le SCO sert à la fois de couche émettrice, d'injection d'électrons et d'injection de trous ; historiquement, deux publications ont proposé deux mécanismes distincts qui ont servi de référence pour ces deux matériaux (respectivement [bur 96] et [par 94]), avant que deux autres auteurs n'introduisent la contestation ([ioa 98] et [blo 97a, blo 97b et blo 98]). Les structures plus élaborées (multicouches) seront discutées au §5.

2.1.2. Précautions pratiques et nature des mesures électriques

Sur le plan des mesures expérimentales, on doit toujours avoir présent à l'esprit que les matériaux utilisés sont assez résistifs, si bien qu'ils se comportent pratiquement comme des diélectriques avec des temps de relaxation de l'ordre de la milliseconde à la seconde et non de la nanoseconde ou moins encore. Seules, des mesures suffisamment lentes et permettant d'atteindre l'état d'équilibre donnent des résultats représentatifs des mécanismes réels [kar 97] ; cf. aussi par exemple les précautions expérimentales décrites au début du §7 du chapitre 5.

De manière pratique, on observe également lors du tracé de la première caractéristique I(V) des pics de tension qui apparaissent comme aléatoires, et qui disparaissent lors d'un second tracé ; comme signalé au chapitre 5, ils peuvent être attribués au remplissage, lors du premier tracé, de certains pièges profonds qui statistiquement ne se vident plus (et donc qui ne sont plus à remplir), si bien que lors d'un second tracé, ils ne perturbent plus la forme de la caractéristique I(V) qui devient régulière. C'est cette dernière qui est généralement présentée.

Classiquement, les caractérisations sont effectuées à partir du relevé de l'intensité I du courant qui traverse le composant auquel on applique une tension variable croissante ; l'intensité de l'électroluminescence (notamment la luminance) est simultanément mesurée ; l'identification des mécanismes de transport est surtout effectuée à partir de la confrontation de la caractéristique expérimentale I(V) avec les différents tracés théoriques possibles.

Cependant, d'autres mesures électriques peuvent être menées, et en particulier :

- les mesures de temps de vol qui permettent de déterminer la mobilité des porteurs (chapitre 8) ;
- les études des dépiégeages thermiquement stimulés (courants thermiquement stimulés : TSC, thermoluminescence : TL) qui permettent d'étudier la présence ou non de niveaux pièges, et de caractériser soit leur origine, soit leur profondeur éventuelle. C'est ainsi qu'elles ont conduit à déterminer la profondeur E_t des pièges en volume dans Alq3 ($E_t \approx 0,2$ eV [for 98]) ou dans le PPV ($E_t = 0,35$ eV pour les pièges en volume, et $E_t = 0,68$ et $0,82$ eV pour les niveaux pièges d'interface caractérisés par un pic qui dépend de la tension de polarisation [ngu 01]) ;
- les études diélectriques qui permettent d'une part de déterminer la hauteur de la barrière métal-semi-conducteur dans le cas des barrières Schottky (tracé de $1/C^2 = f(V)$), et d'autre part d'étudier les phénomènes de relaxation à partir de l'évolution des permittivités diélectriques réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' en fonction de la fréquence et de la température.

Les différentes couches diélectriques et d'interface peuvent être représentées par des circuits équivalents : circuits RC parallèles ou séries, ajustés en fonction des comportements réels [jon 83] ; alors qu'un phénomène de relaxation idéal (relaxation dipolaire Debye) conduit pour les courbes $\epsilon'' = f(\epsilon')$ à une représentation par un demi-cercle ou à un demi-cercle aplati (diagramme de Cole-Cole qui correspond à une distribution de temps de relaxation), la présence d'une couche (défaut) interfaciale peut être caractérisée par un arc oblique de type Cole-Davidson [ngu 01]. Dans Alq3, il a pu être mis en évidence la présence d'une absorption dipolaire Debye, caractérisée

par une énergie de relaxation $E_t \approx 0,23$ eV, qui peut être associée à la profondeur des niveaux pièges situés en volume [jeo 01b] et [mol2 04].

2.2. Cas des petites molécules (Alq3)

2.2.1. Étude des barrières aux interfaces de la structure classique ITO/Alq3/Ca

2.2.1.1. Introduction ; quelques données préalables

Cette structure simplifiée peut être utile pour étudier les propriétés de transport et d'injection qui nous intéressent ici ; pour leur part, les propriétés optoélectroniques (en tant que diode électroluminescente) sont limitées, car si les recombinaisons radiatives et le transport ainsi que l'injection des électrons s'effectuent convenablement dans Alq3, il n'en va pas de même pour l'injection et le transport des trous qui conditionnent l'émission radiative (et qui nécessitent côté anode l'insertion d'une couche spécifique).

L'émission thermoélectronique ou les émissions Schottky [cam 99] ou Fowler-Nordheim des électrodes sont classiquement considérées comme responsables de l'injection au niveau des contacts si ces derniers ne sont pas ohmiques : en général, on considère que le courant d'une structure est gouverné (et donc en fait limité) par ces électrodes lorsque la hauteur de la barrière qui y apparaît est supérieure à environ 0,6 eV [she 98] ; inversement, lorsque cette barrière est plus petite, le courant ne dépend que faiblement de l'émission des électrodes (puisqu'alors le contact est en principe purement ohmique), et il est donc limité par le volume (avec les lois que l'on a pu y établir au chapitre 5 : loi ohmique à basse tension, lois SCLC et TCL à tension plus élevée). On remarquera au passage, la contradiction qui existe entre le langage et la réalité physique, puisqu'un contact ohmique conduit en général à une loi de conduction non ohmique du type $I \propto V^m$ (avec $m \geq 2$) caractéristique des lois SCLC et TCL qui apparaissent pratiquement sur tout le domaine de tension (excepté entre 0 et 1 V où typiquement la densité des porteurs injectés reste inférieure à celle des porteurs générés thermiquement, qui est telle que dans le modèle des semi-conducteurs classiques on ait : $n_0 = N_c \exp[-(E_C - E_F)/kT]$: seul dans ce petit domaine la loi est ohmique).

On notera par W_{ITO} , W_{Ca} , W_{Alq3} les travaux de sortie de l'ITO, du calcium et de Alq3 ; χ_{Alq3} , I_{PAIq3} et E_{GAlq3} sont respectivement l'affinité électronique, l'énergie potentielle d'ionisation et la largeur de la bande interdite de Alq3.

En ce qui concerne les données numériques, on a pris les paramètres physiques suivants : $W_{ITO} = 4,6$ eV, $W_{Ca} = 2,9$ eV, $\chi_{Alq3} = 3,3$ eV, $E_{GAlq3} = 2,6$ eV, soit $I_{PAIq3} = 5,9$ eV (pour l'Alq3, les valeurs sont issues de [sch 95]).

Nous avons pris comme valeur de $W_{Alq3} = \chi_{Alq3} + (E_C - E_F)$ une valeur calculée à partir de l'expression $(E_C - E_F) = kT \ln(N_C/n_0)$; avec $N_C = N_{LUMO} = 10^{19}$ cm⁻³ et $n_0 = 10^{11}$ cm⁻³ (valeurs données par [bur 96]), on obtient $(E_C - E_F) = 0,5$ eV, soit $W_{Alq3} = 3,8$ eV. Les niveaux électroniques avant mise en contact sont ainsi représentés sur la figure 9.2.

Après mise en contact, c'est l'alignement des niveaux de Fermi qui ajuste la position des bandes (figure 9.3 avec donc $V_{appliqué} = 0$), ainsi que les valeurs des potentiels de diffusion aux deux interfaces : ($W_{diff} = W_{ITO} - W_{Alq3}$ et $W'_{diff} = W_{Alq3} - W_{Ca}$). En fait, dans les solides organiques, on fait très souvent l'hypothèse des bandes rigides (traits obliques gris et épais sur la figure 9.3) qui correspond à la structure MIM (métal-isolant-métal) avec un champ constant dans le matériau isolant (gradient de potentiel constant correspondant à un gradient constant de répartition des charges en volume ; la courbure des bandes n'apparaît typiquement que dans des solides présentant une concentration élevée de porteurs, supérieure à 10^{17} cm⁻³ [lei 98, p. 855] ; cela n'arrive que si les solides organiques sont dopés électriquement, ce qui n'est en principe pas le cas pour la couche émissive des diodes électroluminescentes).

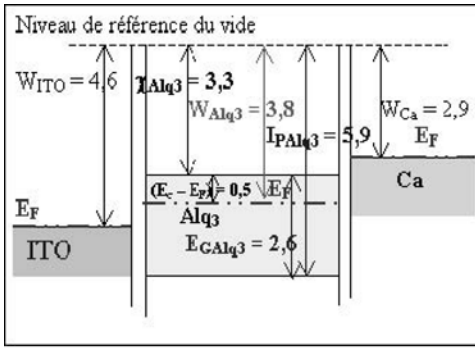


Figure 9.2. Niveaux électroniques avant mise en contact.

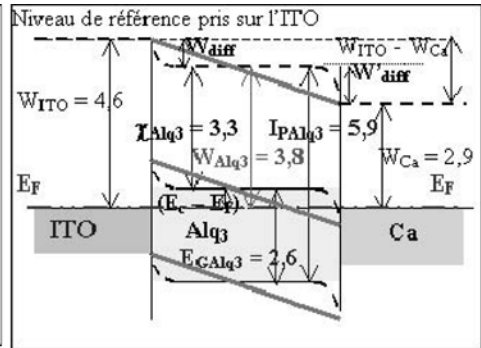


Figure 9.3. Niveaux électroniques après mise en contact ($V_{appliee} = 0$).

2.2.1.2. Niveaux électroniques après polarisations

Suite à la mise en contact et à l'application de la tension de bandes plates $V_{BP} = (W_{ITO} - W_{Ca})/q$, on obtient la figure 9.4 (tension $V_{BP} = [V_{ITO} - V_{Ca}] > 0$ appliquée sur ITO et potentiel de Ca inchangé). Ce schéma correspond à la configuration des bandes rigides, qui deviennent horizontales après application de la tension de bande plate V_{BP} (lignes grises et épaisses de la structure de bande de Alq3 : niveaux HOMO et LUMO, parallèles aux bandes des métaux (ITO et Ca) et au niveau initial du vide).

Après application sur l'anode (ITO) de la tension de bandes plates V_{BP} et d'une tension positive supplémentaire V_{Ps} , soit $V_{appl} = V_{BP} + V_{Ps}$ appliquée sur l'ITO, les niveaux électroniques ont la configuration de la figure 9.5 sur laquelle on n'a représenté que les bandes rigides qui basculent sous l'effet de la tension totale appliquée.

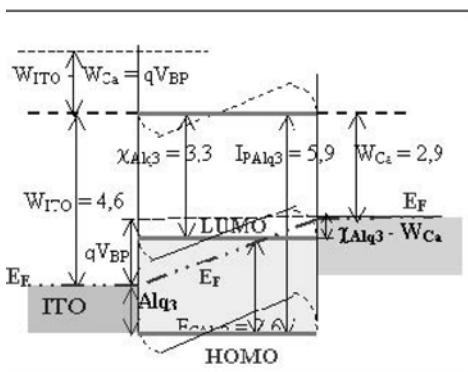


Figure 9.4. Régime de bandes plates.

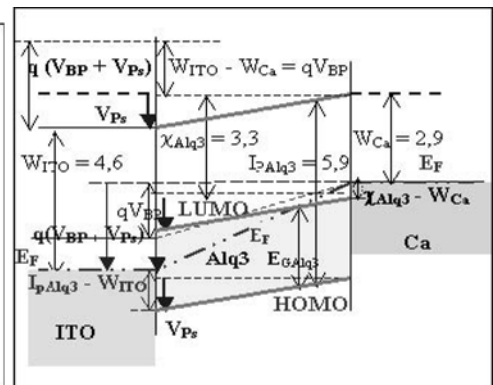


Figure 9.5. Schéma de bande sous l'effet d'une polarisation $V_{appl} = V_{BP} + V_{Ps}$.

2.2.1.3. Schémas pratiques récapitulatifs (figure 9.6)

Sur le plan pratique, on fabrique des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) qui ont la structure géométrique représentée sur le schéma de la figure 9.6-a.

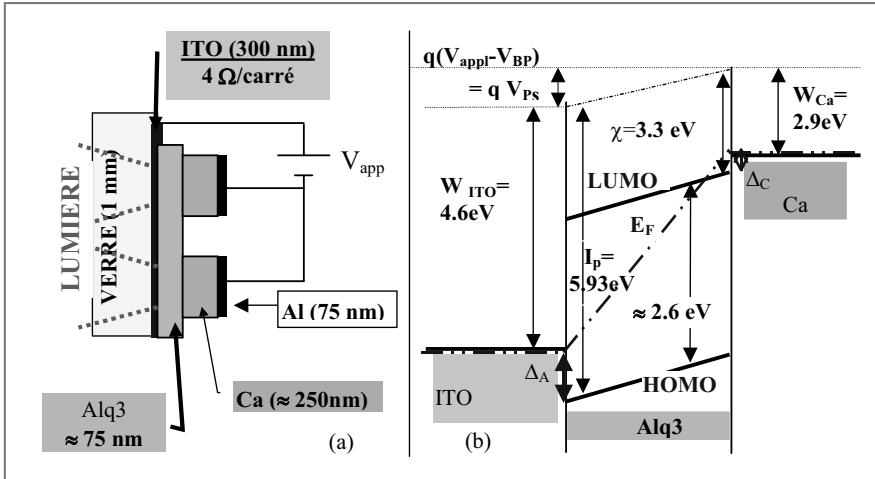


Figure 9.6. Diodes ITO/Alq₃/Ca : conception pratique (a) et schéma de bande pratique (b).

La structure électronique correspondante est résumée sur la figure 9.6-b, obtenue à partir des résultats de la figure 9.5. On voit que la chute de tension qui apparaît naturellement est en fait la tension qu'on a appelé V_{PS} (tension « positive supplémentaire » appliquée sur l'anode ITO ; cette tension est égale en fait, comme démontré à l'aide des figures 9.2 à 9.5, à la tension totale appliquée diminuée de la tension de bande plate V_{FB} qui est telle que $V_{BP} = (W_{ITO} - W_{Ca})/q$, soit dans notre cas pratique $V_{BP} \approx 2$ volts (cette tension n'est pas négligeable devant les tensions appliquées qui varient typiquement entre 0 et 15 V).

Le renseignement important est obtenu aux interfaces, où l'on peut noter que la valeur de la barrière à l'anode, vue par les trous, est égale à $\Delta_A = I_{pAlq_3} - W_{ITO}$, soit dans notre cas $\Delta_A = 1,3$ eV (voire 1 eV, si on prend comme certains auteurs $W_{ITO} = 4,9$ eV). Compte tenu des indications que nous avons données au début de ce §2.2, on peut penser que, côté anode, le contact ne sera pas ohmique et risque d'être limité par l'émission Fowler-Nordheim.

Par ailleurs, côté cathode, on constate qu'en fait il n'y a pas de barrière à l'injection des électrons (chute d'énergie potentielle pour les électrons égale à $\Delta_C = \chi_{Alq_3} - W_{Ca}$ soit $\Delta_C = 0,4$ eV); au voisinage de cette électrode, on peut même constater que le niveau de Fermi pénètre la LUMO de Alq₃ qui peut y être considéré comme dégénéré : le contact peut donc être considéré sans gros risque comme ohmique côté cathode.

2.2.2. Comportement expérimental : premières interprétations

L'étude des caractéristiques $I(V)$ a montré que la loi d'émission Schottky conduit à un facteur d'idéalité très grand ($n \approx 20$) et à une résistance série de diode invraisemblablement élevée (50 kΩ).

Par ailleurs, la loi d'émission par effet tunnel est mal vérifiée, même pour les champs élevés : de plus, contrairement à la loi théorique, elle évolue expérimentalement avec la température. Seule la loi TCL ($I \propto V^{m+1}/d^{2m+1}$) est en fait vérifiée dans le domaine de tension produisant l'électroluminescence (figure 9.7 pour la structure ITO/Alq₃/Ca).

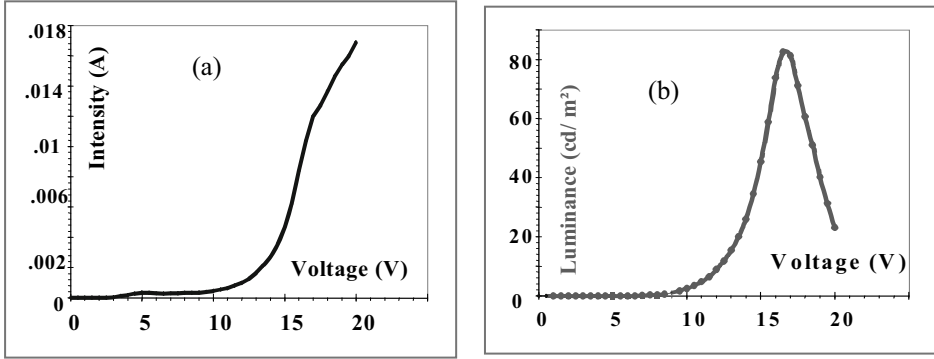


Figure 9.7. (a) Caractéristique $I(V)$ de la structure ITO/Alq3/Ca, et (b) courbe luminance – tension de la structure ITO/Alq3/Ca.

Dans le cas d’une structure un peu plus élaborée : ITO/TPD/Alq3/Mg-Ag, Burrows *et al.* [bur 96] ont qualitativement abouti aux mêmes conclusions (comme déjà signalé, le TPD est un matériau utilisé pour renforcer l’injection des trous) ; Mg-Ag qui a comme le calcium un faible travail de sortie, mais une réactivité moindre [rot 96], sert de cathode. Pour ces auteurs, les réactions d’interfaces entre électrodes à faible travail de sortie et les couches EL (couche de transport d’électrons) introduisent des états dans le gap HOMO-LUMO, conduisant à une injection ohmique au niveau du contact ; en remplaçant Mg-Ag par In (qui a un plus grand travail de sortie), la loi TCL n’est plus vérifiée : le courant n’est plus limité par le volume mais par l’électrode injectrice d’électrons. De façon plus précise, à basse tension la loi ohmique (produite par les porteurs de densité n_0 générés thermiquement) est observée sur des films épais, alors que la loi SCLC est observée dans ce même régime avec des films minces (la loi de courant variant en V^2/d^3 , lorsque d est grand ce courant est dominé par la simple loi ohmique). Lorsque la tension croît, le pseudo-niveau de Fermi augmente et les pièges commencent à se remplir de plus en plus : la diminution du nombre de pièges vides (qui n’accueillent plus que très peu d’électrons) induit une augmentation rapide de la mobilité et donc du courant, ce qui conduit à la loi TCL ($I \propto V^{m+1}/d^{2m+1}$). Pour V suffisamment élevé, tous les pièges sont pleins et on devrait retrouver la loi SCLC classique ; en fait, ces hautes tensions ne peuvent que rarement être atteintes sans détruire les films.

De nombreux arguments ont été développés pour confirmer que la loi observée est bien de type TCL [bur 94] et [bur 96] :

- lorsque m est suffisamment grand, on a $I \propto V/d^2$, si bien que pour I constant, $V = f(d^2)$ est une droite : c’est ce que l’on vérifie sur la figure 9.8-a ;
- comme $T_t = E_t/k = m T$, m doit croître lorsque T diminue : c’est ce que l’on vérifie aussi sur la figure 9.8-b ;
- par ailleurs, on peut écrire $m = T_t (1/T)$, et la représentation $m = f(1/T)$ permet d’obtenir $T_t = 1780$ K, soit $E_t = 0,15$ eV (valeur en accord avec celle donnée par les calculs de chimie quantique : 0,21 eV : cf. chapitre IV, §III-3) : figure 9.8-c.
- à partir de la loi $I \propto V^{m+1}/d^{2m+1}$, il a pu être déterminé $N_t = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $N_c = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (à partir de la formule de J_{exp} donnée au chapitre VI, §IV-6-b). Par ailleurs, à partir de la masse volumique, la densité en sites moléculaires peut être évaluée à environ $2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. On peut en conclure que les électrons injectés dans les niveaux LUMO sont ensuite localisés avec une forte proportion dans les niveaux pièges, à partir desquels ils se recombinent (radiativement) avec les trous ; cependant leur faible concentration par rapport à l’ensemble des sites moléculaires peut expliquer le faible rendement quantique de Alq3 (qui est de l’ordre de 1 %).

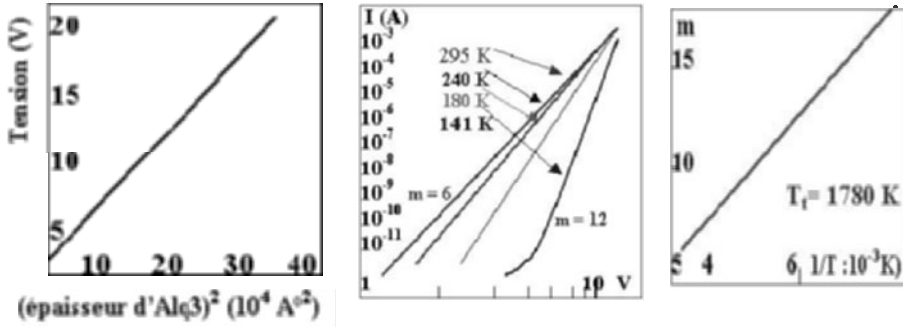


Figure 9.8. (a) Droite $V = f(d^2)$ où $d \equiv$ épaisseur des films, (b) courbes $I(V)$ à différentes températures T , et (c) droite $m = f(1/T)$; la pente donne T_1 , soit $E_i = kT_1$.

Au niveau du mécanisme général d'électroluminescence, la schématisation de la figure 9.9 peut être proposée.

Pour prévenir les critiques concernant l'utilisation du transport électronique par le modèle TCL qui suppose que le solide présente une structure de bande (voir notre discussion du chapitre 5, §4.3.1), il a été émis l'hypothèse « académique » que le modèle TCL peut être utilisé en considérant que la durée de piégeage sur un site est supérieure au temps moyen de transit, dans la LUMO, entre deux molécules entre lesquelles sautent les porteurs : le mécanisme de transport limité par les pièges (TCL) requiert simplement une délocalisation suffisante des charges pour que puisse s'établir l'équilibre thermodynamique local entre les charges libres et piégées [bur 96]. Comme nous venons de voir que $N_i \approx N_c$, on peut penser que chaque électron introduit dans la bande LUMO sera ensuite auto-piégé sur une molécule Alq3, et relaxera vers un état polaronique, la conduction se faisant alors avec les mécanismes de sauts propres à ces quasi-particules (et donc avec une mobilité réduite, ce que confirment les déterminations expérimentales : $\mu_n \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$).

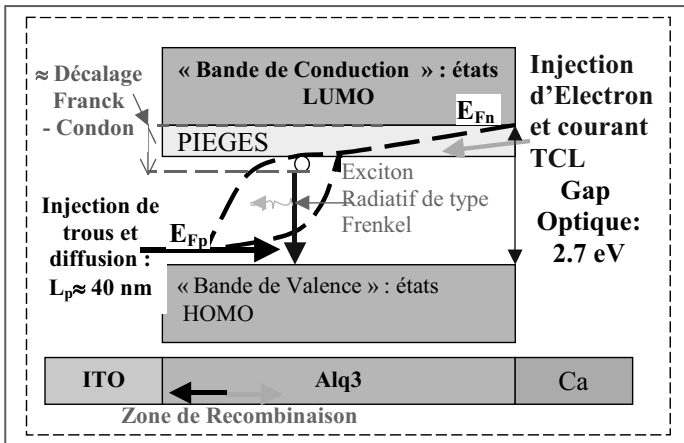


Figure 9.9. Mécanismes d'électroluminescence dans Alq3.

2.2.3. Les points litigieux et les améliorations proposées

2.2.3.1. Les points litigieux [ioa 98].

Ils sont essentiellement au nombre de deux :

- l'un concerne la contestation possible, ainsi qu'on l'a vu, de l'existence même du schéma de bande dans le cas des petites molécules. Nous n'y reviendrons pas ;
- l'autre est relatif à l'hypothèse de l'invariance de la mobilité avec le champ électrique lors de l'établissement des lois SCL et TCL. En effet, et comme vu au chapitre 4, §6.5, dans les solides organiques la mobilité dépend du champ électrique, ce qui ne permet l'utilisation des lois SCL et TCL qu'en supposant que cette mobilité varie suffisamment peu pour permettre son introduction dans les expressions obtenues avec ces lois (cf. §7.2.2. du chapitre 5).

2.2.3.2. Les modèles possibles

Dans son analyse, l'équipe de Conwell [ioa 98] montre que l'hypothèse de la présence des niveaux pièges n'est pas indispensable pour vérifier théoriquement la forme des caractéristiques ; elle prétend même que de tels niveaux n'existent pas, car dans une structure où seuls des électrons sont injectés (par utilisation de deux mêmes contacts LiF/Al supposés ohmiques), les courbes $I(V)$ obtenues sans interrompre ou en interrompant la tension entre deux mesures sont identiques, ce qui montrerait l'absence de piégeage des électrons (on doit tout de même s'interroger sur la cinétique de telles opérations : cf. le §2.1.2 précédent). L'utilisation de la simple loi d'ohm, dans laquelle est incluse la bonne loi de variation de la mobilité : $\mu = \mu_0 \exp(\alpha E_a^{1/2})$ (où α est un paramètre croissant avec le désordre) permet de vérifier les caractéristiques expérimentales (qui vérifient la loi $I = n e \mu_0 [\exp(\alpha E_a^{1/2})] E_a$, en prenant $\alpha = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ (cm/V)}^{1/2}$ et $\mu_0 = 6,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^2/\text{V.s}$).

Cependant, la présence des niveaux pièges a été confirmée par différentes techniques :

- TSL : « Luminescence ThermoStimulée » (*Thermally Stimulated Luminescence*) [for 98] : le pic principal a été modélisé par une distribution de pièges d'énergie comprise entre 0,25 eV et 0,15 eV ; deux pics supplémentaires ont été observés vers les basses énergies ($\approx 0,07 \text{ eV}$) ;
- absorption photodipolaire [jeo 01b], qui est un phénomène de ThermoPhotoDiélectricité associant : un effet photonique (excitation lumineuse avec « pompage » des électrons sur les niveaux pièges) ; un effet thermique ; un effet diélectrique (réorientation par un champ de radiofréquence des dipôles associés aux charges piégées). Des pièges de profondeur distribuée autour de $E_t = 0,2 \text{ eV}$ ont été obtenus par cette méthode ; en outre, on a montré que ces pièges persistaient pour partie au bout d'une heure avec pour seule excitation la lumière naturelle.

Aussi, il nous semble assez réaliste [she 98] de considérer qu'à la fois l'effet de la charge d'espace et celui de la dépendance de la mobilité avec le champ électrique, affectent les caractéristiques $J(V)$. En effet, si on regarde de près les caractéristiques, on constate que les tracés effectués selon les représentations TCL (qui sont les lois les mieux vérifiées) ne sont pas des droites parfaites : une amélioration de cette loi peut sans doute être effectuée en tenant compte de la dépendance de la mobilité avec des paramètres (champ électrique, température).

Si on reprend l'expression générale de la densité de courant en négligeant le terme de diffusion, on a : $J = \rho v = qn\mu E$, soit $J = qn\mu V/d$: en général, comme nous l'avons vu, les concentrations n dans le cas des courants limités par la charge d'espace sont de la forme $n \propto V^m$; lorsque seules des charges libres (non piégées) contribuent à la charge d'espace, on a $m = 1$ (\Rightarrow le courant de saturation J_s de la loi de Mott-Gurney) ; si la charge d'espace est dominée (comme on peut le penser vu les résultats précédents) par des charges piégées dans des pièges distribués énergétiquement selon une loi exponentielle, on a $m = T_c/T$ avec $E_t = kT_c$. Ainsi qu'on l'a établi dans le détail, on a donc $J \propto V^{m+1}$; si en plus on suppose que la mobilité μ varie avec le champ électrique (c'est-à-dire avec V/d), la loi $J(V)$ dépendra des variations de μ et ne suivra plus une loi en V^{m+1} (d'où l'écart à la loi TCL).

Le problème qui se pose en fait est de connaître quel est l'effet prépondérant (charge d'espace ou mobilité), et dans quel domaine de tension se produit chaque effet dominant. Dans le cas où l'on suppose que la mobilité varie suffisamment peu avec E_a pour pouvoir intégrer l'équation de Laplace, on peut introduire directement la bonne loi de la mobilité $\mu(E_a, T)$ dans les équations de type TCL.

2.3. Cas des polymères

2.3.1. Les modèles initialement retenus

2.3.1.1. Émission par effet tunnel (Fowler-Nordheim)

Parker a expérimentalement démontré dans le cas du MEH-PPV que l'injection des porteurs est conditionnée par la hauteur des barrières électrodes-polymère [par 94] : pour cela, des diodes ont été réalisées avec un type de charges fortement privilégié en injection par rapport à l'autre type de charges (figure 9.10). Cet effet est classiquement obtenu en jouant sur les écarts entre le travail de sortie du métal de cathode et l'affinité électronique du polymère d'une part, et entre le travail de sortie du métal d'anode et l'énergie d'ionisation du polymère d'autre part. Ainsi, aux interfaces métal-polymère, on peut soit favoriser le passage des trous et annihiler celui des électrons (figure 9.10-a), soit favoriser le passage des électrons et annihiler celui des trous (figure 9.10-b).

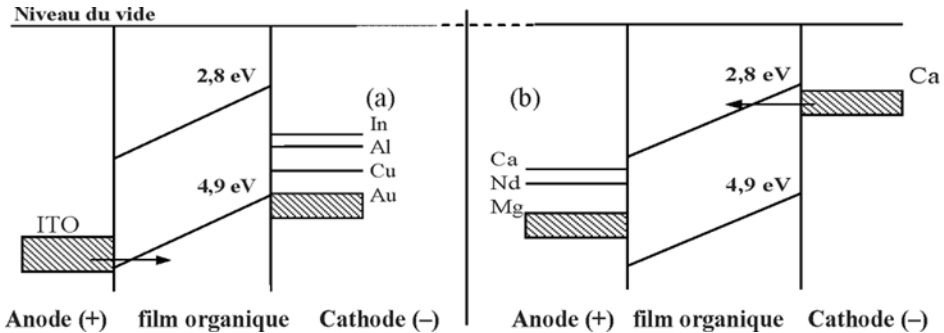


Figure 9. 10. Structure d'une PLED avec injection favorisée en trous (a) ou en électrons (b).

Finalement, avec le MEH-PPV, les meilleurs résultats ont été obtenus avec une cathode en calcium et une anode en oxyde d'indium et d'étain (ITO).

Les résultats expérimentaux montrent que les courbes $I = f(V)$:

- dépendent uniquement de la valeur du champ électrique (et non de la tension comme dans les structures Schottky inorganiques) ;
- sont pratiquement indépendantes de la température.

Ce comportement est apparu comme caractéristique d'un effet tunnel qui suit l'équation de Fowler-Nordheim pour une barrière triangulaire : $\log(I/E_a^2) = f(1/E_a)$ est une droite, qui permet de déduire des hauteurs de barrière aux interfaces électrodes d'injection (ITO figure 9.10-a, Ca figure 9.10-b) – polymères, conformes aux schémas de bandes rigides (puisque les courbures des bandes ne peuvent être que minimales étant donné la faible densité de porteurs dans le polymère, estimée à 10^{14} cm^{-3} à l'aide de mesures $C(V)$).

2.3.1.2. Tension de fonctionnement et rendement

De façon générale, les caractéristiques I-V sont essentiellement conditionnées par les porteurs majoritaires, eux-mêmes fixés (trous ou électrons) par la plus faible barrière électrode-polymère (qui doit être respectivement située entre anode-polymère ou entre cathode-polymère). En revanche, le rendement de la diode est conditionné par les porteurs minoritaires injectés au niveau de la barrière la plus haute : ce paramètre physique sera étudié plus en détail au paragraphe 3.

Aussi, on peut modifier le rendement (en agissant sur la barrière vue par les minoritaires) sans modifier la tension de fonctionnement (barrière vue par les majoritaires), et inversement : on voit ainsi (figure 9.11-a) qu'en passant de l'ITO à Ag et au Cr, la tension d'anode doit être augmentée pour que l'injection de trous ait lieu (10, 15, 25 V respectivement, l'inclinaison des bandes qui assure l'effet tunnel devant être d'autant plus grande que les travaux de sortie des métaux sont faibles).

Finalement (figure 9.11-b), le modèle indique que le rendement est optimisé lorsque la barrière vue par les minoritaires est nulle (la plus faible possible à la cathode), alors que la tension de fonctionnement la plus basse est obtenue pour une barrière nulle (minimum) vue par les majoritaires (à l'anode) : de façon générale, on admet ainsi que les diodes sont optimisées lorsque les électrodes sont choisies de telle sorte que le travail de sortie de l'anode soit égal au potentiel d'ionisation du polymère, et que le travail de sortie de la cathode soit égal à l'affinité électronique du polymère.

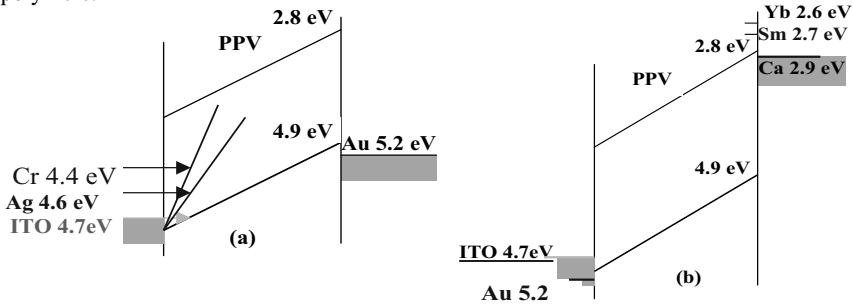


Figure 9.11. (a) Effet des travaux de sortie sur la barrière en effet tunnel ; (b) composant optimisé

Le meilleur couple d'électrodes doit donc être dans notre cas une anode en ITO et une cathode en calcium : le rendement est de l'ordre de 1 % avec un champ de fonctionnement de 3.10^7 V/m. On peut cependant remarquer que la barrière pour les trous devient égale à 0,2 eV alors que celle vue par les électrons n'est plus que de 0,1 eV, si bien que l'on peut considérer que le rôle des majoritaires et des minoritaires devient inversé : il a été effectivement vérifié que le rendement est amélioré avec Au comme anode ; à la cathode, l'utilisation de Sm (2,7 eV) ou de Yb (2,6 eV) n'abaisse cependant pas la tension de fonctionnement, des réactions chimiques de ces métaux à bas travaux de sortie pouvant avoir lieu avec le polymère (induisant des barrières interfaciales).

2.3.1.3. Tension de démarrage et tension de fonctionnement (cf. aussi le §5.7 dans le cas des structures multicouches)

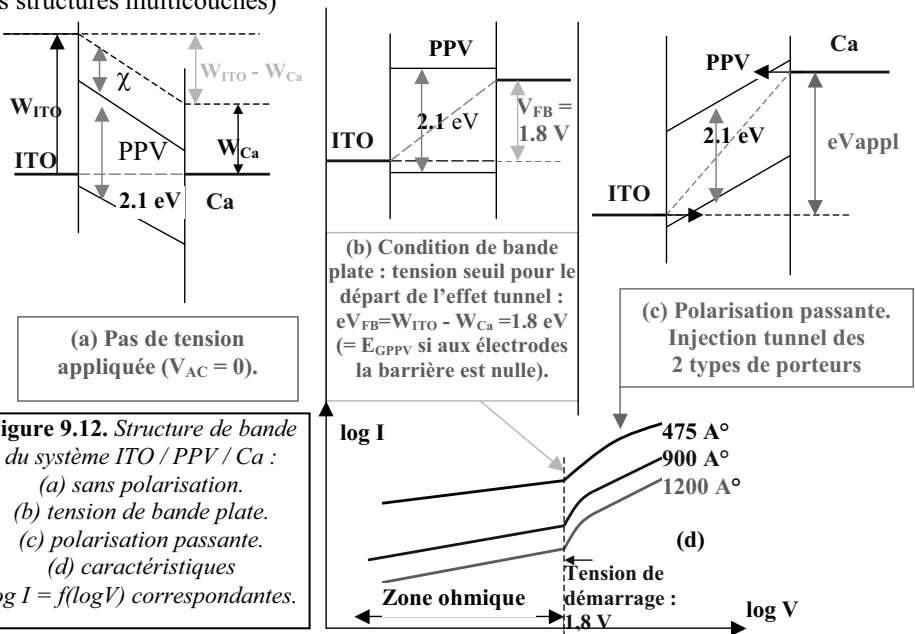


Figure 9.12. Structure de bande du système ITO / PPV / Ca :
 (a) sans polarisation.
 (b) tension de bande plate.
 (c) polarisation passante.
 (d) caractéristiques $\log I = f(\log V)$ correspondantes.

La tension de démarrage ne dépend que du gap du polymère (et elle serait égale à ce gap si la barrière était nulle aux interfaces : figure 9.12-b) ; elle ne dépend pas de l'épaisseur du film polymère, ce que l'on vérifie sur les caractéristiques (figure 9.12-d).

En revanche (figure 9.12-c et d), la tension de fonctionnement (qui produit l'effet tunnel et génère l'émission visible à l'œil nu) dépend de l'épaisseur du film (puisque l'effet tunnel a un courant fixé par le champ dont la valeur est conditionnée par l'épaisseur du film).

Cette tension de fonctionnement est sensible à la barrière aux électrodes (contrairement à la tension de démarrage puisqu'une variation de barrière de 0,1 eV ne modifie que de 0,1 V la tension de démarrage : figure 9.12-b).

2.3.2. Le rôle des courants limités par la charge d'espace (SCL), les pièges (TCL) et par la double injection (VCC) ([blo 97a], [blo 97b], [blo 98], [cam 97])

Dans le cas du PPV, l'équipe de D.D.C. Bradley [cam 97] a montré qu'avec la structure simple ITO/PPV/Au, la loi de Fowler-Nordheim ne rendait pas correctement compte des résultats expérimentaux : elle ne tient pas compte de la dépendance en température, de la dépendance avec l'épaisseur du film, de l'amplitude des caractéristiques $I(V)$. À haute tension, la loi observée est du type TCL (avec une distribution exponentielle de pièges de profondeur moyenne égale à 0,15 eV) ; à plus basse tension, elle est purement de type charge d'espace (SCL) avec une mobilité variant avec la température et le champ selon une loi d'Arrhenius ; le transport en volume suit pour sa part un mécanisme de saut entre états distribués suivant une gaussienne, les sites profonds jouant le rôle de pièges.

Une étude parallèle a été menée dans les laboratoires de recherche de Philips [blo 97a], [blo 97b], [blo 98], qui a repris la même démarche que celle décrite précédemment [par 94]. Il a alors été montré que quantitativement la loi de Fowler-Nordheim conduit à des densités de courant bien supérieures (plusieurs ordres de grandeurs) à celles observées expérimentalement. Les deux mécanismes de transport de trous et d'électrons ont été successivement étudiés.

2.3.2.1. Transport de trous

Avec la structure ITO/PPV/Au, favorable à la seule injection de trous, il a été montré que le courant suit la loi SCL (figure 9.13-a) : $J_s = (9/8) \epsilon \mu_p V^2/d^3$, ce qui montre que le courant de trous est limité par le volume et non par l'électrode. Avec $\epsilon = 3$, la mobilité des trous a pu être estimée : $\mu_p = 5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{V.s}$.

Cependant, pour des champs élevés, et à basse température, une déviation à la loi SCL apparaît (expérimentalement, le courant est plus élevé que celui donné par J_s : figure 9.13-b).

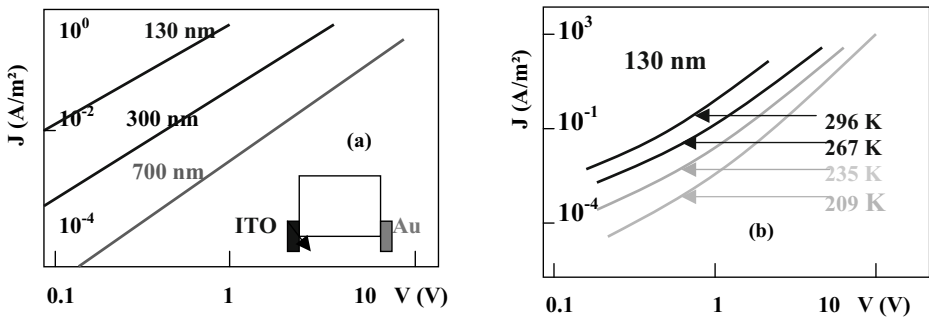


Figure 9.13. (a) Courbes $I(V)$ de type SCL à T_{ambiante} ;
(b) déviation à la loi SCL en champ fort et basse température.

En fait, et comme déjà indiqué, à cause du désordre géométrique associé à des distances variables entre molécules, en champ faible il existe des chemins de transport faciles (sauts à courte distance dans des directions différentes du champ électrique) qui deviennent supprimés en champ fort qui oriente le transport : lorsque le champ croît, la mobilité suit une loi de type Poole-Frenkel (bien que le responsable du désordre ne soit pas des pièges : ici régime quadratique SCLC sans piège et non TCL).

Avec μ_0 , mobilité en champ nul et Δ énergie d'activation, on a :

$\mu = \mu_0 \exp(-\Delta/kT_0) \exp(\alpha E^{1/2})$, avec $\Delta = 0,48$ eV, $\mu_0 = 3,5 \cdot 10^{-3}$ m²/V.s. et $\alpha = G/kT_{eff}$ (loi de Gill : cf. §6.5 du chapitre 4). L'insertion dans J_s de μ ainsi obtenu conduit à un excellent accord avec la courbe expérimentale $J(V)$. Ici $G = 2,7 \cdot 10^{-5}$ eV(V/m)^{1/2} et $T_0 = 600$ K ; des valeurs semblables ont été obtenues dans le PVK.

(On remarquera tout de même, et comme déjà signalé, que pour obtenir J_s selon la loi SCL, on suppose μ constant par rapport à x (donc aussi par rapport à E puisque $E = E(x)$) : donc on doit dire que cette variation est suffisamment faible pour faire l'intégration !)

2.3.2.2. Transport des électrons

On utilise la structure Ca/PPV/Ca (figure 9.14), qui pratiquement ne permet d'injecter que des électrons ; dans ce composant à électrons, le courant des seuls électrons est plus faible que le courant des seuls trous dans un composant à trous uniquement (de trois ordres de grandeur vers les basses tensions). Le courant d'électrons, limité par les pièges, dépend fortement du champ et suit la loi TCL : $J \propto V^{1+1}/d^{2+1}$, avec des pièges distribués exponentiellement. La pente de $\log J = f(\log V)$ permet de déterminer m , d'où $T_t = 1\ 500$ K, puis $N_t = 10^{18}$ cm⁻³.

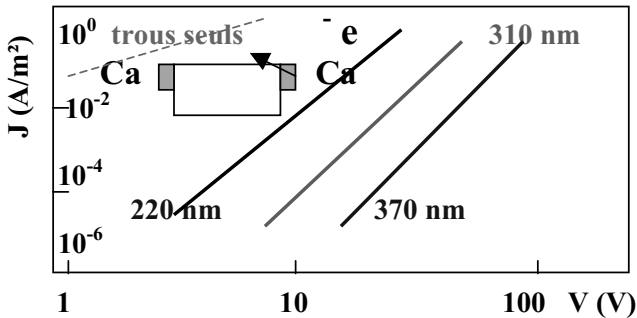


Figure 9.14. Caractéristiques $I(V)$ relatives au transport des électrons (pour comparaison, est aussi indiqué le courant de trous dans un composant à trous uniquement).

2.3.2.3. Les recombinaisons

Par ailleurs [blo 97a], les processus de recombinaison ont été étudiés sur la base des recombinaisons bimoléculaires ; les caractéristiques $I(V)$ ne présentent qu'une faible différence entre la seule injection de trou et la double injection : la double injection est dominée par les trous et les électrons sont fortement piégés. La constante de recombinaison a été estimée, et seulement 5 % des recombinaisons s'effectuent de façon radiative, ce qui démontre que dans une PLED l'essentiel des recombinaisons s'effectue de façon non radiative.

3. Les rendements et les stratégies pour améliorer les LEDs organiques

3.1 Schématisation des différents processus jusqu' alors décrits

Pour cela, nous utiliserons le schéma de la figure 9.15 (et aussi figure 0.2), qui fait apparaître les différentes étapes qui se produisent lors de l'électroluminescence [bra 96].

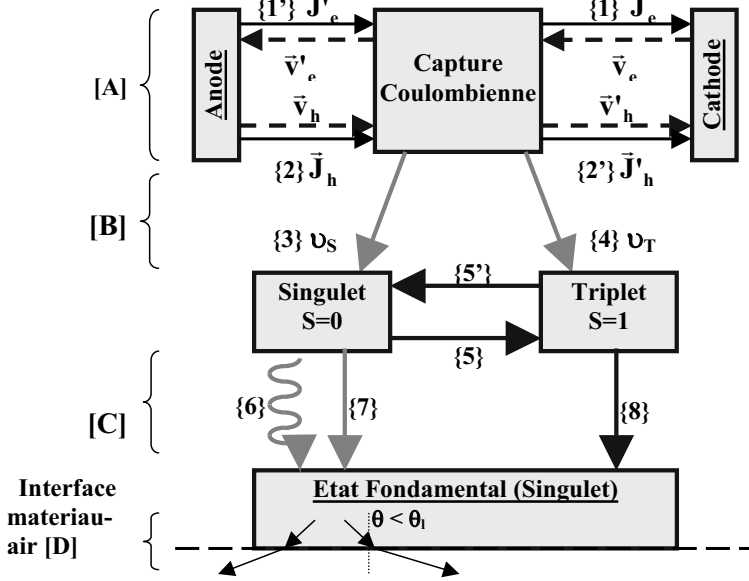


Figure 9.15. Mécanismes de base en électroluminescence.

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

- l'étape A qui concerne l'injection des courants ($\{1'\}$ pour les électrons et $\{2\}$ pour les trous), qui ne doit pas faire oublier que des courants de fuite peuvent apparaître ($\{1'\}$ pour les électrons et $\{2'\}$ pour les trous) ; sur la figure 9.15, nous avons reporté aussi bien les densités de courant que les vitesses des porteurs ;
- l'étape B concerne les recombinaisons électrons-trous qui conduisent à la formation préalable des excitons à l'état singulet $\{3\}$ et triplet $\{4\}$;
- l'étape C concerne la disparition des excitons qui s'effectue soit de façon radiative ($\{6\}$ singulet \rightarrow singulet), soit non radiative ($\{7\}$ singulet \rightarrow centres d'extinction et $\{8\}$ triplet \rightarrow singulet) ;
- l'étape D qui correspond à la réfraction du rayonnement à l'interface matériau-air.

3.2. Les différents rendements

De façon générale, et comme introduits au §5 du chapitre 7, différents rendements sont définis (pour plus de détails, cf. le §8.3.4 de [mol2 09]).

3.2.1. Le rendement quantique externe

C'est le rendement d'électroluminescence, qui est tel que :

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

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

$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{opt}} \eta_{\phi_{\text{int}}}$, où $\eta_{\phi_{\text{int}}}$ est le rendement quantique interne et η_{opt} est le rendement optique qui doit être introduit pour tenir compte des réfractions qui se produisent à l'interface diode-air (étape D de la figure 9.14) : l'indice n du solide organique étant supérieur à celui de l'air, seules les émissions internes qui abordent l'interface sous un angle inférieur à l'angle limite θ_1 pourront émerger vers l'extérieur.

Il en résulte une perte conséquente du rayonnement émis car le facteur $\eta_{\text{opt}} \approx 1/2n^2$ (déterminé au §5.2 du chapitre 7 en considérant des émissions lambertiennes), est de l'ordre de 0,2 (calculé pour $n = 1,6$) : les rendements externes ne valent qu'environ 20 % des rendements internes. On voit de suite qu'un effort doit être fait pour extraire à meilleur compte le rayonnement émis par la structure.

3.2.2. Le rendement quantique interne

Il peut être considéré comme le produit de trois facteurs, chacun étant relatif aux trois étapes A, B, C, de la figure 9.15 : $\eta_{\phi_{\text{int}}} = \gamma \eta_r \Phi_f$ (c'est aussi le rapport entre le nombre de photons émis en interne et le nombre de paires électron-trou injectées) :

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

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

- Φ_f est le rendement quantique de fluorescence (étape [C]), voisin de 1, mais toujours inférieur à 1 ($\Phi_f \approx 0,7$ dans le meilleur des cas) à cause des recombinaisons non radiatives {7} qui arrivent toujours à se produire : les excitons singulets se recombinent en général près des interfaces où existent beaucoup de centres d'extinction (impuretés, pièges non radiatifs) ; de plus, les recombinaisons bimoléculaires ne se font pas à 100 % malgré la faible mobilité des porteurs dans le solide organique ($\Phi_f \approx 0,27$ dans PPV, $\Phi_f \approx 0,35$ dans CN-PPV, $\Phi_f \approx 0,25$ dans Alq₃, mais $\Phi_f \approx 0,9$ dans des couches dopées [rubrène : Alq₃]).

3.2.3. Le rendement énergétique

Il est exprimé en W/W (Watt par Watt) et représente le rapport :

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

On voit immédiatement, que si pour une longueur d'onde d'émission donnée ($h\nu$ donné), on réussit à abaisser la tension de fonctionnement V , le rendement énergétique se trouve

amélioré (d'où l'intérêt d'obtenir des faibles tensions de fonctionnement ; typiquement $h\nu/eV$ est de l'ordre de 0,3 pour les organiques).

3.2.4. Rendement lumineux, rendement en courant

Le rendement lumineux rend compte de la réponse photoptique de l'œil, et il est défini par la relation : $\eta_L = \eta_e \cdot K(\lambda)$, où $K(\lambda)$ est la constante qui relie grandeurs énergétiques et grandeurs visuelles ; à $\lambda = 555$ nm, on a $K(\lambda) = 683$ lm/W ; il s'exprime donc en lumen/watt.

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

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

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

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

L'optimisation des composants nécessite donc :

- un courant de minoritaires le plus élevé possible suivi de recombinaisons radiatives : cela nécessite l'utilisation d'électrodes et de couches d'injection de porteurs minoritaires performantes (fort courant d'injection ou contact ohmique) ; les interfaces étant propices à la présence de défauts qui agissent comme centres tueurs de la luminescence, il est également judicieux de déplacer vers le volume du matériau la zone de recombinaison des minoritaires, ce qui *a priori* nécessite l'utilisation d'une couche de transport des minoritaires : la couche d'injection ne se prête pas forcément bien à ce transport de minoritaires dont on doit rechercher à optimiser le courant en volume ;
- une extraction améliorée de l'émission lumineuse dont une partie reste guidée à l'intérieur du composant ; l'utilisation de microcavités, de structures diffusantes, peut rendre l'émission plus directionnelle et influencer favorablement sur le facteur η_{opt} particulièrement pénalisant ;
- d'avoir un taux de recombinaison des porteurs injectés le plus élevé possible : $\gamma = J_r/J_T$ sera d'autant plus élevé que :
 - J_r sera grand : outre la nécessité d'avoir un important courant de minoritaires comme déjà indiqué, cela impose des courants de fuite les plus faibles possibles ; l'utilisation de couches de confinement des trous et des électrons permet de satisfaire à cette condition ;
 - J_T sera petit : cela nécessite un courant de majoritaires pas trop élevé par rapport au courant de minoritaires : les majoritaires injectés et non recombinaisonnés avec les minoritaires, non seulement ne servent à rien sur le plan optique, mais en plus consomment inutilement du courant et produisent un échauffement néfaste à la durée de vie du composant [tes 98] ;
- le taux de production des excitons radiatifs doit être le plus élevé possible (η_r élevé) : cela nécessite de récupérer sur le plan radiatif le pourcentage élevé d'excitons triplets

que produit l'injection électrique : l'utilisation de matériaux phosphorescents, ou des mécanismes de transfert des états triplets vers des états singulets doivent être envisagés ;

- le rendement quantique de fluorescence Φ_f doit être lui aussi le plus élevé possible : dans les milieux en solution, ce facteur est élevé et même parfois proche de 1 (colorants lasers en solution) ; dans les milieux solides, il est beaucoup plus petit, typiquement de l'ordre de 0,1 à 0,5 : cela est dû à l'apparition de transitions dipolaires interdites entre l'état fondamental et les états excités de plus basse énergie qui apparaissent (sous forme localisée pour un dimère : figure 6.21, sous forme de bande à l'état solide) par éclatement des niveaux dégénérés de l'état dilué [sch 00] ; les milieux cristallins ou bien organisés doivent ainsi être évités comme nous l'avons vu au chapitre 6, §6.3 ; une restriction à cette remarque existe cependant : c'est lorsque le gain au niveau du transport (injection et transport des minoritaires) l'emporte dans les milieux organisés (où la mobilité des porteurs est élevée) sur l'abaissement du rendement de fluorescence. C'est sans doute ce qui doit se passer pour certains types de matériaux, comme par exemple ceux à base de molécules discotiques [seg 01].

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

En outre, le problème du vieillissement, qui s'accompagne de diffusions soit à partir de l'extérieur (nécessitant, tout comme la réactivité des électrodes, l'encapsulation des composants), soit à partir des électrodes, est aussi un délicat problème qui peut être résolu par l'utilisation de couches barrières (cf. chapitre 7, §1.2, §3.1.2.3. et §3.2.4).

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

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

4. Ajustement des propriétés électroniques des solides organiques pour les applications en électroluminescence

4.1. Le problème de l'équilibrage du courant d'injection des électrons et des trous

Ainsi que nous l'avons maintes fois signalé, cet équilibrage est essentiel pour générer les excitons, sinon :

- un important courant (soit d'électrons, soit de trous) traverse la structure sans produire en contrepartie des excitons (abaissement du rendement), étape incontournable à l'émission de lumière ;
- la formation puis la décroissance des excitons malgré tout produits aurait lieu au voisinage d'une des électrodes (près de la cathode ou de l'anode si le courant majoritaire est respectivement de type trous ou électrons), avec les problèmes liés à la présence de sites d'extinction (défauts) à l'interface organique-inorganique. Pour limiter ce problème, on a aussi intérêt à ce que les mobilités des deux types de porteurs soient les plus voisines possibles (§5.3.3 du chapitre 5).

Deux méthodes existent pour optimiser cet équilibre (figure 9.16) :

- l'une consiste à ajuster les travaux de sortie des électrodes métalliques pour que les barrières aux deux interfaces solide organique -électrode soient voisines (méthode valable si le courant est conditionné par la seule injection et non par le volume) ; ceci peut conduire à l'utilisation de métaux d'électrode réactifs avec les problèmes que nous allons rapidement indiquer ci-dessous ;
- l'autre consiste à « ajuster » le solide organique aux travaux de sortie des électrodes métalliques pour générer encore des barrières de très faible hauteur aux deux interfaces : l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation permettent de choisir les matériaux, dont le choix est aussi conditionné par le type de transport.

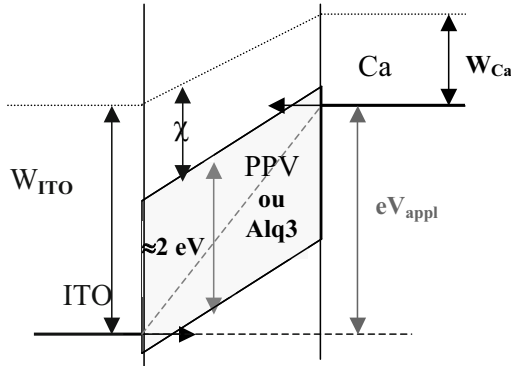


Figure 9.16. Ajustement dans une structure simple des matériaux d'électrode et de volume.

4.2. Le problème des interfaces et le choix des matériaux d'électrodes

On a représenté sur la figure 9.16 la structure la plus simple et la plus conventionnelle possible au niveau du choix des matériaux d'électrodes et de volume (PPV ou Alq3).

4.2.1. À la cathode

De façon très résumée, et à titre d'exemple, on peut dire que :

- dans le cas des polymères, il peut apparaître une diffusion des métaux de cathode vers le polymère qui devient dopé, avec déplacement de la barrière d'injection qui se situe alors entre la zone ainsi dopée et le polymère vierge. Des liaisons covalentes polymère-métal (aluminium) s'établissent, avec génération à ce niveau d'une barrière pour l'injection des charges ;
- dans le cas de Alq3, différents métaux alcalino-terreux ont été utilisés. Avec Ca, il semble que la présence d'oxygène résiduel (10^{-6} mbar de pression résiduelle lors du dépôt) empêche (couche de passivation) des interactions (Ca avec les atomes N puis O de Alq3 si Ca est déposé sur Alq3) ou des dégradations (de Alq3 si Alq3 déposé sur Ca). Avec Mg comme cathode, l'oxygène doit être proscrit. La hauteur de la barrière d'injection à l'interface Al/Alq3 est en revanche abaissée si une mince couche (0,5 nm)

de LiF (ou CsF) est insérée entre Al et Alq₃ ; une telle structure peut également favoriser l'injection par effet tunnel ; le gros problème réside dans la reproductibilité du dépôt pour générer une couche aussi fine (de l'ordre de l'épaisseur de la monocouche atomique) ; on reviendra au paragraphe 5.6 sur le rôle de LiF dans des structures multicouches plus complexes. Une couche mince (1 nm) de MgF₂ déposée entre Alq₃ et la cathode en alliage Mg:Ag (10 :1) augmente le rendement quantique et la durée de vie.

4.2.2. À l'anode

C'est l'ITO (oxyde mixte d'indium et d'étain) qui est typiquement utilisé (résistance carrée variant entre 4 et 80 Ω/), avec cependant l'inconvénient de pouvoir générer de l'oxygène qui peut diffuser vers les matériaux organiques en produisant une dégradation des couches par photo-oxydation.

Le comportement semi-conducteur de type p de certains polymères conjugués peut en faire de bons candidats pour constituer l'anode et favoriser l'injection de trous ; ils peuvent jouer aussi un rôle de barrière à la diffusion de l'oxygène. Ainsi des effets intéressants ont été observés avec la polyaniline dopée qui présente une bonne transparence optique et qui a été utilisée en remplacement (ou sur) de l'ITO. Comme nous le verrons lors de l'étude de structures multicouches organiques, le PEDOT (polyéthylènedioxythiophène) peut aussi jouer un tel rôle (barrière à la diffusion de l'oxygène, et injection de trous si $\sigma > 2 \Omega^{-1}cm^{-1}$), ainsi que la diphtalocyanine de cuivre.

4.3. L'intérêt des couches de confinements

Très tôt [fri 92], l'effet d'une couche de confinement est apparu nécessaire pour renforcer les probabilités de recombinaison des porteurs, malgré les fortes probabilités qui existent dans les milieux organiques du fait de la faible mobilité des porteurs. Son utilisation permet aussi d'éloigner des interfaces (avec les électrodes) le lieu des recombinaisons. Ainsi que le montre l'exemple de la figure 9.17, la zone de confinement est obtenue en choisissant de juxtaposer des matériaux qui génèrent à leur interface, d'une part une barrière au passage des trous venant de l'anode, et d'autre part une barrière pour les électrons venant de la cathode.

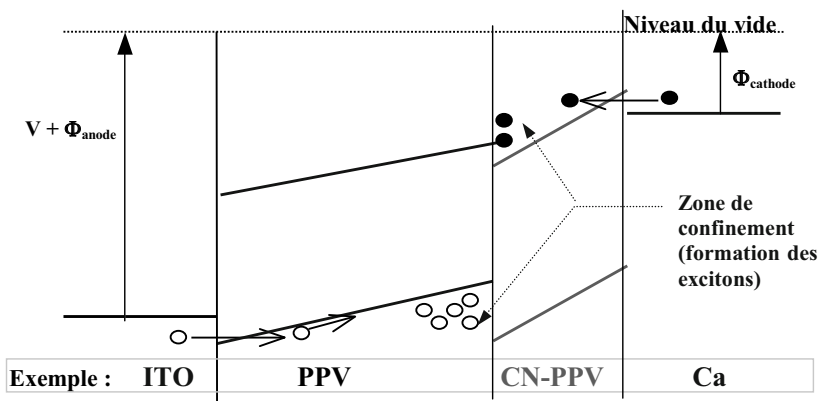


Figure 9.17. Réalisation d'une zone de confinement.

5. Exemples de structures multicouches organiques : améliorations des propriétés optoélectroniques

5.1. Les structures monocouches : origine de leur faible performance

Dans le cas de la structure ITO/Alq₃/Ca que l'on peut prendre comme exemple de structure monocouche, la figure 9.6 montre que si les électrons sont facilement injectés de la cathode vers la couche émissive (pas de barrière de potentiel), il n'en va pas de même avec les trous ; l'importante barrière de potentiel (≈ 1 eV) à l'interface avec l'anode limite fortement leur injection dans la couche d'Alq₃, et seule l'application d'un potentiel élevé permet d'augmenter cette injection (par effet tunnel notamment). D'autre part, la luminance et les rendements d'électroluminescence sont, comme nous l'avons vu, fortement dépendants du courant de minoritaires : la molécule d'Alq₃ étant de type n, la difficulté à injecter les trous explique en grande partie les faibles luminances obtenues avec les structures monocouches.

Aussi, pour réduire ces problèmes, différents types de couches peuvent être utilisés, et selon le nombre de couches organiques, on parlera de structures bi-couches, tri-couches... voire de structures « millefeuilles » !

5.2. Nature des différentes couches supplémentaires

Indépendamment de la nature de la couche organique émissive (matériau organique de la monocouche de départ), différentes couches peuvent être introduites ; de façon très générale, ces couches sont dites de type :

- HIL, pour « *Hole Injection Layer* » ;
- HTL, pour « *Hole Transport Layer* » ;
- EIL, pour « *Electron Injection Layer* » ;
- ETL, pour « *Electron Transport Layer* ».

Ces couches peuvent être associées à des matériaux présentant le bon type de transport (n ou p) pour remplir leur rôle de transport (ou d'injection) d'électrons ou de trous. Pour cela, on peut utiliser :

- soit des matériaux présentant intrinsèquement le bon type de conduction (chapitre 7, §5.1 et chapitre 8, §4.5) ; ce sont des matériaux de ce type qui seront utilisés dans les exemples du §5.3 suivant. Les couches HIL et HTL que nous allons décrire sont particulièrement nécessaires lorsque la couche émissive est du type petite molécule comme Alq₃ qui est un transporteur d'électrons ; lorsque la couche émissive est transporteur de trous (cas des polymères et du PPV notamment), de façon semblable on doit avoir recours du côté des porteurs minoritaires (électrons injectés du côté de la cathode) à l'utilisation des couches EIL et ETL. Nous nous limiterons à présenter des résultats relatifs au premier cas (petites molécules) ;
- soit des matériaux obtenus par dopage ; c'est le choix du groupe de Dresde (et de Novaléd) que l'on explicitera au §5.4.

Dans les lignes qui suivent, nous nous limiterons à indiquer le principe de fonctionnement de ces couches, à l'exclusion de la description des familles chimiques auxquelles appartiennent les matériaux de constitution, que l'on peut consulter par ailleurs [bar 00b]. De façon simple, on peut cependant faire une brève présentation des matériaux les plus courants utilisés dans ces couches de transport/injection.

5.2.1. Fonction chimique et transport électronique

Ainsi que nous l'indiquons au chapitre 7 (§5.1), une fonction chimique d'une molécule peut être associée à un type de transport électronique. Ainsi par exemple (tableau I), les fonctions amine et carbazole sont plutôt favorables au transport de trous (type p) alors que les fonctions oxadiazole et triazole favorisent le transport d'électrons (type n) ; par ailleurs, les complexes métalliques sont généralement des transporteurs d'électrons.


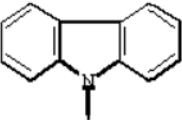
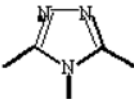
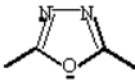
	Amine	Carbazole	Triazole	Oxadiazole
Fonction				
Type de conduction	p	p	n	n
Exemple	TPD			PBD

Tableau 9-1. Fonction chimique et type de transport électronique.

5.2.2. Exemples de polymères utilisés pour favoriser un type de transport

- Exemple de polymère servant de couche d'injection des trous (HIL).

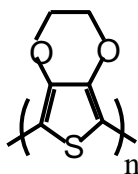


Figure 9.18-a. Une unité PEDOT-PSS (couche d'injection « HIL »), appelée poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly(styrène sulfonate).

- Exemple de polymère servant de couche de transport de trous (HTL).

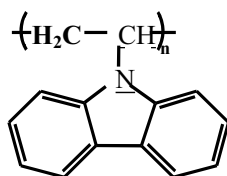


Figure 9.18-b. Une unité de PVK, le poly(N-vinylcarbazole).

- Exemple de polymère servant de couche de transport d'électrons (ETL).
cf. §4.1.4 du chapitre 7.

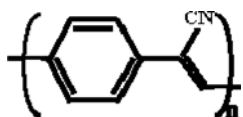


Figure 9.18-c. Une unité monomère du CN-PPV.

5.2.3. Exemples de petites molécules utilisées pour favoriser un type de transport

5.2.3.1. Les principales petites molécules émettant dans le vert et servant au transport des électrons (ETL)

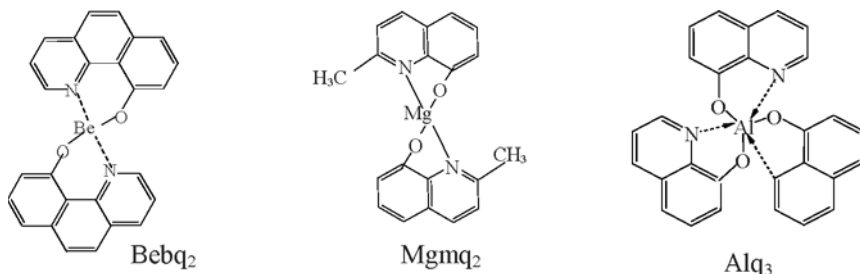


Figure 9.19-a. Structures des molécules de Bebq_2 ($\lambda_{\text{photolum}} = 529 \text{ nm}$) : le bis(10-hydroxybenzo(h)quinolate) de béryllium, de Mgmq_2 ($\lambda_{\text{photolum}} = 487 \text{ nm}$) : le bis(2-méthyl-8-hydroxyquinolate) de magnésium, de Alq_3 ($\lambda_{\text{photolum}} = 504 \text{ nm}$) : le tris(8-hydroxyquinolate) d'aluminium.

5.2.3.2. Exemple de petites molécules émettant dans le bleu et servant au transport des électrons (ETL)

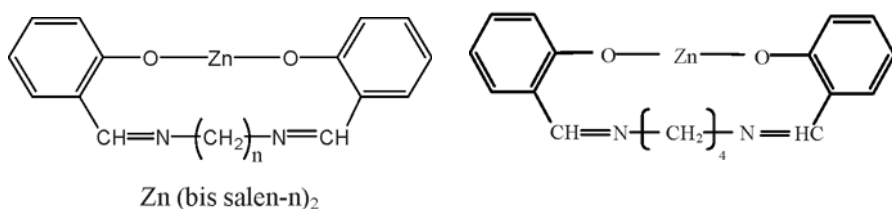
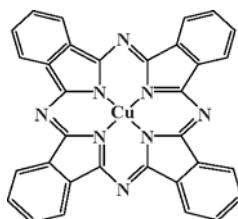


Figure 9.19-b. Structures des molécules de $\text{Zn}(\text{bis}(\text{salen-}n))_2$; cas particulier du $\text{Zn}(\text{bis}(\text{salen-}4))_2$, appelé bis(2-hydroxybenzylidèneamino)butane de zinc, qui est tel que ($\lambda_{\text{photolum}} = 460 \text{ nm}$).

5.2.3.3. Exemple de petites molécules servant principalement de couche d'injection des trous (HIL)

Figure 9.19-c. Structures de molécules de CuPc : la phtalocyanine de cuivre.



5.2.3.4. Exemples de petites molécules servant au transport des trous (HTL)

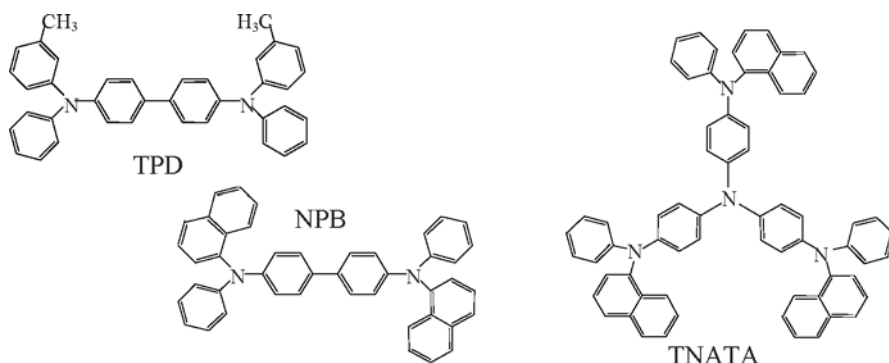


Figure 9.19-d. Structures des molécules de TPD : le *N,N'*-diphényl-*N,N'*-(3-méthylphényl)-1,1'-biphényl-4,4'-diamine de NPB, le 4,4-bis[*N*-(1-naphthyl)-*N*-phénylamino]biphényl et de TNATA : le 4,4',4''-tris[*N*-(1-naphthyl)-*N*-phénylamino]triphénylamine.

5.2.3.5. Exemple de petites molécules servant principalement au confinement des trous (HBL, pour « Hole Blocking Layer »), mais également au blocage des excitons (EBL)

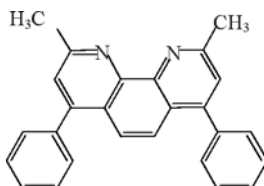


Figure 9.19-e. Structure de la molécule de BCP, la bathocupuroïne.

5.3. Exemples classiques de l'effet de couches organiques spécifiques [tro 01]

5.3.1. Effet de la couche HIL

C'est la couche organique qui se trouve au contact de l'anode. Elle peut jouer différents rôles, et notamment celui de parfaire la planarité de l'interface, avec pour effet de limiter les effets de pointes qui pourraient générer des ruptures diélectriques locales. Elle peut également constituer une barrière à la diffusion d'impuretés (oxygène) à partir de l'anode en ITO vers l'émetteur organique : l'oxygène produit un vieillissement prématuré de la couche où il peut constituer un centre non radiatif.

Il est reconnu que le matériau qui remplit au mieux ce rôle est le PEDOT-PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly(styrène sulfonate) (figure 9.18-a), qui peut être étalé à la tournette. De façon alternative, mais avec des performances moindres, des phthalocyanines de cuivre ont aussi été utilisées.

Pour étudier l'influence de la HIL, on peut alors comparer les structures optimisées ITO/Alq₃/Ca/Al et ITO/PEDOT-PSS/Alq₃/Ca/Al : on constate ainsi que la structure bicouche offre des performances bien supérieures à celles de la structure monocouche ;

la luminance (figure 9.20-a) passe de 49 cd/m^2 (à 18,0 V) à plus de 5 000 cd/m^2 (à $\approx 9,2$ V) ; la tension de seuil diminue de 8,0 à 4,1 V, et le rendement quantique augmente de 0,02 à 0,72 % (dans le même temps, le rendement lumineux passe de 0,02 à 0,99 lm/W).

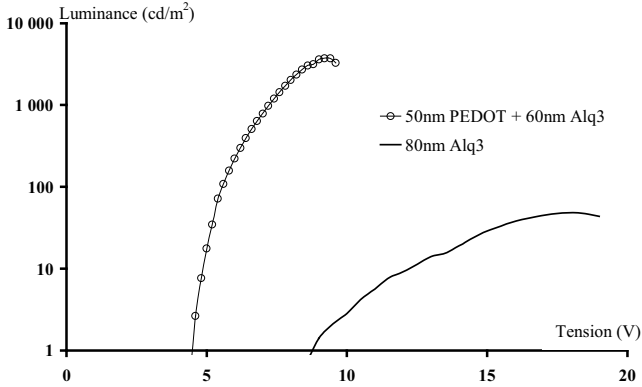


Figure 9.20-a. Caractéristiques $L = f(V)$ des structures ITO/ Alq_3 / Ca/Al et ITO/ $\text{PEDOT-PSS}/\text{Alq}_3/\text{Ca}/\text{Al}$.

Par ailleurs, le schéma de bande (figure 9.20-b) de la structure bicouche ITO/ $\text{PEDOT-PSS}/\text{Alq}_3/\text{Ca}/\text{Al}$, montre que le niveau HOMO du PEDOT-PSS , intermédiaire entre celui de Alq_3 et le travail de sortie de l'anode, facilite l'injection des trous dans la structure. De plus un confinement de ces derniers se produit à l'interface $\text{PEDOT-PSS}/\text{Alq}_3$.

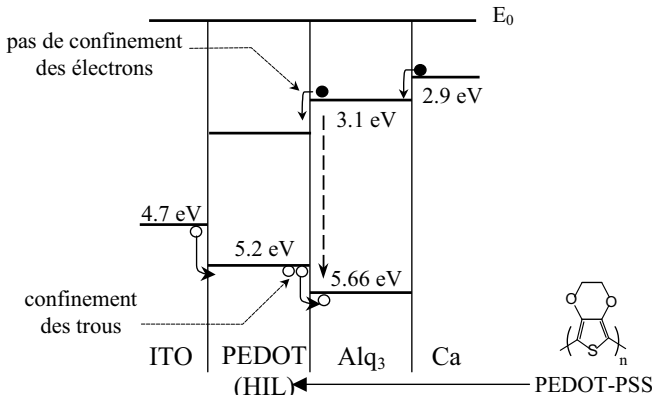


Figure 9.20-b. Schéma de bandes de la structure ITO/ $\text{PEDOT-PSS}/\text{Alq}_3/\text{Ca}$.

5.3.2. Effet de la couche HTL

C'est la couche organique généralement déposée entre la couche HIL et la couche émissive. Les matériaux la constituant sont typiquement soit des petites molécules sublimes comme le TPD (qui est une diamine dont l'appellation est $\text{N,N}'$ -diphényl- $\text{N,N}'$ -(3-méthylphényl)-1,1'-biphényl-4,4'-diamine), soit des polymères comme le PVK Poly(N -vinylcarbazole) (polymère déposé à la tournette). Ces matériaux ont des

mobilités de trous généralement assez élevées ($\mu_p \approx 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), avec un niveau de la bande HOMO assez proche du niveau de Fermi de l'ITO.

Si on se limite à regarder dans un premier temps le fonctionnement en structure bicouche de la structure ITO/TPD/Alq₃/Ca, on constate (figure 9.21-a) d'une part que le niveau HOMO intermédiaire du TPD assure une meilleure injection des trous dans l'Alq₃, et que d'autre part, au niveau de la LUMO il apparaît une importante barrière de potentiel à l'interface Alq₃/TPD : cette dernière empêche les électrons de passer de Alq₃ dans le TPD et crée un confinement de ces porteurs. Ainsi, le TPD génère à la fois plus de trous et plus d'électrons dans la couche d'Alq₃, ce qui entraîne une augmentation des recombinaisons radiatives et donc de la luminance qui passe de 49 à 9 600 cd/m² (figure 9.21-b).

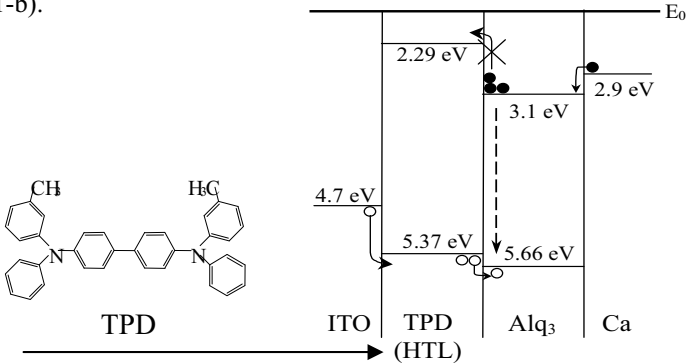


Figure 9.21-a. Schémas de bandes des structures ITO/TPD/Alq₃/Ca.

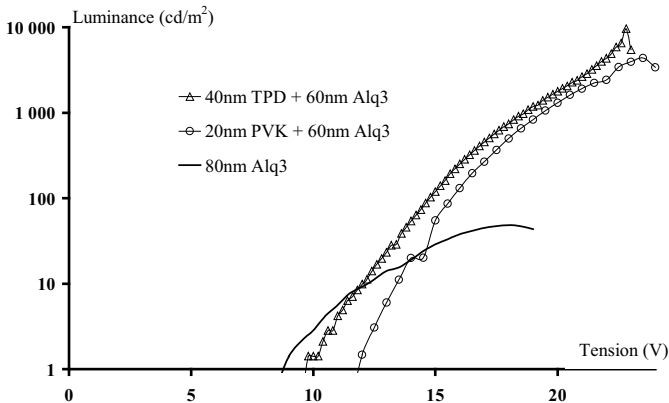


Figure 9.21-b. Caractéristiques $L = f(V)$ des structures ITO/Alq₃/Ca/Al, ITO/TPD/Alq₃/Ca/Al et ITO/PVK/Alq₃/Ca/Al.

5.3.3. Structures tricouches

L'étude séparée de l'influence des couches HIL et HTL sur le comportement des diodes vient de nous montrer que :

- la HIL permet de diminuer les tensions de fonctionnement ;
- la HTL permet de confiner les électrons et les trous à l'interface HTL/Alq₃.

La réalisation d'une structure combinant l'effet de ces deux couches (figure 9.22-a) conduit finalement à une solution optimisée : (figure 9.22-b), où l'on voit que la luminance peut atteindre 22 500 cd/m² (à 12 V) pour cette structure tricouche. La valeur de la tension de fonctionnement est pour sa part optimisée avec l'épaisseur des différentes couches [tro 01].

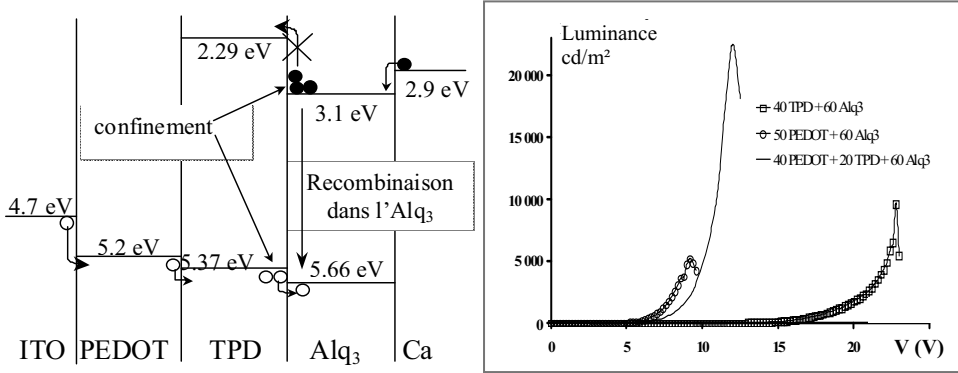


Figure 9.22. (a) Schémas de bandes de la structure ITO/PEDOT-PSS/TPD/Alq₃/Ca/Al. (b) Caractéristiques $L = f(V)$ des structures bi- et tri-couches.

5.3.4. Structures quatre couches

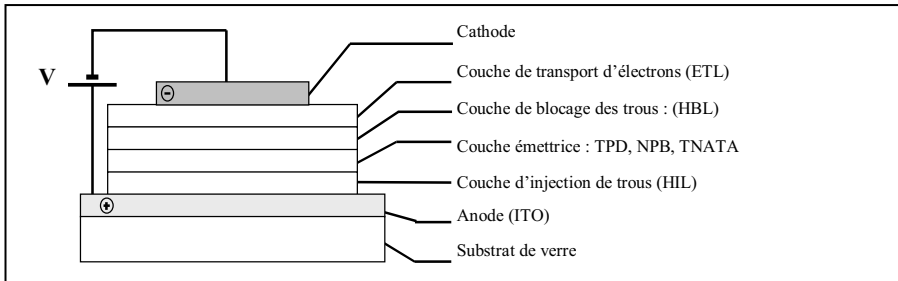


Figure 9.22. (c) OLED obtenue dans une structure 4 couches.

C'est une structure à quatre couches (figure 9.22-c) qui combine par exemple la présence d'une couche HIL d'injection de trous (PEDOT), d'une couche de transport des trous et émettrice (TNATA), d'une couche HBL de blocage des trous (BCP), enfin d'une couche ETL de transport d'électrons (Bebq₂ : figure 9.19-a, qui se révèle plus efficace que Alq₃).

Ainsi, la structure ITO/PEDOT/TNATA/BCP/Bebq₂/Ca avec une émission dans le bleu-vert (508 nm), présente une luminance crête de 12 980 cd/m² à 11,2 V.

Dans le vert, une luminance de cet ordre de grandeur (en fait plus de 20 000 cd/m²) est obtenue avec une simple structure tricouche (figure 9.22-b).

5.4. Les diodes p-i-n

Jusqu'alors, nous avons vu que les OLEDs étaient réalisées sans couche électriquement dopée (au sens de l'insertion d'un dopant dans une couche), ce qui

conduit à l’usage de tensions de fonctionnement relativement élevées pour générer des champs internes capables de stimuler le franchissement des barrières aux interfaces par les porteurs ainsi que le transport de ces porteurs dans la ou les couches non dopées. Pour améliorer l’injection des trous, on peut insérer une couche tampon entre l’anode et la couche de transport de trous ; de même, on a vu que pour améliorer l’injection d’électrons, on peut utiliser soit une cathode à faible travail de sortie, soit insérer un film ultra-mince entre la cathode et la couche de transport d’électrons.

Cependant, pour obtenir des architectures proches des LEDs inorganiques qui conduisent aux meilleures conditions de fonctionnement, il a paru nécessaire de réaliser des structures OLEDs incluant des couches fortement dopées n et p : une injection tunnel efficace est alors attendue ainsi que des conditions aisées d’obtention de bandes plates ; on espère aussi que les tensions de fonctionnement produiront des conditions proches de l’équilibre thermodynamique, avec une valeur égale au rapport entre l’énergie des photons et la charge élémentaire (soit $V \approx 2,4 \text{ V}$). C’est ainsi que le groupe de Dresde [hua 02] a pris le parti, dès le début des années 2000, de produire des OLEDs réalisées par évaporation sous vide, et dans lesquelles la couche émissive non dopée (pour éviter l’insertion de sites d’extinction de la lumière) est encadrée par des couches de transport dopées n et p. La couche n est obtenue par coévaporation de lithium et de BPhen (4,7 diphényl-1,10-phénanthroline qui est un transporteur d’électrons à large gap) ; la couche p est obtenue par coévaporation de F₄-TCNQ (un fort accepteur d’électrons) et de m-TDATA (un matériau amorphe transporteur de trous et à grand gap permettant aussi de bloquer les trous). Des structures p-i-n ont été ainsi obtenues, capables de produire une luminance élevée plus de 1 000 cd/m²) sous des tensions de fonctionnement particulièrement basses (inférieure à 3V).

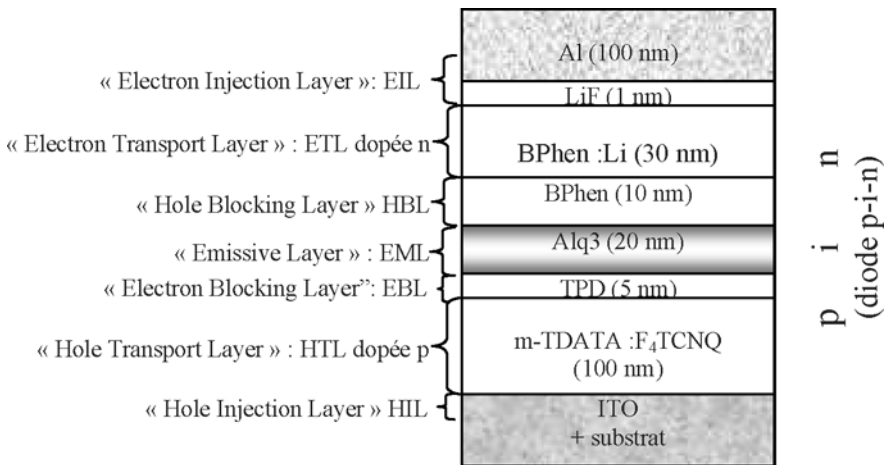


Figure 9.23. Structure d’une diode organique p-i-n.

À la figure 9.23 se trouve représentée une structure complète pour favoriser l’injection et le transport des charges jusqu’à la couche émissive ; des couches de blocage d’électrons et de trous sont également insérées, couches qui servent également de barrière à la diffusion vers la couche émissive des dopants introduits dans les couches de transport dopées (où ils seraient susceptibles de créer des centres d’extinction de la lumière).

Une densité de courant de 20 mA/cm^2 est obtenue sous une tension particulièrement basse : $2,8 \text{ V}$, alors qu'une luminance classique de 100 cd/m^2 se produit sous une tension aussi faible que $2,55 \text{ V}$; à 5 V la luminance atteint $10\,000 \text{ cd/m}^2$. Le rendement en courant est de $5,27 \text{ cd/A}$ à 3 V , et reste supérieur à 3 cd/A dans une large plage de luminance (de 100 à $55\,000 \text{ cd/m}^2$). Il apparaît cependant une décroissance graduelle de ce rendement au-delà de $1\,500 \text{ cd/m}^2$ qui semble indiquer qu'il se produit une annihilation des excitons ou leur extinction par des porteurs libres ; un tel effet ne se produit qu'au-delà de $5\,000 \text{ cd/m}^2$ dans une structure simple où la couche émissive est toujours Alq_3 , mais où il n'y a pas de couche de blocage des trous. On peut alors en conclure que la décroissance un peu précoce est due à un trop grand nombre de trous qui atteint l'interface de la couche HBL, phénomène qui pourrait (selon la ref. [hua 02]) être limité en introduisant des pièges à trous dans la couche émettrice.

5.5. Effet d'un traitement physique de la zone émettrice au contact de l'anode

Indépendamment du traitement physico-chimique (par plasma oxygène) de l'ITO constituant l'anode et qui conduit à une amélioration des performances des LEDs organiques, nous avons montré qu'un traitement physique de la seule zone émettrice qui, dans une structure monocouche, doit aussi injecter et transporter les porteurs minoritaires, permet de multiplier par environ un ordre de grandeur la luminance et le rendement des LEDs. Nous ne reviendrons pas sur les effets d'un tel traitement sur la cathode Al et décrits au chapitre 7 ; nous présentons simplement ici sur la figure 9.24 le comparatif en termes de rendement entre trois structures :

- une monocouche ITO/ Alq_3 /Ca ;
- une « bi-couche chimique » non optimisée : ITO/P3OT/ Alq_3 /Ca, dans laquelle le P3OT joue le rôle de la couche HTL (puisque le P3OT est un polymère transporteur de trous) ;
- une « bi-couche physique » ITO/25 nm d' Alq_3 déposé avec assistance ionique/50 nm Alq_3 /Ca. Le faisceau d'assistance est ici un faisceau d'ions hélium d'énergie 100 eV dont la densité de courant est $j = 50 \text{ nA/cm}^2$; la durée du dépôt assisté a été optimisée à une valeur $\Delta t = 100 \text{ s}$.

L'avantage de la bi-couche physique est de ne nécessiter qu'un seul produit chimique au niveau du banc d'évaporation ; en contrepartie, cette technique nécessite le recours à une source d'ions et ne peut être appliquée qu'aux OLEDs obtenues par sublimation sous vide.

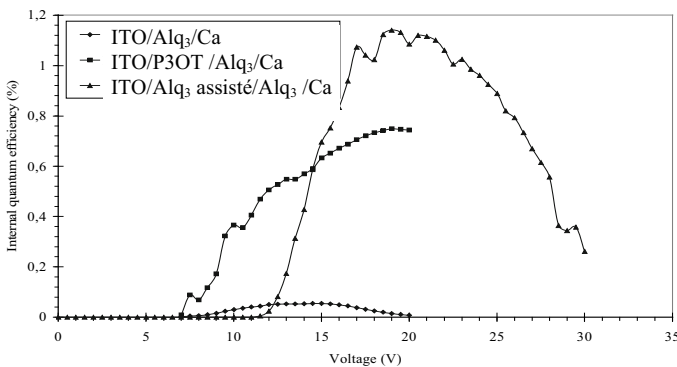


Figure 9.24. Rendement quantique pour différents types de structures : dans l'ordre croissant des rendements : monocouche, bi-couche chimique, bi-couche physique.

5.6. Rôle d'une couche LiF à la cathode d'une structure multicouche

En règle générale, l'écart entre le niveau de Fermi de l'anode et la HOMO de la HIL est plus faible que l'écart entre le niveau de Fermi de la cathode et la LUMO de la EIL : il en résulte un déséquilibre entre courant de trous et d'électrons, qui diminue la performance des OLEDs. La couche de LiF améliore l'électroluminescence par accroissement de l'injection électronique, ce qui diminue le déséquilibre entre les courants de trous et d'électrons. De façon idéale, le matériau de cathode devrait être choisi pour s'adapter au mieux à la LUMO de la EIL, mais les métaux requis ont des travaux de sortie tels qu'ils sont hautement réactifs avec comme conséquence de faibles stabilités et durée de vie des composants. Cela nécessite l'usage de métaux à plus grands travaux de sortie avec en plus la nécessité d'abaisser artificiellement ces travaux de sortie par l'usage d'une couche isolante.

L'usage de LiF comme couche d'injection a été largement étudié avec succès, avec différents métaux de cathode comme Al, Mg, Ag, Au, Pt et Ti [wat 03].

Les mécanismes proposés pour expliquer cette amélioration sont très divers : réaction chimique de LiF avec la cathode et la couche ETL, réduction de la barrière tunnel [wan 04], courbure de bandes [yoo 00], forte valeur de ϵ_r provoquant une chute de potentiel à travers la barrière et conduisant à un alignement des niveaux de Fermi de la cathode et de la LUMO de la EIL [wan 07]... Une décennie après le début de l'usage de LiF avec Al, l'origine de l'amélioration du mécanisme est encore en discussion. L'ordre du dépôt LiF et Alq₃ est important [hei 01] : les performances diminuent en déposant Alq₃ sur LiF, mais l'ordre habituel est anode/HTL/ETL/LiF/cathode. Les différences dans la morphologie de croissance de LiF sur Alq₃ et de LiF sur Al pourraient conduire à des structures totalement différentes, c'est-à-dire l'une où LiF formerait une monocouche complète, et l'autre simplement des îlots avec des zones non recouvertes.

5.7. Origine de la valeur de la tension de démarrage (tension seuil)

Pour obtenir dans les OLEDs des courants élevés aux tensions les plus basses, il est nécessaire d'avoir une tension de démarrage la plus basse possible. Différents facteurs peuvent conditionner cette tension : la différence entre les travaux de sortie des deux métaux d'électrode, l'épaisseur des couches organiques, ou la présence de pièges dans les couches. Par ailleurs la définition de la tension de démarrage peut varier : pour certains, c'est la tension pour laquelle le courant atteint un certain niveau (par exemple 1 mA/cm²) ; pour d'autres, c'est la tension pour laquelle une luminance de 1 cd/m² (ou 10 cd/m² pour d'autres) peut être produite. Elle peut être aussi définie comme étant la tension pour laquelle log J commence à croître de façon brutale.

La structure considérée pour cette étude [wu 10] est du type ITO/HTL/ETL/cathode, par exemple ITO/NPB/Alq₃/cathode, où l'épaisseur de la couche Alq₃ varie pour différents composants : à tension égale, un courant plus important est observé pour les couches les plus fines, alors que la tension de démarrage reste la même (≈ 2 V). Différentes cathodes ont été testées : Al, Ca, LiF/Al, Cs₂CO₃/Al, si bien que les barrières d'injection des électrons varient tout comme la différence entre les travaux de sortie anode-cathode, puisque les travaux de sortie de la cathode valent 4,1 – 3,1 – 3 et 2,2 eV pour respectivement Al, Ca, LiF/Al, Cs₂CO₃/Al.

Expérimentalement, il est observé que la densité de courant est bien d'autant plus grande que le travail de sortie de la cathode est petit, mais que la tension de démarrage reste elle invariable (≈ 2 V). Pour mettre en évidence les facteurs qui conditionnent cette

tension de démarrage V_D , des composants de même cathode et de mêmes couches HTL, mais avec différentes couches ETL (BPhen, Alq3, BCP, TPBI), ont été testés. Les deux premiers composants (BPhen, Alq3) présentent une tension $V_D \approx 2$ V, alors que pour les deux autres (BCP, TPBI) on a $V_D \approx 2,5$ V : en conséquence, la tension de démarrage ne paraît pas conditionnée par la différence entre travaux de sortie anode-cathode.

Pour étudier finement l'origine de cette tension de démarrage, la structure de bande des composants a été étudiée : pour cela, les valeurs usuelles des énergies d'ionisation et d'affinité électronique des matériaux ne doivent pas être directement utilisées, car elles peuvent être affectées par les charges ou par les dipôles d'interface : ainsi, les spectres UPS montrent que les courbes d'énergie du vide sont courbées vers les hautes énergies lorsque Alq3 est déposé sur le NPB, et ce à cause d'une couche dipolaire interfaciale (figure 9.25). Sur cette figure, on peut voir que la différence entre le niveau HOMO du NPB et le niveau LUMO de Alq3 est de 2 eV, valeur précisément égale à la tension de démarrage expérimentale ($V_D = 2$ V) du composant (NPB \equiv HTL et Alq3 \equiv ETL).

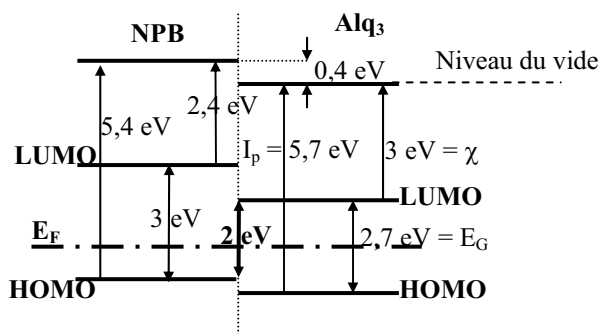


Figure 9.25. Diagramme des bandes d'énergie du système NPB/Alq₃ déduit de spectres UPS.

Aussi, bien que la tension de démarrage soit bien « guidée » par la différence entre les travaux de sortie de l'anode et la cathode, on doit tenir compte du fait qu'à l'interface électrode/couche organique, le travail de sortie effectif du métal d'électrode peut être différent de celui mesuré dans le vide (à cause des dipôles d'interface) : c'est le cas lorsque le niveau de Fermi est « piégé » par les nombreux défauts qui apparaissent à l'interface métal/organique (cf. §3.5.2. de [mol2 09]) ; un comportement similaire sera pris en compte pour estimer la tension en circuit ouvert d'une cellule solaire organique. Un contact ohmique à la cathode peut ainsi être obtenu soit par « piégeage » du niveau de Fermi du métal de cathode au niveau LUMO de la couche ETL, soit par passage tunnel de la cathode à la LUMO de la couche ETL.

Finalement, à la suite de l'étude complète, il a pu être montré expérimentalement que la différence entre les niveaux de Fermi de l'anode et de la cathode n'est pas donnée par la différence entre leurs travaux de sortie, mais bien par la différence ΔW (= 2 eV sur la figure 9.25) entre le niveau HOMO de la couche HTL et le niveau LUMO de la couche ETL (niveaux auxquels les niveaux de Fermi des métaux d'électrodes sont « accrochés ») ; cette différence, en termes de tension, est égale à la tension de démarrage V_D du composant anode/HTL/ETL/cathode : $V_D = \Delta W/e$ (où e est la charge d'un électron).

6. Ajustement des propriétés optiques des solides organiques pour les applications en électroluminescence ; PHOLED

6.1. Ajustement de la longueur d'onde d'émission

Plusieurs facteurs peuvent être utilisés pour ajuster cette longueur d'onde.

- La largeur de la bande interdite évolue en fonction de la longueur de conjugaison n : lorsque cette dernière augmente (oligomère \rightarrow polymère), il y a globalement une augmentation du nombre d'états en interaction, d'où une meilleure délocalisation avec accroissement du recouvrement des orbitales voisines : il en résulte un élargissement des bandes permises, et donc une diminution de la largeur de la bande interdite qui produit un décalage de l'émission vers le rouge (cf. §2.3.1.1 du chapitre 6) ; corrélativement, les oligomères déplacent l'émission vers le bleu. Dans le cas des PPP, la loi de variation

pour le pic d'absorption E_0 est donnée par [lei 98] : $E_0 = \left[3.36 + \frac{3.16}{n} \right]$ eV, qui montre

bien que si par exemple n diminue (en se déplaçant vers les oligophénylènes), E_0 augmente.

- Lorsque les unités monomères présentent au niveau du système π des interactions (des recouvrements) plus faibles (entre noyaux phényles par exemple), le gap résultant est plus grand (cf. figure 2.15 où on voit que plus β_1 est petit, plus le gap est grand) : ainsi les PPP (polyparaphénylène) sont de bons candidats pour l'émission dans le bleu (leur gap, avec un pic d'émission à 465 nm est plus grand que celui des PPV : émission à 565 nm) ; l'introduction de séquences non conjuguées (qui diminuent donc le degré de conjugaison) a été utilisée dans des PPV pour produire un décalage d'émission vers le bleu. Le MEH-PPV (qui est un diméthoxy-PPV), couramment utilisé par le groupe de Cambridge et CDT, émet pour sa part à 605 nm (jaune-orangé).

- En ce qui concerne les polymères, les principaux émetteurs sont indiqués dans le tableau 9.2 :

Matériau	Pic d'émission
polyquinoline fluoré (PQ)	450 nm
poly(p-phénylène) (PPP)	465 nm
poly(alkylfluorène)	470 nm
poly(3-cyclohexylthiophène) (PCHT)	555 nm
poly(p-phénylène vinylène) (PPV)	565 nm
poly(2-méthoxy,5-(2'-éthyl-héxoxy)-1,4-phénylène vinylène (MEH-PPV)	605 nm
poly(3-octylthiophène) (P3OT)	690 nm
poly(3-alkylthiophène) (P3AT)	690 nm

Tableau 9.2. Récapitulatif des principaux polymères émetteurs.

Les unités monomères dont la configuration chimique est rappelée ci-dessous donnent naissance à des polymères qui, réunis, couvrent en émission le domaine du visible :

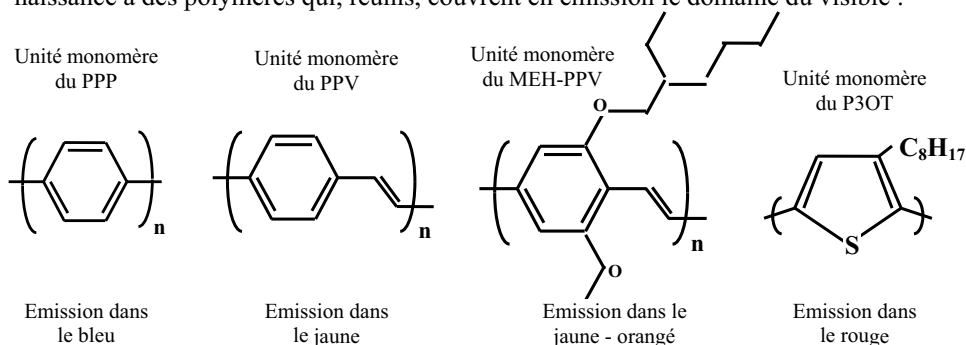


Figure 9.26. Exemple de polymères émetteurs de lumière.

• En ce qui concerne les petites molécules, on utilise essentiellement des complexes organométalliques, dans lesquels le métal central peut être le béryllium, le magnésium, l'aluminium, le zinc, le gallium : dans ces cas-là, l'émetteur est le ligand, comme nous l'avons vu pour Alq_3 . La longueur d'onde d'émission est en général située dans le vert, mais elle peut être légèrement modifiée par la nature du cation métallique qui peut influencer les longueurs de liaisons avec les ligands : ainsi $\lambda = 530 \text{ nm}$ pour Alq_3 , $\lambda = 517 \text{ nm}$ pour Bebq_2 (figure 9.27) ; le bleu vert, et même le bleu peuvent être atteints (en déplaçant la zone émissive vers le TPD par exemple). Comme nous le verrons, le métal central peut être aussi une terre rare (cf. §6.4) : l'émission est alors transférée vers la terre rare, avec une longueur d'onde d'émission qui sera déterminée par cette dernière.

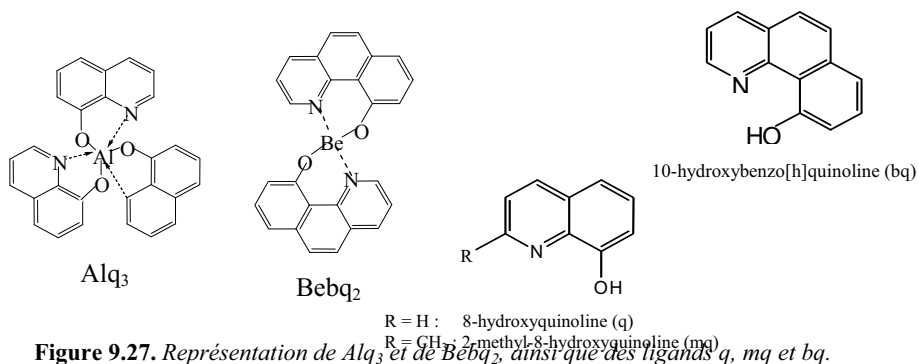


Figure 9.27. Représentation de Alq_3 et de Bebq_2 , ainsi que des ligands q, mq et bq.

• Une autre stratégie a consisté à introduire des petites molécules électroluminescentes sur les chaînes (en substitution, groupe pendent) de polymères [gau 96] ; des solutions avec différentes concentrations de molécules de colorant comme la coumarine ont été aussi utilisées ; lorsqu'ils sont seuls, ces colorants ont tendance à recristalliser avec une perte de l'efficacité en émission. Le problème de telles structures est de nécessiter de fortes tensions de démarrage et également de ne pas se révéler stables.

6.2. Mécanismes de transfert de l'énergie d'excitation dans des films dopés avec un colorant fluorescent ou phosphorescent

Il a été montré [hua 03] que l'émission des diodes p-i-n est maximum en combinant :

- l'effet de l'optimisation de l'épaisseur de la couche émissive Alq₃ ; expérimentalement, l'épaisseur optimisée est trouvée égale à 20 nm : pour 30 nm, la résistivité est augmentée et les courbes de luminance et de rendement en courant sont déplacées vers des tensions de fonctionnement plus élevées ; pour 10 nm, la luminance est abaissée probablement à cause de la diffusion des dopants dont l'effet peut se faire ressentir à cause d'un accroissement de la probabilité de présence des centres d'extinctions qu'ils génèrent dans une couche aussi mince ;

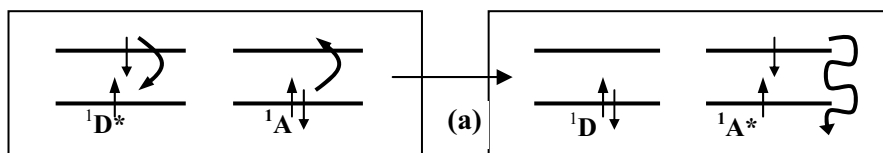
- l'effet du dopage de cette même couche émissive par un des deux colorants laser très fluorescents suivants : la quinacridone (QAD) ou la coumarine 6 (cf. figure 6.4).

Ainsi, le dopage de l'émission aussi bien par la QAD que par la coumarine conduit à une augmentation de 50 % du rendement en courant et de l'efficacité quantique (par rapport aux diodes p-i-n sans dopage optique). Cependant, le fort effet de piégeage des électrons par les molécules de QAD dans Alq₃ produit un accroissement de la tension de fonctionnement de ces diodes p-i-n à couche émettrice optiquement dopée. Au contraire, les diodes p-i-n dopées à la coumarine présentent une tension de fonctionnement relativement basse et un fort rendement attribués à un plus faible piégeage des charges.

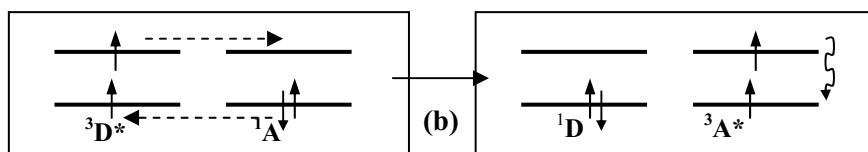
Pour sa part, et de façon plus générale, l'étude de systèmes hôte-invité de type :

- Alq₃ (système hôte) - DCM₂ (2 % en système invité qui est un colorant fluorescent),
- Alq₃ (système hôte) – PtOEP (8 %, invité qui est un colorant phosphorescent),

a montré dans les deux cas que les excitations se formaient directement sur le système hôte Alq₃ [bal 99]. Cependant, l'émission des systèmes invités est très forte : c'est ainsi que dans le mélange DCM₂ : Alq₃, moins de 1 % des émissions proviennent de Alq₃. Cela indique un important taux de transfert de l'excitation du système hôte vers le système invité.



(a) Transfert hôte singulet → colorant fluorescent singulet : ${}^1D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^1A^*$.
Transfert de Förster et de Dexter possibles, mais le premier est le plus important.



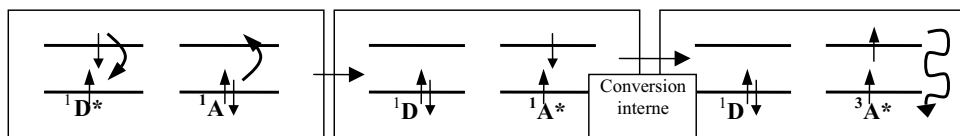
(b) Transfert hôte triplet → colorant fluorescent triplet : ${}^3D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^3A^*$.
Transfert de Dexter seul possible : phosphorescence peu probable avec un colorant fluorescent.

Figure 9.28. Transfert d'énergie d'excitation d'une molécule hôte (D: Alq₃) vers une molécule invitée (accepteur A: DCM₂) de type colorant fluorescent.

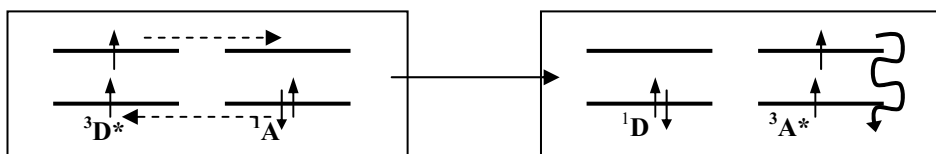
Aussi, compte tenu des résultats présentés au chapitre 6, §7, concernant les mécanismes de transfert des excitations, on peut résumer les processus possibles de transfert de l'énergie du système hôte D (donneur) vers le système invité A (accepteur) lorsque ce dernier est :

- un colorant fluorescent : figure 9.28 ;
- un colorant phosphorescent : figure 9.29.

On notera que lorsque les deux mécanismes (transfert de Förster et transfert de Dexter) sont tous les deux permis, le transfert de Förster est le transfert largement dominant à cause de sa caractéristique de transfert à long rayon d'action.



(a) Transfert hôte singlet \rightarrow colorant phosphorescent singlet \rightarrow colorant phosphorescent triplet : ${}^1D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^1A^*$, Förster et Dexter possible mais transfert de Förster plus probable ; ensuite, par conversion interne ${}^1A^* \rightarrow {}^3A^*$ qui se désexcite radiativement car A phosphorescent.



(b) Transfert hôte triplet \rightarrow colorant phosphorescent triplet : ${}^3D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^3A^*$. Transfert de Dexter seul possible, direct entre D et le dopant phosphorescent A qui émettra radiativement.

Figure 9.29. Transferts d'énergie d'excitation d'une molécule hôte (D : Alq3) vers une molécule invitée (accepteur A : PtOEP.) de type colorant phosphorescent.

6.3. Contournement des règles de sélection ; récupération des excitons triplets non radiatifs

6.3.1. Position du problème

Ainsi qu'on l'a déjà vu (chapitre 6, §3.3.1), à la suite d'une injection électrique (où les charges sont injectées sur un niveau excité par l'excitation électrique), trois états triplets apparaissent pour un état singlet ; dans les matériaux fluorescents où la règle de sélection $\Delta S = 0$ doit être appliquée, seule l'émission à partir de ce dernier état singlet peut s'effectuer radiativement (et de façon pratiquement instantanée) vers le niveau fondamental, car ce dernier est obligatoirement un état singlet (puisque les électrons de ce niveau ne peuvent être distingués que par leur spin qui doit être différent). Les trois quarts des excitons apparaissant à l'état triplet, avec une désexcitation qui se fait en principe par une voie non radiative, il apparaît évident que pour les applications en

électroluminescence il est très important d'essayer de récupérer ces excitons pour les convertir sous une forme radiative. Pour cela, on peut faire appel à des matériaux phosphorescents : en effet, on a vu (chapitre 6) qu'en modifiant la symétrie (de spin), et donc la règle de sélection, les états triplets peuvent alors donner lieu à de lentes transitions radiatives vers l'état singulet fondamental : c'est le lent déclin de la luminescence qui correspond à la phosphorescence ; bien que ce ne soit pas toujours efficace, la phosphorescence peut être renforcée par la présence d'atomes lourds qui favorise le couplage spin-orbite et mélange les états triplets et singulets. Cependant, il existe très peu (pratiquement pas) de matériaux organiques phosphorescents, alors qu'il existe un assez vaste choix de matériaux organiques fluorescents.

6.3.2. *Les premières solutions peu efficaces ; couche phosphorescente et couche impliquant le seul transfert de Dexter*

Une première approche pour récupérer l'énergie associée aux excitons triplets qui apparaissent en électroluminescence peut donc consister à introduire une couche supplémentaire contenant un matériau phosphorescent dans une LED organique [bal 00] et [sam 00]. Cependant, comme nous venons de l'indiquer, il existe très peu de matériaux organiques qui génèrent à partir de leur état triplet une phosphorescence significative ; de plus le lent déclin des états triplets de la couche phosphorescente laisse le temps à l'établissement d'un transfert de ces états triplets vers les états triplets de la couche fluorescente (Alq_3) qui eux sont non radiatifs.

Dans la configuration correspondant à un système à deux molécules où l'accepteur fluorescent dope directement le matériau donneur contenant les états triplets, seul un transfert à courte distance peut avoir lieu : le transfert de type Förster est peu probable et c'est un transfert de type Dexter qui intervient à cause de la forte proximité entre donneur et accepteur ; l'exciton saute directement d'une molécule à l'autre par simple recouvrement des orbitales de molécules proches voisines. Il en résulte que le transfert du niveau d'énergie des états triplets (molécule du donneur) vers celui des états singulets (molécule fluorescente accepteur) est alors peu probable : en effet, ce mécanisme de saut à courte distance conserve la symétrie de la paire donneur accepteur, si bien que seul le transfert entre états triplets du donneur et de l'accepteur peut se produire (cf. chapitre 6, §7.4) ; une fois que les excitons atteignent l'état triplet de l'accepteur fluorescent, ils sont pratiquement perdus sur le plan radiatif car le colorant fluorescent présente une phosphorescence insignifiante.

6.3.3. *Systèmes multicouches ; transfert de Förster ; PHOLED*

Comme nous l'avons vu, un autre mécanisme de transfert existe cependant : c'est le transfert de Förster qui concerne des transferts à longue distance (de l'ordre de 5 à 10 nm) ne nécessitant pas de contact entre molécules, si bien que les excitons transférés dans ce cas peuvent changer de configuration de spin [bal 00] : cf. chapitre 6, §7.3.

Aussi, pour transférer les excitons d'un matériau hôte, vers l'état singulet du niveau excité d'un colorant fluorescent, il est nécessaire d'avoir recours à un intermédiaire phosphorescent (de type organométallique) ; de cette façon, on transfère à la fois les états singulets et triplets d'un matériau hôte vers les états triplets de l'intermédiaire phosphorescent qui peut à son tour effectuer le transfert vers l'état singulet d'un émetteur fluorescent qui les re-émettra efficacement sous forme radiative : pour que ces transferts soient réalisables, il faut qu'à chaque étape l'exciton voit son énergie réduite, à la manière d'une balle qui descend les marches d'un escalier (figure 9.30).

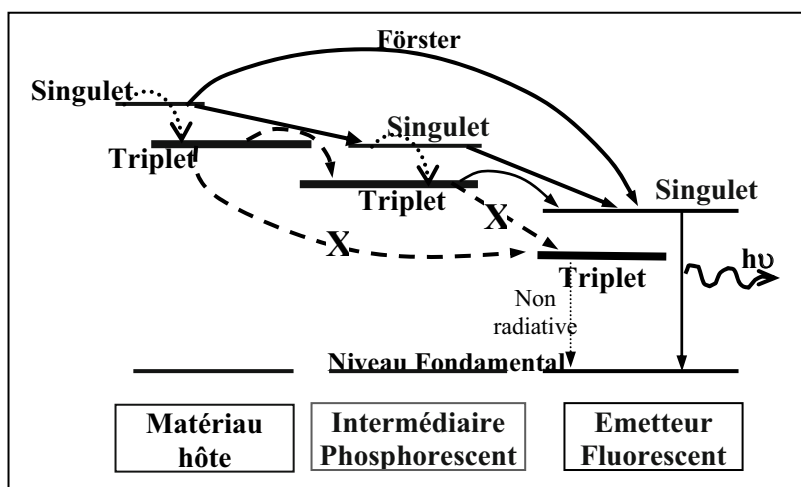


Figure 9.30. (D'après [bal 00]) : en traits continus, mécanismes par transfert de Förster, pour lequel l'intermédiaire phosphorescent stimule le transfert d'énergie du matériau hôte, qui joue le rôle de donneur, vers le colorant fluorescent accepteur ; les flèches en pointillés correspondent à la conversion interne ; les transferts de type Dexter (représentés en tirets avec une croix sur la figure 9.30) qui permet le passage de l'état triplet de l'intermédiaire phosphorescent vers le niveau triplet de l'émetteur fluorescent qui est donc non radiatif, doit être supprimé (ou plutôt limité) ; cette limitation est en fait obtenue par l'utilisation d'une couche émissive constituée par une suite de couches qui contiennent alternativement l'intermédiaire phosphorescent ou l'émetteur fluorescent dilués dans le même milieu hôte qui favorise (assure) ainsi le transfert d'énergie de type Förster recherché (dans le même ordre d'idée, le transfert de type Dexter entre le triplet du matériau hôte et le triplet de l'émetteur fluorescent est peu probable si l'intermédiaire phosphorescent est aussi un intermédiaire géométrique qui éloigne l'émetteur fluorescent du matériau hôte).

Dans cette configuration, le colorant phosphorescent stimule le transfert d'énergie du matériau hôte, qui joue le rôle de donneur, vers le colorant fluorescent accepteur. Des transferts en cascade vers les états singulets sont ainsi réalisés : cependant, le mécanisme concomitant de transfert de Dexter (représenté en tirets avec une croix sur la figure 9.30) qui permet le passage de l'état triplet de l'intermédiaire phosphorescent vers le niveau triplet de l'émetteur fluorescent qui est donc non radiatif, doit être supprimé (ou plutôt limité) ; cette limitation est en fait obtenue par l'utilisation d'une couche émissive constituée par une suite de couches qui contiennent alternativement l'intermédiaire phosphorescent ou l'émetteur fluorescent dilués dans le même milieu hôte qui favorise (assure) ainsi le transfert d'énergie de type Förster recherché (dans le même ordre d'idée, le transfert de type Dexter entre le triplet du matériau hôte et le triplet de l'émetteur fluorescent est peu probable si l'intermédiaire phosphorescent est aussi un intermédiaire géométrique qui éloigne l'émetteur fluorescent du matériau hôte).

Une fois l'état singulet du colorant fluorescent atteint, la décroissance radiative est immédiate, ce qui réduit de suite le nombre d'excitons du système et le risque de les voir transférés vers un état triplet qui produirait l'extinction.

Comme couche hôte donneur d'excitons, il a été utilisé du CBP (un dicarbazole-biphényle) ; l'intermédiaire phosphorescent est typiquement Ir(ppy)₃ (figure 9.31-a où l'iridium est un métal rare aux colorations variées) : le tris(2-phenylepyridine) iridium ; le colorant fluorescent (rouge) est le DCM2 ; pour les formules chimiques exactes, on peut se reporter à [bal 00] ! Avec une structure optimisée (qui contient notamment en plus des couches de transport de trous et d'électrons), des rendements quantiques externes de plus de 3 % ont été obtenus (ce qui quadruplerait le rendement du colorant fluorescent seul).

Un autre avantage de cette configuration est de ne pas utiliser en réalité l'émission de phosphorescence, ce qui permet de prendre comme intermédiaire des molécules non obligatoirement phosphorescentes [sam 00]. On peut également remarquer que l'augmentation du rendement radiatif diminue les processus de décroissance par phonons, ce qui diminue aussi les pertes par échauffement et augmente corrélativement la durée de vie des OLEDs, appelées PHOLEDs en présence d'un dopant phosphorescent dans la couche émissive.

Toutefois, un inconvénient provient du fait que le transfert d'énergie s'effectue vers des niveaux de plus en plus bas, si bien que finalement l'émission ne peut guère se faire que dans le rouge, ce qui limite les applications pratiques (possibles encore dans le vert, mais très difficiles dans le bleu).

C'est ainsi qu'une diode p-i-n émettant dans le vert a pu être fabriquée [he 04] : en plus des couches de transport caractéristiques de cette structure p-i-n, le matériau hôte de la zone d'émission est constitué par du TCTA (tris(N-carbazolyl-triphenylamine), un transporteur de trous, dopé avec 8 % de Ir(ppy)₃ : ce choix est dicté par le bon recouvrement entre le spectre de photoluminescence du TCTA et la bonne absorption de Ir(ppy)₃. Un tel composant optimisé présente un rendement lumineux maximum de 53 lm/W ; pour une luminance de 1 000 cd/m² obtenue pour une tension (remarquablement faible) de fonctionnement de 3,1 V, le rendement lumineux est encore de 45 lm/W.

De telles valeurs ont été légèrement dépassées [reh 07] avec comme matériau hôte un transporteur d'électrons de type bis-spirobifluorène dopé avec un dérivé soluble de l'Ir(ppy)₃ : l'émission a toujours lieu dans le vert. Le composant optimisé présente un rendement lumineux de 58 lm/W ; pour une luminance de 1 000 cd/m² obtenue sous une tension de fonctionnement de 3,2 V, le rendement lumineux est de 49 lm/W. Finalement, une structure ITO/HTL(dérivé d'une arylamine)/EML/ETL (dérivé d'un dipyridylphenyl)/LiF/Al, où la couche émissive (EML) verte est un dicarbazolylbiphényl dopé Ir(ppy), présente un EQE de 29 % à 100 cd/m² et de 26 % à 1 000 cd/m² avec des rendements de 133 lm/W à 100 cd/m² et de 107 lm/W à 1 000 cd/m² [tan 07].

En 2009, il a été développé par un groupe coréen [lee1 09] une couche émissive hôte en fait constituée par le mélange (avec différentes proportions optimisées) d'un matériau de type transporteur de trous (TCTA) et d'un matériau de type transporteur d'électrons SPPO1 (2-(diphénylphosphoryl)spirofluorène) ; le dopage de cette couche est effectué à l'aide d'un émetteur bleu de type FIr6 (un iridium(III)-(-6-difluorophényl-) borate). Pour une luminance de 56 cd/m², le rendement quantique externe est de 20,5 % et le rendement lumineux de 43,5 lm/W. En 2010, l'utilisation du composé phosphorescent Firpic et l'optimisation des différents paramètres ont conduit à une PHOLED émettant dans le bleu avec un rendement de 59 cd/A (48 lm/W à 100 cd/m²) [cho 10].

La société Lumtec (<http://www.lumtec.com.tw/>) propose une large variété de composés phosphorescents bleus (ou de dopants émettant dans le rouge).

6.4. Transfert d'énergie dans le cas des terres rares ; OLEDs infrarouges

6.4.1. Transferts ligands-terres rares au sein des chélates

En chimie, on désigne sous le nom de chélates des ligands multidentés, c'est-à-dire rattachés à un cation central par l'intermédiaire de liaisons de coordinations (les ligands fournissant la paire électronique dans ces liaisons). Ainsi que nous l'avons décrit pour le cas de Alq₃ (chélate d'école en électroluminescence : cf. §6.3 du chapitre 2), la couleur de l'émission des chélates est déterminée par les ligands : pic à 525 nm. L'émission peut

devenir bleue ou rouge lorsque les ligands sont dopés avec des colorants. Des luminances de l'ordre de $10\,000\text{ cd/m}^2$ ont été atteintes avec des rendements de $1,5\text{ lm/W}$ lorsqu'une couche de transport de trous est insérée côté anode.

Pour leur part, les terres rares photoluminescent ou électroluminescent s'ils sont rattachés à des ligands par des simples ou doubles liaisons pour former des chélates. Avec le gadolinium on peut obtenir un rayonnement UV, alors que le bleu est obtenu avec le cérium, le vert avec le terbium, le rouge avec l'europium et le jaune avec le dysprosium ; l'erbium émet pour sa part dans l'infrarouge. Le mécanisme de base est le suivant (figure 9.31) : par électroluminescence ou photoluminescence, les électrons des ligands sont excités (suite à l'injection électrique ou par les photons incidents) de leur état fondamental (singulet) vers un état excité singulet dont la désexcitation produit la fluorescence ; les niveaux triplets sont également peuplés par excitation en électroluminescence. Les niveaux d'énergie excités, singulet ou triplets, peuvent ensuite transférer leur excitation aux niveaux d'énergie localisés associés aux états 4f des terres rares, à la condition que la règle suivante énoncée par Crosby soit respectée [cro 61] : le niveau d'énergie le plus bas de l'état triplet du ligand (du complexe) doit être sensiblement égal ou juste au-dessus du niveau d'énergie de résonance de l'ion de terre rare (un écart de $0,05\text{ eV}$ est suffisant pour atteindre 95 % en rendement de photoluminescence [bel 99]). Le métal (ion de terre rare) peut alors se désexciter vers son état fondamental en émettant de la lumière, et aussi selon des transitions non radiatives (figure 9.31-b).

Quand le ligand est excité à partir de son état fondamental, 25 % des états sont des singulets et 75 % sont des triplets ; toute son énergie peut être transférée aux ions de terre rare qui présentent ainsi un rendement quantique interne potentiel de 100 % [bel 99].

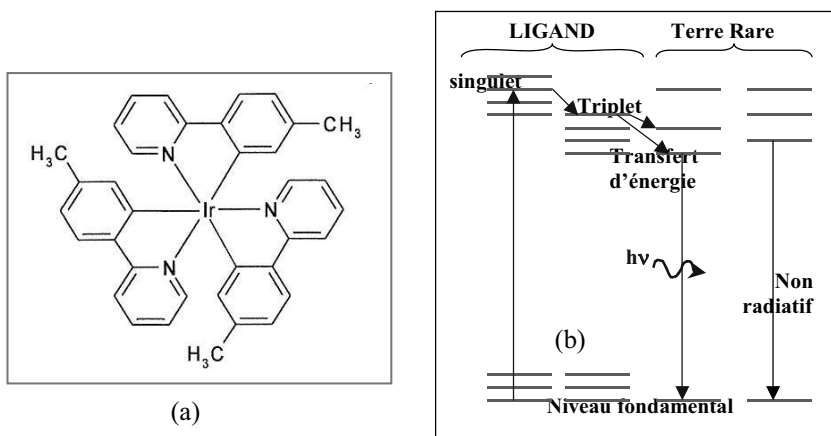


Figure 9.31. (a) Structure chimique de $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, et (b) excitation d'ions de terres rares à partir de solides organiques.

Dans ces composés organométalliques, la terre rare est responsable de la longueur d'onde d'émission, ainsi que de la durée de vie. Le ligand est responsable de l'absorption, de la puissance d'émission, de la facilité de mise en œuvre. La société ELAM (Londres) a revendiqué avec les terres rares des rendements aussi élevés (dans le meilleur des cas) que 60 à 70 lm/W (à comparer aux rendements des tubes fluorescents

qui sont de 100 lm/W). OPSY (Oxford) a annoncé pour sa part des luminances de 200 cd/m² dans le rouge et le vert avec un rendement de photoluminescence de 80 %.

6.4.2. Exemple d'OLED utilisant l'Europium (émission rouge)

Pour montrer la possibilité de réaliser une OLED rouge à partir d'une terre rare, le composant multicouche représenté à la figure 9.32 a été réalisé. En fait, dans la couche émissive, deux complexes de terre-rare ont été testés : Eu(TTA)₃(Phen) (TTA = 2-thenoytrifluoroacétone, Phen = 1,10-phénanthroline) et Eu(NTA)₃(Phen) (NTA = 2-naphthoytrifluoroacétone). Le premier, Eu(TTA)₃(Phen) a pu être déposé par évaporation sous vide, alors que le second, Eu(NTA)₃(Phen), a dû être inséré dans une matrice en PVK qui devient ainsi un matériau dopé optiquement. Finalement, malgré l'impossibilité de purifier le complexe Eu(NTA)₃(Phen), les meilleurs résultats ont été obtenus avec lui (sous forme de dopant dans la matrice PVK), une conséquence probable d'un efficace transfert d'énergie entre la matrice et le matériau émetteur. Une luminance maximale voisine de 120 cd/m² a finalement été obtenue, avec un spectre d'électroluminescence centré à 610 nm, ce qui est en accord avec le spectre d'émission de Eu(III), notamment la raie induite par la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Le spectre d'émission étant cependant assez large, une contribution d'autres transitions intervient aussi, notamment les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ à 595 nm et $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ à 652 nm. La raie d'émission du PVK étant centrée à 410 nm, son émission n'intervient pas, et on montre ainsi l'efficacité du transfert de l'excitation de la matrice PVK vers le dopant qui émet ici dans le rouge [cha 06].

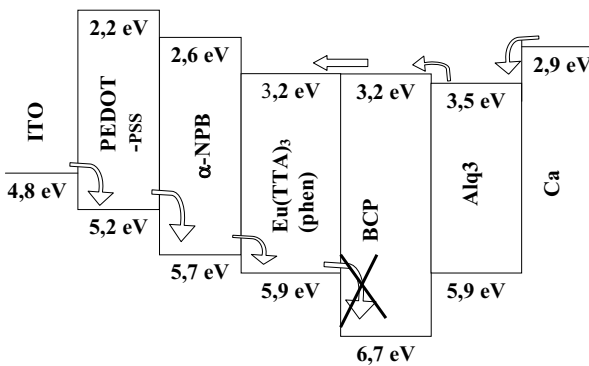


Figure 9.32. Structure de bande d'une OLED avec émetteur rouge de type terre-rare.

6.4.3. LEDs organiques infrarouges [gil 99]

À partir d'une solution dans le méthanol de chlorure d'erbium et de 8-hydroxyquinoline, il est possible après purification de fabriquer par sublimation des couches de Erq₃ [tris(8-hydroxyquinoline) d'erbium] : la forte luminescence de Er³⁺ correspondant à la transition du premier état excité $^4I_{13/2}$ vers le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ est centrée à 1,54 μm, dans la fenêtre de transparence des fibres optiques silice utilisées en télécommunications. La réalisation d'une OLED selon la structure : verre ITO/TPD(500 Å)/Erq₃(600 Å)/Al, a permis d'obtenir des émissions en photoluminescence (centrées à 1 525 nm) et en électroluminescence (centrées à 1 533 nm) ; des raies secondaires ont été attribuées à des formes isomères de Erq₃. Des

problèmes de rendements existent certainement : seuls des résultats qualitatifs ont été publiés (avec des échelles arbitraires au niveau des courbes). L'important écart énergétique entre les recombinaisons radiatives au niveau des ligands (recombinaisons qui persistent dans Erq) et la raie $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ peut expliquer ces difficultés.

6.5. Microcavités et effets laser dans les organiques

6.5.1. Les structures utilisant des colorants

À la fin du xx^e siècle, le laser organique correspondait au laser à colorant, pour lequel le milieu à gain était constitué par une solution liquide contenant des molécules π -conjuguées (colorant laser : DCM, rhodamine...) : le fait que les molécules π -conjuguées possèdent un large spectre d'émission (cf. chapitre 6) a fait que ce type de laser était accordable dans un large spectre allant du proche infrarouge au proche UV. Ces lasers à colorant ont été cependant progressivement abandonnés au profit de laser tout solide (laser titane saphir, lasers à fibre) en principe plus efficaces et plus faciles à manipuler.

Les effets de microcavités ont été également exploités dans des milieux organiques « hôte-invité » solides, où la matrice polymère n'est pas forcément un matériau π -conjugué : c'est ainsi que l'équipe de Joseph Zyss [mes 03] a étudié des microsystèmes optoélectroniques à base d'un matériau de type « hôte-invité » obtenu par l'insertion du chromophore DCM dans un polymère utilisé pour ses bonnes propriétés optiques (en particulier transparence élevée) : le PMMA. L'effet laser recherché nécessite alors le recours à des configurations de couplage fort dans lesquelles l'interaction atome-champ lumineux l'emporte très largement sur les pertes ; l'objectif final est de coupler le milieu amplificateur à un seul mode du champ pour optimiser l'émission laser. Un tel résultat a pu être physiquement généré par des micro-cavités à grand facteur de qualité et à forte localisation du champ : pour cela, différents microsystèmes susceptibles d'être le siège de « modes de galerie » (pour lesquels la propagation guidée correspond à un remarquable confinement de l'énergie au voisinage de l'interface) ont été testés avec succès. Ainsi, des micro-anneaux peuvent être obtenus par la technique de trempage-tirage (*dip-coating*) suivie d'un recuit avec formation des anneaux sur une fibre optique dont l'enveloppe a été préalablement retirée ; de même, des microdisques ont été réalisés par un dépôt à la tournette suivi d'une gravure ionique réactive (RIE). Dans le cas par exemple des microdisques cylindriques, excités par le dessus par le faisceau de pompe, la lumière est alors extraite par l'intermédiaire des défauts localisés sur les flancs de la cavité : les spectres portent la signature de modes de galerie, et le seuil d'émission laser tend à croître lorsque la taille de la cavité diminue. Des effets semblables ont été relevés avec des microtores.

6.5.2. Les structures utilisant les OLEDs

Parallèlement, les structures OLEDs ont été exploitées pour mettre en évidence des effets de microcavités. Une telle structure typique est constituée par un miroir de Bragg inséré entre le substrat de verre et la couche d'ITO (96 nm avec $n = 1,8$) sur laquelle la couche de PPV est déposée (160 nm) ; des électrodes aluminium ou argent fonctionnent comme un miroir semi-transparent (figure 9.33-a).

Les spectres de photoluminescence tout comme ceux d'électroluminescence présentent un rétrécissement spectral considérable (largeur de l'ordre de 5 nm à mi-hauteur) par rapport à ceux du PPV obtenus en espace libre [tes 96] : l'intensité de

l'émission dans la direction permise par les modes de cavité est elle aussi énormément augmentée, et ce d'autant plus que le miroir est en argent (qui présente de moindres pertes d'absorption que l'aluminium) : figure 9.33-b.

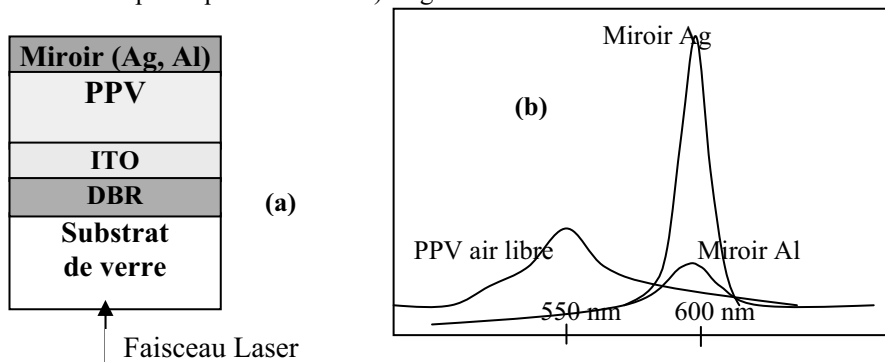


Figure 9.33. (a) Structure de la microcavité ; (b) allure générale des spectres de photoluminescence.

Le vrai défi qui reste à relever concerne la réalisation d'un laser sous pompage électrique, qui serait à l'OLED ce que la diode laser est à la LED. Dans les OLEDs jusqu'alors décrites, la densité du courant est comprise entre 1 et 10 mA/cm² pour des luminances de l'ordre de 100 cd/m². Pour des applications laser, des densités plus élevées sont nécessaires ; elles sont *a priori* limitées par la faible mobilité des porteurs. L'utilisation du tétracène (4 cycles accolés) permet d'obtenir des mobilités élevées (du moins pour un solide organique ! : 2 cm²V⁻¹s⁻¹) ; comme l'émission spontanée amplifiée par pompage optique a été observée dans le milieu des années 1970 (période d'étude de ces matériaux : [pop 82]) dans l'anthracène et le tétracène dopé, on a bien cru au début des années 2000 qu'un effet laser par injection sous effet de champ avait été obtenu avec du tétracène ; dans la réalité, il s'est révélé que la publication ainsi faite par Schön était une pure affabulation, et la publication en question a été retirée : cf. la référence dénommée [schö 00] dans mon ouvrage antérieur [mol 03], où je m'étais bien entendu fait piéger comme tout le monde à l'époque.

Dans l'objectif de fabriquer des lasers pompés électriquement, des obstacles imprévus sont en fait apparus : un problème principal concerne le risque de pertes liées à la réabsorption de la lumière émise par les excitons triplets. Leur limitation par la technique décrite au §6.3.3 doit limiter en fait cette réabsorption, si bien que le contournement des raies de sélection peut être utile non seulement pour optimiser le taux de production des excitons singulets, mais aussi pour la mise en œuvre de diodes laser organiques. Cet exemple montre bien cependant que la physique des semi-conducteurs organiques ne résulte pas simplement de celle des semi-conducteurs inorganiques. Les recherches s'orientent actuellement vers des structures de type transistor émetteur de lumière (LEFET : *Light Emitting Field Effect Transistor*, ou OLET : cf. chapitre 8) [nam 08] ou vers des solutions hybrides, telle que celle récemment démontrée par l'équipe d'I. Samuel de l'université de St Andrews, dans laquelle un courant alimente une LED inorganique bleue qui pompe à son tour optiquement une couche de polymère [yan 08]. Récemment, un espoir est aussi apparu avec la découverte d'un nouveau

matériau organique qui cumulerait les deux propriétés nécessaires (qui jusqu'alors s'excluaient) pour obtenir un effet laser par pompage électrique : milieu hautement luminescent capable de gain optique (c'est-à-dire capable d'amplifier sa propre émission), et simultanément capable de transporter un courant suffisamment grand pour produire un nombre suffisamment élevé d'états excités capables à leur tour d'initier l'effet laser [jen 08]. C'est ainsi que l'équipe de Bradley [yap 08] a annoncé avoir découvert un polyfluorène (copolymère de polyfluorène [PF5]) dans lequel la mobilité est élevée ($\mu \approx 3 - 6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V.s}$) et les caractéristiques de l'émission lumineuse favorables : une structure laser pompée optiquement a été ainsi testée favorablement [yap 08]...

7. Applications dans le domaine de l'éclairage et de l'affichage (écrans souples)

7.1. Les avantages des OLEDs

Une des applications potentielles les plus porteuses sur le plan industriel concerne la réalisation d'afficheurs et d'écrans souples.

En effet, dès le début de l'électroluminescence organique, il est apparu que la réalisation d'écrans constitués par des pixels fabriqués à l'aide d'OLEDs ou de PLEDs présenterait de nombreux avantages (rappelons que le terme pixel correspond à la contraction anglo-saxonne de « *picture-element* » qu'il faudrait appeler en français « eldim » pour « élément d'image » de l'écran) : comparativement aux écrans LCD (à Cristaux Liquides), ils bénéficient d'un grand angle de vue (émission lambertienne), d'une luminance élevée (les 100 000 cd/m² ont été dépassés), d'une grande vitesse de commutation ; ils peuvent être alimentés à partir d'une très faible tension (de l'ordre de 5 V), et ils ne consomment également que très peu d'énergie puisque contrairement aux LCD ils ne demandent pas de rétroéclairage : il a même été envisagé d'utiliser les OLEDs pour produire ce rétroéclairage. Les diodes blanches organiques (WOLED pour « *White* » OLED) ont également fait l'objet de nombreuses recherches en visant le simple marché de l'éclairage, qui actuellement semble se développer plus vite que celui des écrans.

7.2. Le problème du vieillissement

C'est lui qui conditionne les durées de vie des LEDs [ngu 98], [miy 97]. Par définition, la durée de vie est le temps au bout duquel la luminance des composants a diminué de moitié par rapport à sa valeur initiale [si 97]. Cette mesure peut être effectuée selon les deux méthodes suivantes : l'une en maintenant la tension d'alimentation constante, l'autre en maintenant l'intensité du courant traversant la structure constante ; c'est cette dernière méthode qui est utilisée sur l'exemple de la figure 9.34. La luminance de départ est fixée à environ 100 cd/m² et on fixe la valeur de l'intensité : la tension et la luminance sont alors mesurées toutes les 30 secondes de manière à pouvoir tracer les courbes $L = f(t)$ et $V = f(t)$; la durée de vie de la structure ITO/30 nm CuPc/60 nm Alq₃/Ca est ainsi estimée à 12 heures à l'air libre.

Outre le problème du claquage lié bien souvent à des inhomogénéités de couches, des migrations (stimulées par le champ électrique) à partir des électrodes vers les couches peuvent se produire : indium métallique issu de l'ITO, tout comme l'oxygène qui peut modifier les groupements chimiques et notamment celui actif en fluorescence ; côté cathode, l'oxygène ou la vapeur d'eau sont rendus responsables de l'apparition de points noirs à la suite de leur localisation dans des défauts préexistants et qui ne feraient que

grossir ; la cristallisation des couches sous l'effet d'échauffements est également redoutée. C'est pourquoi de nombreux travaux concernent le traitement et l'amélioration des électrodes et interfaces, et notamment le traitement de l'ITO : par exemple, un plasma oxygène pendant 10 min augmente le travail de sortie de l'ITO, ce qui permet de renforcer l'injection des trous ; la rugosité et la résistance de surface sont également diminuées ; les rendements sont finalement améliorés [kim 99].

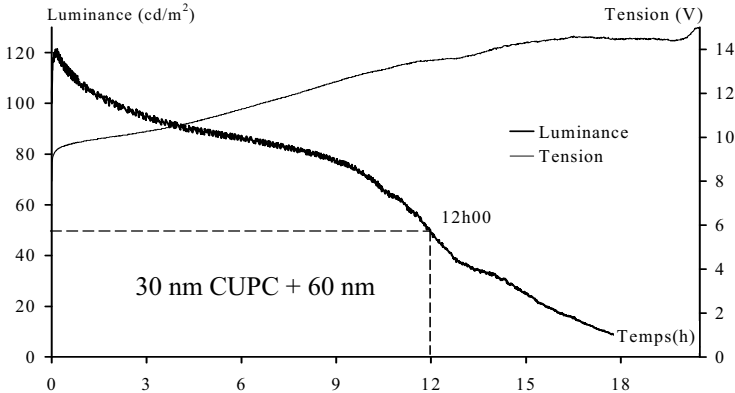


Figure 9.34. Caractéristiques $L = f(t)$ et $V = f(t)$ de la structure ITO/CuPc/Alq₃/Ca/Al.

En fait, comme tous les composants électroniques, ces diodes organiques demandent *a priori* à être fabriquées à l'abri de toute souillure (en boîte à gant, en salle blanche, ou dans des bancs sous atmosphère contrôlée : cf. §3 du chapitre 7).

Enfin, procédé ultime mais incontournable : l'encapsulation des LEDs organiques est nécessaire. Différentes approches ont eu lieu : scellement par un ruban de colle entre plaques de verre, enrobage par un polymère constituant une couche barrière (PPX ou ses dérivés chlorés déposés par VDP, couche hybride : cf. chapitre 7). Ces technologies ont été présentées dans le chapitre 7 au niveau de l'élaboration des composants : §3.1.2.3. et 3.2.4.

Finalement, avec ces procédés, les durées de vie nécessaires à la commercialisation ont été atteintes assez rapidement : typiquement 10 000 heures dès le début des années 2000, actuellement (Novaled) 1 000 000 h à 1 000 cd/m² pour une émission dans le rouge par le haut, 22 000 heures pour le bleu, 50 000 heures pour les écrans OLED à matrice active (AMOLED) [gef 09] ; les rendements lumineux les plus élevés au monde sont détenus par Novaled avec 120 lm/W à 1 000 cd/m² dans le vert.

7.3. Les diodes blanches (WOLED)

Remarques préalables

Remarque 1. On rappelle qu'en optique on nomme (contrairement à la dénomination en dessin) couleur primaire les trois couleurs RVB : rouge – vert – bleu. Les couleurs complémentaires sont :

- le jaune (\equiv rouge + vert) pour le bleu (qui produisent ensemble du blanc) ;
- le cyan (\equiv vert + bleu) pour le rouge (qui produisent ensemble du blanc) ;
- le magenta (\equiv rouge + bleu) pour le vert (qui produisent ensemble du blanc).

Remarque 2. La colorimétrie concerne la détermination des couleurs. En suivant le système de référence CIE (Commission Internationale de l'Éclairage), ces couleurs sont repérées dans son diagramme de chromaticité de 1931 qui permet de représenter dans un même plan tous les stimuli de couleurs par ce qui est appelé alors leurs coordonnées chromatiques (figure 9.35). La

représentation de tous les stimuli entre 380 et 780 nm s'effectue selon une courbe appelée lieu spectral, courbe ouverte à ses deux extrémités. La droite joignant ces deux extrémités est appelée droite des pourpres purs car les couleurs associées à ses différents points sont un mélange de rouge et de violet (couleur de ces deux extrémités). La lumière blanche correspond au point E d'égalité de coordonnées trichromatiques, avec $x = 0,333$ et $y = 0,333$.

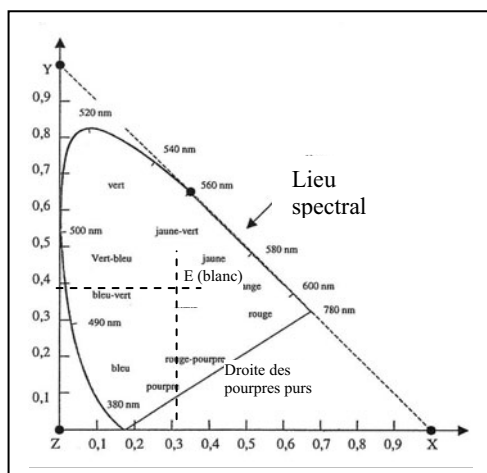


Figure 9.35. Diagramme de chromaticité des couleurs CIE 1931.

Remarque 3. Pour sa part, le rendu des couleurs est un indice (CRI) qui a été introduit pour représenter l'aptitude d'une source (WOLED pour ce qui nous concerne) à donner des objets qu'elle éclaire une apparence colorée voisine de celle obtenue avec la lumière naturelle. Plus cet indice est proche de 100, et plus la source est de qualité ; plus il est faible, moins la source se rapproche de la lumière naturelle (qu'elle est censée remplacer).

7.3.1. Les principales configurations de WOLED

Différentes configurations d'OLEDs peuvent être imaginées pour obtenir une émission de lumière blanche :

- configuration matrice-dopant co-introduit (co-évaaporé pour les petites molécules) : deux structures peuvent alors être imaginées :

– une structure RVB (rouge-vert-bleu) avec en tout trois émetteurs qui émettent pour l'un dans le rouge et pour les deux autres dans le vert et le bleu. Un exemple de structure est le suivant avec des matériaux fluorescents : ITO/CuPc/NPB/DPVBi/DCM2 1 % : DPVBi (3 nm)/DCM2 2 % : Alq₃ (3 nm)/LiF/Al. Il y a en quelque sorte deux matrices (DPVBi et Alq₃) et les trois émetteurs RVB sont respectivement le DCM2, l'Alq₃ et le DPVBi (4,4'-bis(2,2'-diphénylviny)-1,1'-biphényl). Une luminance de 2 575 cd/m² et un rendement quantique externe de 1,94 % sont obtenus sous 10 V ; les coordonnées CIE sont très bonnes pour une WOLED ($x = 0,33$ et $y = 0,34$) [par 07] ;

– une structure pour laquelle la matrice hôte émet une couleur primaire (bleu par exemple pour le DPVBi) et le dopant (« l'invité ») la couleur complémentaire : ici le jaune qui peut être émis par le rubrène ou aussi par un dérivé du carbazole ((OCzZCN)₂ selon Choukri *et al.* [cho 07] et [cho 08]) : figure 9.36 ;

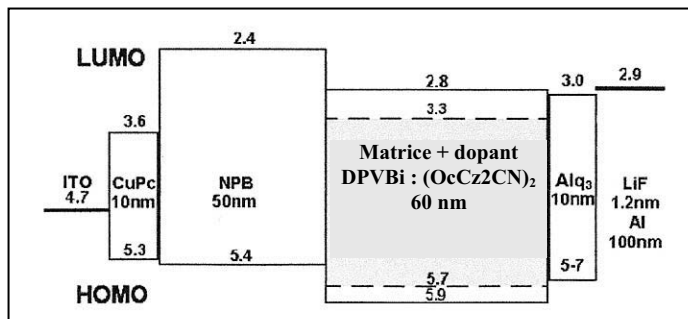


Figure 9.36. Structure de WOLED matrice + dopant (d’après [cho 08]).

• configuration matrice-couche de dopant (« δ doping ») : cette configuration est utilisée pour éviter d’effectuer des coévaporations délicates (comme dans les cas précédents où les dopants ne doivent être introduits qu’en faible proportion ce qui se révèle expérimentalement difficile à réaliser) ; le dopant est introduit alors sous la forme d’une fine couche (dopage δ) émettrice d’une couleur complémentaire (jaune pour le rubrène) aux couches voisines (bleu dans ce cas) et qui doivent être pour l’une de type HTL (transport de trous : NPB) et pour l’autre de type ETL (transport d’électrons : DPVBi) : les recombinaisons des porteurs injectés se forment alors au voisinage de ces 2 couches HTL et ETL et les excitons ainsi générés peuvent ensuite diffuser jusqu’à la couche de dopant (figure 9.37).

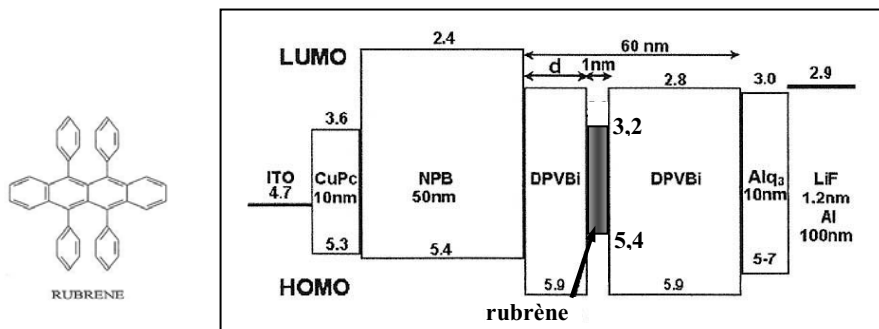


Figure 9.37. Structure de WOLED avec dopage δ au rubrène (d’après [cho 08]).

Selon la position de cette couche de dopant, les recombinaisons excitoniques pourront s’effectuer plus ou moins intensément dans cette couche, ce qui a pour avantage d’ajuster le taux d’émission du dopant et donc d’ajuster la couleur globale d’émission (souhaitée blanche ici). Sur le plan fondamental, cette configuration s’avère extrêmement intéressante pour sonder en quelque sorte la longueur de diffusion des excitons singulets formés à l’interface des deux matériaux ici fluorescents (et même évaluer cette longueur de diffusion, grandeur physique difficile à appréhender expérimentalement) [cho 08]. On remarquera aussi que dans ce cas, le spectre

d'émission bleu des deux fluorophores présente un bon recouvrement avec le spectre d'absorption jaune du rubrène, avec par conséquent un bon transfert d'excitation selon le processus de Förster (§7.2 et 7.3 du chapitre 6) ;

- configuration d'OLEDs juxtaposées ou empilées : l'émission peut ainsi être obtenue à partir :

- de l'émission de 3 OLEDs RVB juxtaposées (figure 9.38) :

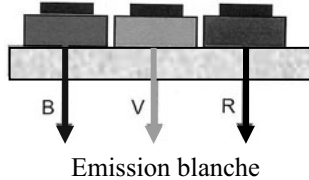


Figure 9.38. Structure de WOLED avec OLEDs RVB juxtaposées.

- de l'émission de 3 couches émissives RVB empilées « intelligemment » : l'ordre doit être tel qu'il respecte le type de porteurs à injecter et que le sens d'émission (vers la fenêtre d'émission) n'induit pas d'absorption successive (la couche côté fenêtre doit avoir le plus grand gap) [jol 97], [miy 97] : figure 9.39.

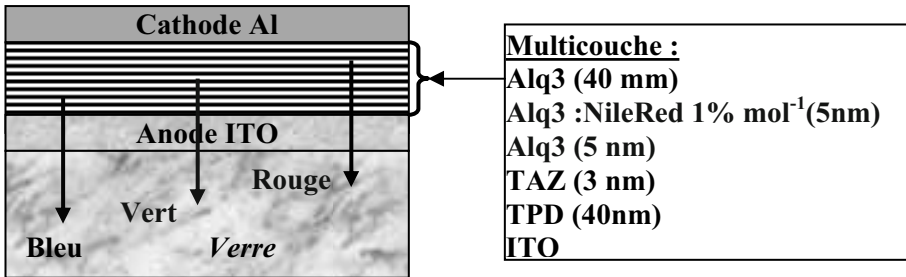


Figure 9.39. Structure de WOLED avec OLEDs RVB empilées avec ordre (en partant du haut : RVB).

Une telle structure a été aussi fabriquée en combinant dans une couche conductrice hôte en CBP (dicarbazole-biphényle), un émetteur fluorescent bleu BczVBi (un carbazovinylène-biphényle) avec deux émetteurs phosphorescents, l'un vert $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$, et l'autre rouge $[\text{PQIr}]$ [kan 06]. Pour une luminance de $1\,000\text{ cd/m}^2$, le rendement externe trouvé est d'environ 60 % et le rendement lumineux de 22 lm/W .

- Configuration où des OLEDs bleus excitent deux luminophores vert et rouge : c'est la technologie des LEDs classiques, où des OLEDs bleus excitent deux luminophores (figure 9.38) qui produisent alors une émission verte et rouge (figure 9.40) ; les luminophores peuvent être soit fluorescents soit phosphorescents, cette structure étant sans doute la plus favorable en termes de rendement.

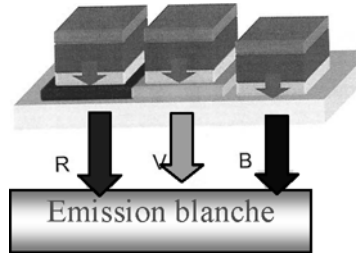


Figure 9.40. WOLED avec émission par luminophores excités à partir d'une OLED bleue.

7.3.2. L'état de l'art

Uniax (aux États-Unis) a annoncé dès le début des années 2000 des PLEDs pour application à l'éclairage avec des rendements de 2 à 3 % photons/électron ou 3 à 4 lm/W, et ce à basse tension avec une luminance supérieure à celle des lampes fluorescentes ou à incandescence ; le problème qu'il a fallu améliorer est celui de la durée de vie à ces luminances, en grande partie à cause du fort échauffement ; en mode pulsé, des luminances de près de 100 000 cd/m² ont été rapidement atteintes. Dans le chapitre 7, § 3.2.3 et 3.2.5, on a présenté en quelque sorte l'état de l'art au niveau industriel, avec tous les bouleversements probables que cela engendrera au niveau des possibilités d'éclairage. La diode blanche proposée par Novaled présente un rendement lumineux de 17 lm/W à 1 000 cd/m² (ce qui dépasse le rendement des lampes à incandescence) avec une durée de vie supérieure à 15 000 h. En laboratoire, Sun et Forrest [sun 07] ont obtenu avec trois couches émissives adjacentes dopées par 3 dopants phosphorescents R–V–B de type organo-métallique, des WOLEDs présentant un CRI de 81 avec un rendement total externe de 28 % et un rendement total lumineux de 54 lm/W ; le pic de rendement lumineux atteint 64 lm/W lorsqu'en plus est utilisée une couche de transport dopée en électrons. Un état de l'art est proposé dans [kam 09], où il est indiqué que par usage de couches empilées dans une WOLED, Novaled aurait obtenu un rendement de 38 lm/W avec des coordonnées chromatiques (0,43, 0,44), un coefficient CRI de 90 pour une luminance de 100 cd/m², une durée de vie supérieure à 100 000 h.

(Novaled website, <http://www.novaled.com/oledcompetence/advantage/whiteoleds.html>; 2009)

7.4. Structure des écrans organiques

Un des intérêts des LEDs organiques est de présenter un temps de commutation très petit ; inversement, cela veut dire que la rémanence est faible ; aussi, en cas de multiplexage qui nécessite un balayage ligne par ligne comme c'est le cas des écrans à matrice passive (cf. le complément ci-dessous), pour que l'écran présente en moyenne une luminance convenable (100 à 200 cd/m² pour un téléviseur), la luminescence instantanée doit être très élevée (n fois la luminance moyenne dans le cas où il y a n lignes à balayer) : la durée de vie des LEDs organiques dans ce régime est alors réduite. Le recours aux écrans à matrice active est donc incontournable, avec les gains en résolution qui s'y rattachent ; cela est d'autant plus justifié que le fonctionnement des OLEDs se prête particulièrement bien à un adressage individuel. La commande peut être effectuée à l'aide d'un FET en silicium polycristallin, mais les semi-conducteurs organiques se prêtent eux aussi parfaitement à la réalisation des transistors de commande (chapitre 8).

Au niveau des dépôts, on a vu que les petites molécules sont déposées par évaporation sous vide et les polymères sont étalés à la tournette ; il est apparu qu'une technique de dépôt par jet d'encre est particulièrement avantageuse pour le dépôt des polymères ; des techniques « rouleaux contre rouleaux » sont également développées (cf. chapitre 7). Pour leur part, les écrans couleurs sont eux aussi réalisés en choisissant des matériaux qui émettent l'un dans le rouge, l'autre dans le vert, l'autre dans le bleu. Comme nous l'avons vu, ces matériaux sont bien identifiés ; la juxtaposition des 3 pixels R-V-B nécessite des dispositions propres aux solides organiques, mais réalisables dès le début des années 2000 sans difficultés majeures avec les procédés classiques de microélectronique [bar 00a] et [bar 00b].

Complément : adressage des écrans

En fait, le multiplexage (accession à un pixel à un instant donné) nécessite la résolution du problème de l'adressage à l'écran. Pour une description plus complète et spécifique aux organiques, on peut se reporter à [gef 06].

Dans le cas des matrices passives (figure 9.41-a), les adressages des pixels se font à l'aide d'un système d'électrodes de ligne (réparties par exemple sur la lame de verre supérieure) et d'électrodes de colonnes (réparties alors sur la lame de verre inférieure) dont l'intersection correspond à un pixel. La surface de l'écran est balayée en un soixantième de seconde par excitation électrique successive de chaque ligne, alors que l'on ajuste les tensions des colonnes pour produire une tension résultante suffisante (qui correspond au cumul des tensions de ligne et de colonne) aux pixels de cette colonne que l'on souhaite « exciter ». Les pixels non sélectionnés sont soumis à une tension totale inférieure au seuil ; ils accumulent ainsi une « tension résiduelle » moyenne qui croît en fait lorsque l'on veut augmenter la résolution. En effet, le nombre de lignes doit être alors augmenté, ce qui nécessite un accroissement de la tension crête de ligne afin de maintenir la luminance moyenne de l'écran (typiquement 200 à 300 cd/m²) ; ainsi, pour accroître la résolution, on diminue le contraste car certains pixels vont se déclencher par dépassement de la tension seuil.

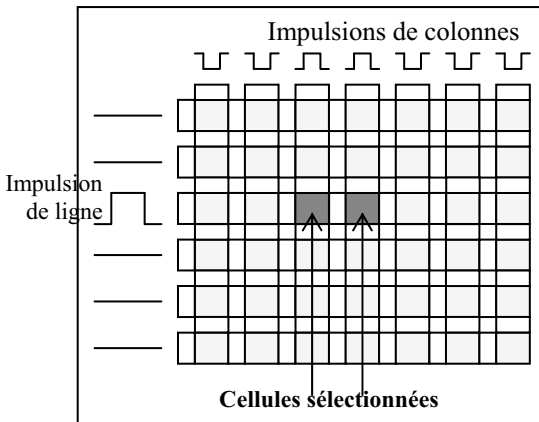


Figure9.41-a. Adressage à matrice passive.

Pour résoudre ce problème, on utilise des matrices actives dans lesquelles chaque sous pixel est commandé individuellement par un transistor en couches minces : transistor TFT ou OTFT (figure 9.41-b).

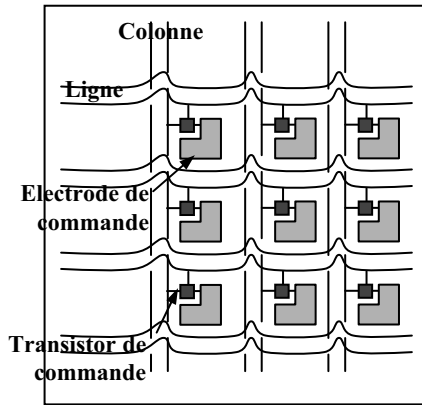


Figure 9.41-b. Adressage à matrice active.

7.5. Description des procédés de fabrication des pixels organiques RVB

La mise au point d'OLEDs ayant des durées de vie de plus de 10 000 heures avec des luminances initiales d'au moins 300 cd/m² a suscité des recherches non seulement dans l'amélioration des performances des OLEDs mais aussi dans le développement des technologies environnantes qui concernent la mise au point d'écrans plats utilisant ces OLEDs.

En fait, pour éviter le recours aux techniques de type gravure, différentes technologies ont été testées pour réaliser des écrans couleurs qui utilisent des pixels Rouge - Vert - Bleu (RVB) :

- réalisation de diodes blanches émettant à travers des filtres R V B ;
- utilisation de seules diodes bleues qui excitent des phosphores qui émettent (conversion vers les énergies plus faibles) dans le vert et le rouge ;
- ajustement à l'aide de micro-cavités de l'émission d'un émetteur organique à large bande.

Pour de tels systèmes, les puissances émissives sont cependant limitées et le recours à trois couches organiques spécifiques de chaque émission RVB est en fait indispensable.

Cela nécessite finalement la fabrication de sous-pixels par les technologies de gravure selon :

- la voie humide : l'utilisation de solvants, d'acides ou d'eau, peut générer l'apparition de problèmes liés à la dégradation qu'ils induisent sur les matériaux organiques actifs ;
- la voie sèche : les pixels ainsi obtenus (gravure plasma) ne présentent pas *a priori* de dégradations spécifiques.

Par ailleurs, pour obtenir des écrans à haute résolution, les anodes et cathodes doivent avoir une géométrie précise, en accord avec la structure des écrans qui est soit sous forme de points disposés de façon matricielle, soit sous forme de segments. L'anode en ITO est assez facilement réalisée à partir d'une gravure par voie humide ou sèche, et ce préalablement au dépôt du matériau organique. Pour ce qui est des cathodes, leur fabrication, qui demande une excellente définition géométrique, doit être réalisée avec soin. En réalité, les matériaux de cathode (Al-Li, Mg-Ag par exemple), déposés

directement sur la couche organique, peuvent être facilement gravés par voie humide : les couches organiques beaucoup plus fragiles (faible stabilité thermique et faible résistance aux solvants comparativement aux inorganiques) risquent alors d'être altérées.

Pour contourner ces problèmes, et selon la nature des couches (moléculaires ou polymères), diverses solutions ont été proposées dans la littérature.

7.5.1. Cas des couches réalisées par sublimation de matériaux moléculaires : utilisation d'un séparateur de cathodes en forme de T [nag 97]

La technologie utilisée doit pouvoir permettre, au stade final, la microfabrication de composants OLEDs de l'ordre du micron. Le procédé basé sur l'utilisation d'un séparateur de cathodes en forme de T a été utilisé lors de la réalisation des premiers écrans commercialisés par Pioneer. Ce séparateur (de l'ordre de 30 μm) entre pixels, réalisé avant le dépôt des couches organiques et des cathodes métalliques, fait office de masque lors du dépôt par évaporation des couches organiques et du métal de cathode.

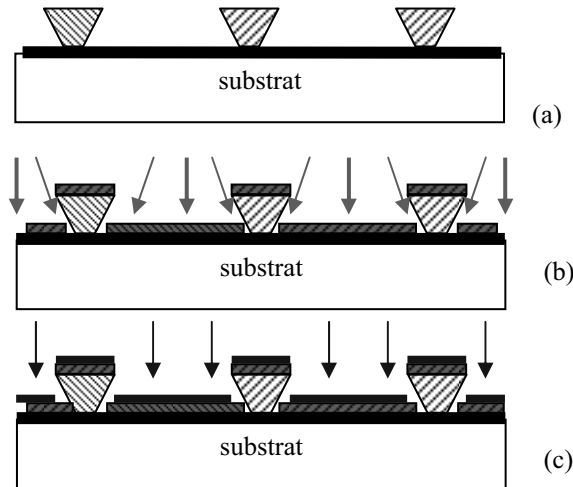


Figure 9.42. Les trois étapes de fabrication des pixels réalisées à partir d'un séparateur de cathode en T :

- (a) : élaboration du séparateur de cathodes,
- (b) : évaporation oblique par rapport au substrat des matériaux organiques,
- (c) : évaporation perpendiculaire au substrat du métal de cathode.

De façon pratique, la fabrication de la cathode avec l'utilisation du séparateur en forme de T se fait en suivant les trois étapes décrites sur la figure 9.42.

Le séparateur de cathode en forme de cône dont la base inférieure est rétrécie (figure 9.42-a) peut être obtenu à l'aide d'un photopolymère négatif (dont la zone irradiée résiste au développement) en jouant sur la différence d'exposition cumulée qui apparaît selon la profondeur. Ce photopolymère déposé à la tournette a des propriétés voisines de celles d'une photo-résine, avec en plus des propriétés spécifiques en ce qui concerne la vitesse de développement et la durée d'exposition : un temps de développement plus long permet par exemple d'obtenir un effilochement plus marqué (figure 9.43).

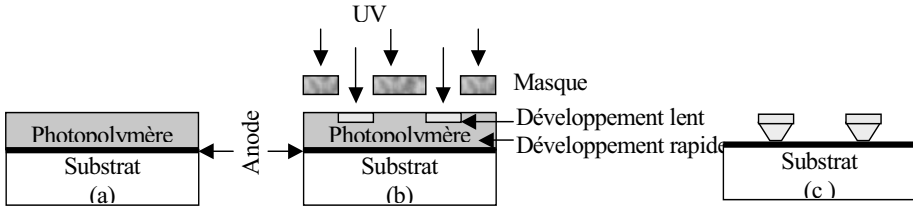


Figure 9.43. Réalisation de la phase (a) de la figure 9.42 : (a) étalement du photopolymère, (b) exposition à travers le masque, (c) développement.

La forme en T du séparateur de cathode peut être également obtenue en utilisant une double couche polyimide / SiO_2 déposée sur l'anode (polyimide sur l'anode, puis SiO_2 sur le polyimide) ; la couche SiO_2 est gravée par voie sèche (de façon très anisotrope avec des murs verticaux) à travers un masque obtenu par photolithographie ; le polyimide (non photosensible) est ensuite gravé par voie humide (donc de façon isotrope), ce qui donne une sous-gravure et donc la jambe verticale du T.

Les couches organiques sont ensuite évaporées obliquement par rapport à la surface (figure 9.42-b) ; ces matériaux enrobent ainsi le pied du séparateur de cathode. Les métaux sont enfin évaporés sous une incidence perpendiculaire au porte-substrat (figure 9.42-c), si bien que le dépôt métallique n'atteint pas la jambe des séparateurs : les cathodes adjacentes sont ainsi électriquement isolées les unes des autres.

Typiquement, des séparateurs de cathode de $30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ ont été réalisés [nag 97] ; avec des processus de photolithographie courants, des dimensions de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ peuvent être obtenues. Finalement un écran à matrice passive de 256×64 points a été ainsi fabriqué, avec des pixels d'environ $340 \mu\text{m} \times 340 \mu\text{m}$; la disposition géométrique des cathodes peut être aussi bien rectiligne qu'incurvée, ce qui laisse une grande souplesse dans les réalisations.

7.5.2. Intégration de trois PLEDs RVB (LEDs polymères)

La technologie de fabrication des écrans en couleur nécessite l'intégration de sous-pixels : dans le cas des polymères, des pixels orange, vert, bleu, ont été fabriqués par étalement séquentiel de trois films polymères sur un même substrat de verre recouvert d'ITO, couche sur laquelle un isolant a été déposé. Les films polymères ont été déposés à la tournette, puis recouverts par un métal d'électrode déposé par évaporation sous vide : cette dernière couche sert de masque d'auto-alignement pour graver par plasma les films sous-jacents polymères [wu 96].

Ainsi, ce n'est pas la couche du film organique qui définit la dimension géométrique du pixel ou du sous-pixel (de la LED), mais bien plutôt une électrode (métal de cathode ici, ou la couche d'ITO qui constitue l'anode dans d'autres cas). On obtient alors une structure qui a la forme schématisée sur la figure 9.44. Dans ce cas, les flancs non protégés du polymère déposé en premier peuvent être attaqués par les agents chimiques (solvant du deuxième polymère déposé, par exemple), auxquels on a recours pour fabriquer la couche organique suivante (couche active de couleur différente). On peut alors produire, outre des déformations géométriques, des dégradations et des courts-circuits.

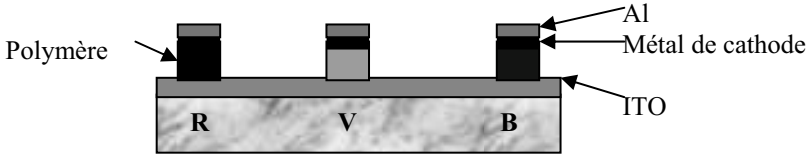


Figure 9.44. Réalisation de trois sous-pixels de dimensions définies par les cathodes.

Pour limiter, voire supprimer cette difficulté, la structure peut être modifiée afin de protéger les flancs du polymère. Pour cela (figure 9.45), une couche isolante est déposée sur la couche d'ITO ; de plus, une fenêtre qui donne accès à l'ITO est ouverte sur cette couche isolante, ce qui définit la zone active.

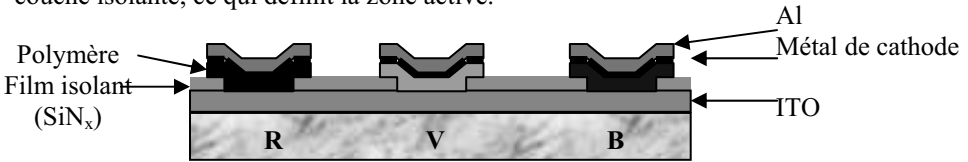


Figure 9.45. Structures RVB réalisées pour protéger les flancs des pixels.

De façon pratique, le film isolant est du nitrure de silicium déposé par PECVD à 250 °C ; son épaisseur est de l'ordre de 100 nm. La fenêtre active est obtenue dans SiN_x par les moyens standards de photolithographie et de gravure. Pour le premier jeu de sous-pixels, le film de polymère (orange dans le cas décrit dans la littérature) est étalé sur toute la surface de l'écran ; les métaux de cathode (Al compris) de ces sous-pixels sont ensuite déposés par évaporation sous vide ($\approx 10^{-6}$ torr) à travers un masque. La structure est ensuite exposée à un plasma oxygène, qui élimine par gravure les résines et le matériau organique insolés, mais qui laisse intacte la zone recouverte par Al, couches sous-jacentes comprises. Cette gravure plasma est en quelque sorte auto-alignée, et ne nécessite pas d'étape de masquage supplémentaire ; de plus, elle supprime les risques de surexposition des films aux solvants organiques utilisés en gravure humide.

En outre, une couche de scellement en Al peut être ensuite déposée à travers un autre masque (figure 9.46) : elle soustrait ainsi les flancs du matériau organique à l'attaque de l'air, de l'humidité et de divers solvants. Il peut être noté que l'extension de cette technologie au cas des molécules évaporables est possible.

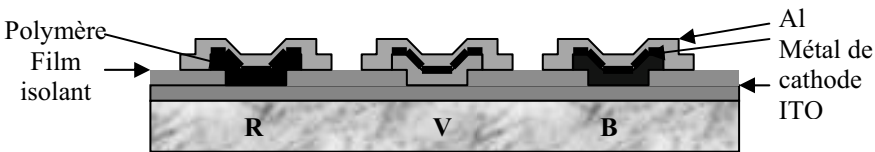


Figure 9.46. Scellement des sous-pixels RVB par une couche d'aluminium.

La couche en polymère (vert) relative au second sous-pixel peut ensuite être déposée, et les différentes étapes (jusqu'à la couche de scellement) précédemment décrites sont ensuite à nouveau effectuées.

Typiquement, avec des masques minces alignés mécaniquement, les dimensions de la zone active sont de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ et celles des contacts métalliques de $4 \times 4 \text{ mm}^2$: les zones du contact métallique s'étendent au-delà de la partie active ce qui ménage un espacement entre les flancs du système et la zone électriquement utile. Cette configuration a été testée avec succès en atmosphère d'azote sec, avec conservation des caractéristiques.

L'extension de cette technique à des pixels de la centaine de microns, pour des écrans de plus haute résolution, est possible par utilisation des technologies classiques de photolithographie.

Excepté le transfert des échantillons dans le banc de gravure plasma, toutes les étapes d'étalement, de chargement dans l'évaporateur doivent *a priori* être effectuées en boîte à gants sous atmosphère d'azote sec.

La technologie ainsi décrite a été utilisée pour réaliser avec succès (et sans altération des caractéristiques optoélectroniques) une structure intégrée, avec comme couche de transport de trous du PVK, et comme couches émissives du PVK dopé avec des couches de transport d'électrons (Alq_3 ou PBD) et différents colorants :

- PVK/ Alq_3 /nile red pour le sous-pixel rouge (orangé) ;
- PVK/ Alq_3 /coumarin 6 pour le sous-pixel vert ;
- PVK/PBD/coumarin 47 pour le sous-pixel bleu.

7.5.3. La technologie jet d'encre [bha 98]

Le seul dépôt à la tournette des polymères présente pas mal d'inconvénients lors de la fabrication d'écrans (de pixels) : de façon pratique, près de 99 % de la solution du polymère est gaspillée et il est difficile sinon impossible de mettre en forme les faces latérales. Le dépôt par jet d'encre peut apparaître en fait comme une très bonne solution de remplacement, avec moins de 2 % de solution perdue ; cette technologie permet aussi de traiter de grandes surfaces compatibles avec l'adressage indispensable des pixels (colorés) d'un écran ; elle présente en outre un faible coût.

Cependant, des précautions d'utilisation doivent être respectées afin de limiter, voire supprimer, la formation d'aspérités lors du dépôt du polymère par jet d'encre. L'utilisation de solutions de polymères peu concentrées a d'abord été évaluée avec des résultats décevants quant à la qualité des composants obtenus. La technologie finalement retenue est une technologie hybride qui utilise une couche tampon qui peut être le polymère hôte, avec une épaisseur de l'ordre de 100 nm ; cette couche tampon présente principalement les trois caractéristiques suivantes :

- c'est une couche qui lisse les creux et les bosses éventuellement générés lors du dépôt par jet d'encre de la couche adjacente ;
- c'est une couche absorbante pour l'encre qu'elle fixe en quelque sorte ;
- une émission multicolore peut être obtenue par transfert d'énergie lorsque la couche tampon est un semi-conducteur à large gap et lorsque les matériaux déposés par jet d'encre sont des dopants à plus petits gaps.

Pour réaliser des écrans couleurs, des polymères rouge, vert, bleu sont utilisés et la couche tampon peut être la couche EIL polymère d'injection d'électrons. Inversement, de bons résultats peuvent aussi être obtenus avec comme couche déposée par jet d'encre la couche qui sert à l'injection des charges, et comme couche tampon le polymère luminescent : la zone émissive est alors définie par la couche d'injection de charges directement déposée par l'imprimante jet d'encre.

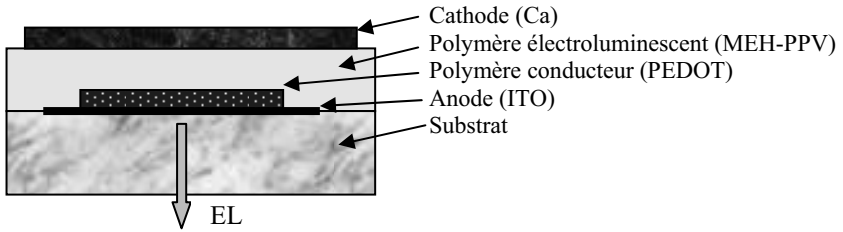


Figure 9.47. Pixel dont la zone d'émission est définie par la couche d'injection des charges (PEDOT déposé par jet d'encre).

Sur la coupe de la structure sur la figure 9.47, la couche d'injection des trous a été déposée par jet d'encre à partir d'une imprimante commerciale utilisant une solution aqueuse de PEDOT [bha 98]; le polymère actif, le MEH-PPV, a été déposé à la tournette et cette couche sert également de couche tampon (couche de 120 nm obtenue à 2 500 tours/min à partir d'une solution à 1 % de MEH-PPV). Sous une tension de 5 V, le « logo sandwich » ITO/PEDOT/MEH-PPV/Ca présente alors une luminance de 200 cd/m² avec un contraste voisin de 800 (rapport de la luminance de la zone émissive à celle de la zone sombre). Compte tenu de la souplesse de commande du dépôt jet d'encre, des logos de formes pratiquement infinies peuvent être ainsi fabriqués : l'écriture peut en particulier être générée directement par un ordinateur. Outre la couleur, différents niveaux de gris peuvent être obtenus en jouant sur la concentration superficielle ou la taille des plots déposés. Typiquement, les plots obtenus dans les premières expériences varient entre 180 et 400 μm : pour des écrans monochromes des dimensions de l'ordre de 100 μm sont suffisantes. La technologie jet d'encre se prête donc bien à la réalisation d'écrans, et ce sans avoir recours à la définition des pixels à l'aide du recouvrement entre électrode d'anode déposée par exemple en ligne, et électrode de cathode alors déposée en colonne.

Comme autre exemple, on peut citer celui de l'écran bicolore [cha 98] ; il a été fabriqué en appliquant directement à la tournette une couche tampon sur l'ITO, puis en déposant des plots par jet d'encre d'un polymère à plus faible gap et capable de diffuser dans la couche tampon. Cette couche tampon est à base d'un polymère à large gap, soluble dans l'eau et qui émet dans le bleu ; le matériau déposé par jet d'encre est également soluble dans l'eau et émet dans le rouge orangé. Suite à sa diffusion dans la couche tampon, un transfert d'énergie de la couche tampon vers la couche diffusée peut ainsi se produire : en provenance des sites déposés par jet d'encre, une émission rouge orangée de photoluminescence ou d'électroluminescence est finalement obtenue (figure 9.48).

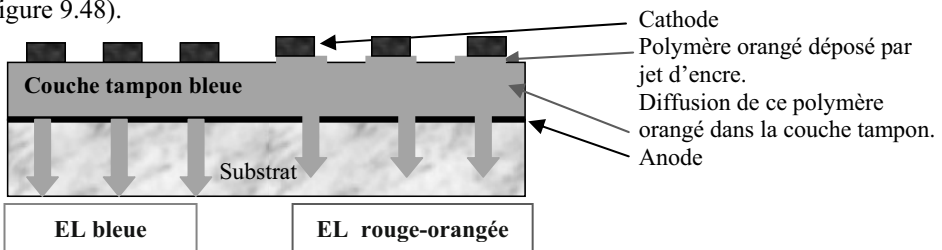


Figure 9.48. Pixels bi-couleurs suite à l'excitation d'un polymère par un autre à plus grand gap.

Un démonstrateur trichrome a été pour sa part présenté par CDT-Seiko-Epson (figure 9.49). Il est basé sur la fabrication de caissons (à l'aide de rubans de polyimide : figure 9.49-a) déposés sur l'ITO et destinés à recevoir les gouttes déposées par jet d'encre ; après l'adaptation de la mouillabilité du polyimide par un traitement plasma O₂ puis CF₄, dans un pixel constitué par 3 sous-pixels (définis par 3 caissons contigus) sont déposés successivement :

- à la tournette, du PEDOT dans le fond de chaque caisson : figure 9.49-b ;
- par jet d'encre, un émetteur rouge dans un sous pixel et un émetteur vert dans un autre sous pixel : figure 9.49-c ;
- à la tournette, un polymère émetteur bleu : figure 9.49-d ;
- la cathode (Ca puis Al) : figure 9.49-e.

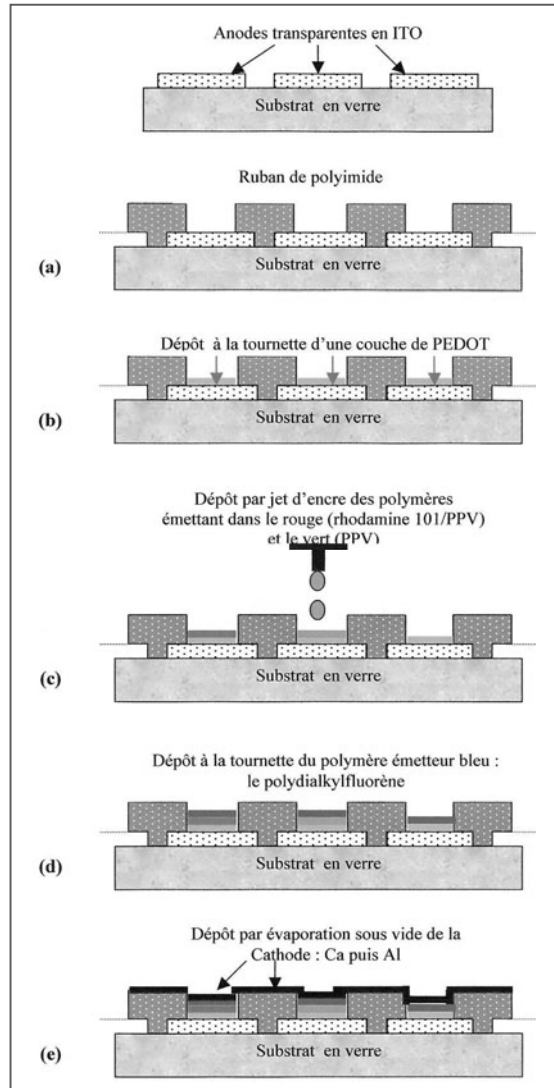


Figure 9.49. Les étapes de la réalisation du démonstrateur tri-chrome proposé par CDT-Seiko-Epson (pour la description, voir le texte).

7.6 Les autres technologies organiques en cours d'émergence : la « page souple électronique »

7.6.1. La naissance de cette technologie

On se doit de mentionner ici que des technologies de type encre électronique (*e-ink*), ont été développées en parallèle aux écrans organiques électroluminescents (EL) ; l'œil humain étant exercé à regarder de l'encre disposée sur du papier (livre, journal), il est possible que ces systèmes « *e-ink* » supplantent les écrans EL, au moins dans certains domaines.

C'est ainsi qu'une nouvelle technologie a été proposée dès 2001 par l'université de Gröningen pour produire en série des écrans souples utilisables comme une page électronique [ber 01a]. Cette technologie peut être adaptée à la réalisation d'écrans aussi bien par transmission que par réflexion. Elle est basée sur la fabrication dans un mince film plastique de micro-trous de 10 à 20 µm de diamètre ; ces trous sont assimilables à des pixels une fois qu'ils sont ensuite remplis soit par un matériau émetteur de lumière, soit par une encre pour électrophorèse. Dans ce dernier cas, on utilise une solution colorée qui contient des particules blanches ; après scellement des pixels, les électrodes peuvent commander le déplacement des particules vers la surface ou le fond du film plastique : selon leur position, les particules apparaissent blanches ou colorées. La « jeune pousse » allemande Papyron qui développe ce procédé prétend que de telles matrices polymères présentent de nombreux avantages par rapport à une technologie américaine (développée par E Ink Corporation notamment) qui utilise des capsules. Ces capsules de 100 µm de diamètre sont remplies avec un colorant et une puce de couleur blanche négativement chargée ; placées entre des électrodes, ces capsules apparaissent blanches lorsqu'une tension positive est appliquée à l'électrode supérieure qui attire les puces de couleur blanche ; selon des accords entre Philips et E Ink (OLE mai 2001, volume 84, p. 5), cette encre peut être rendue active par des commandes électroniques (développement de la feuille encre par E-ink et des commandes électroniques à l'aide de matrices actives par Philips).

La société Papyron revendique pour son procédé un angle de vue plus grand, car les pixels sont plats et non incurvés. Elle indique qu'il est également très facile de réaliser un écran couleur en remplissant les différents trous avec des encres de différentes couleurs ; cela peut être aisément obtenu avec la technologie jet d'encre ; les pixels peuvent être alors commandés électroniquement par des transistors plastiques ou tout autre système (transistors en silicium poly-cristallin par exemple). L'utilisation d'un fluide dont la viscosité varie fortement avec la température permet de faibles consommations d'énergie en figeant l'image : l'image est d'abord formée sous une forme quelconque au-dessus d'une température critique qui permet le libre déplacement des particules colorées ; l'abaissement de la température (qui peut être commandé par laser) fige ensuite les particules dans une position qui permet de stoker indéfiniment l'image initiale. Actuellement, les entreprises concentrent leurs efforts sur la production de tels systèmes qui peuvent être fabriqués par des techniques « rouleaux contre rouleaux ».

Dans le même domaine, Xerox à Palo Alto a inventé la technologie Gyricon qui apparaît compétitive [ber 01b]. Ce procédé utilise un mince film plastique dans lequel sont insérées aléatoirement des petites perles. Les hémisphères opposés de ces perles sont chargées de signe contraire et sont de couleurs opposées (noir ou blanc). Selon la tension appliquée, les sphères présentent leur face (hémisphère) blanche ou noire, et restent dans cette position sans recourir à une alimentation électrique permanente, d'où une faible consommation. De plus, ce type d'affichage n'est pas sensible à l'effet de l'humidité ou de l'oxygène, et il peut être réalisé sur de grandes surfaces. Cependant, le temps de réponse à la commutation des couleurs est trop long pour laisser envisager des applications en vidéo, et il est difficile d'envisager la réalisation en couleur (trichromie) de tels systèmes. Cependant, de tels dispositifs d'affichage sont suffisants pour réaliser des livres électroniques rechargeables.

D'autres procédés ont également été évalués, notamment par Lucent qui a réalisé un écran de 25 pouces en polymère, avec des transistors fabriqués selon des procédés d'estampillage.

7.6.2. La page électronique : l'annonce de Plastic Logic en janvier 2010 ; le marché à venir

Plastic Logic est une société qui a été fondée en 2000 par des chercheurs du Cavendish Lab à Cambridge, où elle a continué à développer sa recherche ; la fabrication finale a lieu à Dresde et concerne la page électronique : de dimension $8,5 \times 11$ pouces, son épaisseur est de $1/3$ de pouce et pèse environ une livre (figure 9.50). Le marché est estimé en 2010 à 131 millions de US \$ et devrait atteindre 7,45 billions de US \$ en 2020. D'après les informations de OSA direct (13 janvier 2010), Plastic Logic mettra sur le marché américain son « QUE proReader » (figure 7.59) le 15 avril 2010 au prix de 649 \$ USD pour la version 4GB et 799 USD pour la version 8GB.



Figure 9.50-a. La page électronique de Plastic Logic
(© Plastic Logic, site <http://www.plasticlogic.com/news/press-kit.php>)

Selon Display Bank (source OSA direct, 2009), l'évolution prévue du marché du « e-paper » devrait croître de 70 millions de \$ US à 2,1 billion en 2015, pour atteindre 7 billions en 2020 (les informations se recoupent bien avec celles du paragraphe précédent), soit un taux annuel de croissance de 47 % (figure 9.50-b). Pour sa part, le marché du « e-book » devrait représenter environ 50 % du marché du « e-paper ».

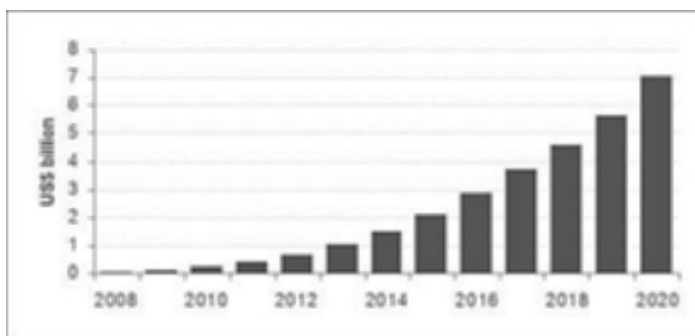


Figure 9.50-b. Évolution de la croissance du marché du « e-paper »

8. Le développement du marché des écrans organiques ; historique et situation actuelle (début 2010)

8.1. La naissance du marché avec les vraies/fausses annonces (jusqu'en 2001)

L'essentiel des informations proposées ici est issu d'articles parus au cours de l'année 2001 dans OLE [Opto Laser Europe], et faisant alors le point de la situation commerciale et industrielle du domaine des afficheurs/écrans organiques [mol 03].

Le marché des écrans plans est évalué dès les années 2000 comme un marché à multiple milliards de \$ US, et il concerne aussi bien les technologies à encre électronique qui requièrent l'utilisation d'une source de lumière extérieure que les technologies à écrans émissifs basés en particulier sur l'électroluminescence organique. Le marché estimé pour l'année 2000 est de 24 millions de \$ US, en progression de 100 % par rapport à 1999 ; pour l'an 2005, le marché est estimé à 3,3 milliards de \$ US ; pour la période 2006 -2010, une explosion du marché est prévue.

Les objectifs des différents acteurs économiques du domaine des écrans concernent essentiellement la réalisation d'écrans de faible poids, flexibles, de forte luminance et de contraste élevé, d'angle de vue large, faibles consommateurs d'énergie et bien sûr de bas coût. Les utilisations visées concernent non seulement les téléphones cellulaires et les caméras vidéo digitales, mais aussi les écrans télévision déroulables sur un mur, les tableaux d'affichage, les livres re-programmables (rechargeables) et même le papier mural.

C'est Pioneer (avec une licence Eastman Kodak) qui a commercialisé en septembre 1997 le premier écran organique destiné à la façade d'un auto-radio ; à base de Alq₃ et de dimension 9,5 cm × 2,1 cm, sa consommation est de 0,5 W. LG-LCD (Corée) a annoncé en novembre 1999 la réalisation d'un écran ¼ VGA qui fonctionne à une tension de 5 V avec un contraste 100 :1 ; il fonctionne dans le vert, avec une luminance d'au moins 200 cd/m². Uniax a fait part de la réalisation de petits écrans pour portable émettant à 610 nm (orange), fonctionnant sous une tension de 10 V et qui ne demandent pas plus de 1 mA par pixel pour produire une luminance de 200 cd/m². Cet écran est à base de petites molécules, tout comme le premier écran couleur qui a été introduit par la suite par Pioneer sur un téléphone cellulaire Motorola.

La technologie basée sur les polymères est développée pour sa part par CDT (Cambridge Display Technologies), émanation du groupe du Cavendish Lab. qui a découvert l'électroluminescence des polymères π -conjugués. La compagnie Covion annonce une production annuelle de 40,000 l de polymères conjugués, destinés d'une part à CDT, et d'autre part à Philips (qui a une usine de production d'écrans LEPs pour téléphones portables à Heerlen).

En mars 2000, CDT et Seiko ont annoncé la réalisation d'un écran R-V-B à base de polymères déposés par la méthode jet d'encre ; la fabrication a cependant posé plus de problèmes que prévu, avec des incompatibilités entre les encres polymères et le procédé de dépôt par jet d'encre : en collaboration avec Seiko Epson, un prototype couleur a été montré en mai 2000, puis en mai 2001 à San Jose (à la conférence SID organisée par la Society for Information Display). Des durées de vie de plus de 50 000 heures ont été obtenues avec des procédés d'encapsulation adaptés. Une ligne pilote de 25 millions de \$ US a été construite à Godmanchester et vise la fabrication de 5 millions d'unités d'écrans par an pour début 2002 ; des procédés « rouleaux contre rouleaux » sont prévus en alternative au dépôt par jet d'encre.

À l'université d'Arizona, la méthode jet d'encre a été également appliquée et des rendements de 0,9 % ont été obtenus, mais la stabilité reste un problème. Sony a annoncé pour sa part la réalisation d'un écran de 13 pouces en diagonal, 800 × 600 pixels (SVGA), R-V-B, une luminance crête supérieure à 300 cd/m², commandé par une matrice active en silicium polycristallin.

La technologie polymère de CDT est aussi développée par Hewlett-Packard et Philips : cette dernière firme développe à Heerlen une ligne pilote de LEDs polymères sur substrat de verre, les films souples ne remplissant pas totalement le rôle de barrière à l'humidité et à l'oxygène ; Philips considère qu'en plus d'une luminance plus élevée et un plus large angle de vue, les LEDs organiques présentent par rapport aux écrans à cristaux liquides un temps de commutation plus rapide ; la réalisation prévue en milieu de 2001 était celle d'un écran monochrome pour téléphone cellulaire de 65×100 , capable de produire des images vidéo. Pour sa part, DuPont aux États-Unis a annoncé un plan de développement avec Philips (et Alien Technology, une « jeune pousse » britannique) pour fabriquer sur substrat plastique des écrans polymères à matrice active. DuPont prévoit également avec de nouvelles sociétés des plans de développement des technologies classiques (matrice passive sur verre) en Chine et aux Philippines.

La société allemande Osram, qui a pris des licences auprès de CDT et de UniAx (société créée par A. Heeger et rachetée par DuPont), a installé une ligne pilote de LEDs polymères à San Jose (États-Unis), et prévoit un plan de production en Malésie dans le courant de 2002.

Les sociétés japonaises ne sont pas en reste : Sony a présenté un prototype du plus grand écran OLED ; Toshiba prévoit de mettre sur le marché un écran polymère en avril 2002 ; Tohoku-Pioneer et Sharp se sont associés pour investir 424 millions d'euros dans la production d'écrans EL organiques ; NEC et la société coréenne Samsung se sont alliées pour produire en Corée du Sud à partir de l'automne 2001 de tels écrans organiques (investissement en 5 ans de 472 millions d'euros).

En Angleterre, outre CDT, une jeune société, Opsys localisée à Oxford, paraît en 2001 en pleine expansion (25 employés et financement de 15 chercheurs universitaires). Elle a d'abord travaillé sur des matériaux luminescents de type organométalliques incluant les métaux de transition et terres rares, puis sur les matériaux macromoléculaires comme les dendrimères ; parallèlement, elle a diversifié et élargi ses capacités, en étant notamment la première société européenne à avoir pris des licences d'exploitation des petites molécules auprès de Kodak. Opsys prétend alors développer de nouvelles petites molécules plus performantes que celles de Kodak en termes de stabilité et de rendement. Selon le directeur de cette société, l'absence de compétences en Europe dans le domaine de la production basée sur les nanotechnologies les a conduits à prévoir leur lieu de production des écrans aux États-Unis, dans le Fremont : dès 2002, Opsy pense fabriquer des écrans à matrice passive de 1 à 5 pouces de diagonale, et des éclairages arrières pour portables. Des écrans de plus grandes dimensions sont ensuite envisagés, avec vente de licences. La production prévue en 2002 est basée sur les technologies classiques de dépôt par évaporation des matériaux de type petites molécules ; toujours selon Opsy, le manque de souplesse de cette technique, qui ne permet par exemple que difficilement le changement de taille du substrat, est appelée à être tôt ou tard remplacée par une technologie (jet d'encre, dépôt à la tournette...) utilisant des polymères : cette société considère que le choix entre petites molécules ou polymères ne sera pas à terme un problème de chimie (ou de propriétés optoélectroniques), mais bien plus un problème de mise en forme et de son coût industriel associé. De plus, il semblait que Opsys avait déjà à sa disposition une nouvelle classe de polymères qui ne tomberaient pas dans le domaine des brevets de CDT.

Ci-contre (figure 9.51), on donne à titre d'exemple la photo (Displays Europe, février 2002) d'un prototype d'écran pour téléphone portable, réalisé par la société anglaise Opsys à partir de la technologie petite molécule dont Eastman Kodak détient de nombreux brevets. La diagonale de l'écran est de 1,24 pouce ; l'épaisseur de l'écran est de 1,8 mm et sa luminance est de 40 cd/m^2 ; il contient 128×64 pixels.



Figure 9.51. Écran OLED pour téléphone portable.

8.2. Le début véritable de la commercialisation (2003-2005)

Durant le SID (meeting de la Society for Information Display) tenu à Baltimore, USA, en mai 2003, 2 sociétés ont revendiqué avoir réalisé le plus grand écran OLED : IDTech présente alors un écran de 50 cm de diagonal commandé par une technologie de type « super amorphe » et prétend que son écran consomme deux fois moins d'énergie qu'un écran LCD conventionnel : il présente une résolution de 1280×768 pixels et consomme 25 W pour une luminance de 300 cd m⁻². Pour sa part, Sony y a présenté un écran substantiellement plus grand (60 cm) de type OLED à matrice active : il est constitué par 4 dalles jointes constituant un écran de 1024 × 768 pixels avec une résolution légèrement moins bonne que l'écran IDTech. Pour sa part, Kodak et son partenaire Sanyo présentent un écran OLED de 15 pouces destiné à la commercialisation en 2006-2007 [Ole 03-b].

En fait, le premier écran de dimension assez grande (2,2 pouces de diagonal) a été commercialisé par Kodak qui l'a inséré dans son appareil photo numérique de type Kodak Easyshare LS633 (figure 9.52-a) ; son prix en 2003-2004 était voisin de 450 € ; l'écran a un angle de vue à 165°, une résolution de 512 × 218 pixels et une consommation voisine de 300 mW ; cet écran était développé par SK display, une joint-venture de Sanyo Electric et Kodak. SK a dû produire au départ 100 000 écrans de 2 pouces par mois, et espérait alors porter cette production à 1 million fin 2003 [Ole 03-a]. Pour sa part, Phillips Electronics a espéré vendre 100 000 rasoirs électriques contenant un petit écran monochrome en 2003 (au SID tenu en mai 2002 à Boston, Phillips avait exposé un écran monochrome à matrice passive de 1,4 pouce).

Cambridge Display Technology (CDT) et la firme japonaise Seiko-Epson ont créé une entreprise commune, Polyink, basée sur la technologie jet d'encre destinée à la fabrication d'écrans. Ils ont fabriqué une montre à écran TV, montrée à la figure 9.52-b.

En 2003 le marché des écrans OLEDs était évalué à environ 500 millions de \$, et était alors estimé pouvoir atteindre selon DisplaySearch (Stanford Resources, iSuppli), 3 milliards de \$ en 2007 ou 2009 [OLE 03-a ou Sie 03]. Pour 2005, on donne une représentation graphique de ce marché à la figure 9.53.

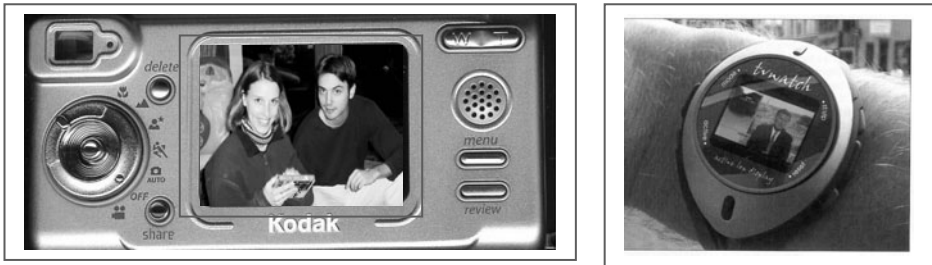


Figure 9.52. (a) Écran de l'appareil photo Kodak EasyShare LS 633 ; et (b) concept CDT d'une montre avec écran de télévision.

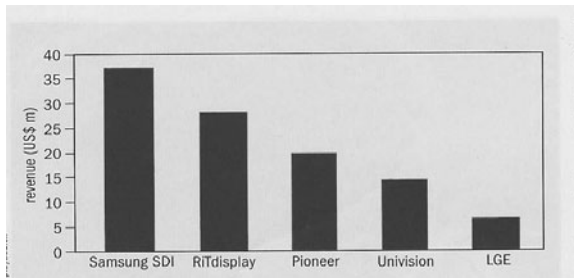


Figure 9.53. Représentation en 2005 du marché des écrans OLED pour les différents industriels.

8.3. La situation actuelle (février 2010) : le marché des écrans OLEDs et des panneaux lumineux

La société CDT (Cambridge Display Technology), dont les dirigeants scientifiques ont été à la base de la technologie des OLEDs polymères (P LEDs) a été rachetée en 2007 par Sumitomo Chemical qui avait prévu une forte croissance de ce domaine. En fait, les années 2006 et 2007 ont été celles des annonces laissant augurer une arrivée rapide sur le marché d'écrans OLEDs. Ainsi, après le Japon, ce sont les États-Unis qui ont vu arriver en 2007 le premier téléviseur OLED commercialisé par Sony (figure 9.54) : le XEL-1 est un modèle de 11 pouces, avec un taux de contraste annoncé de 1 000 000:1 et une épaisseur de 3 millimètres à l'endroit le plus fin ; son prix a été fixé entre 2 000 et 3 000 dollars (4 000 dollars au lancement). Dans le même temps, au salon CES, Sony a exposé également sur son stand un modèle de 27 pouces doté du même taux de contraste mais épais d'un centimètre. Parallèlement, Samsung a présenté un modèle de 31 pouces tout en s'appêtant à en commercialiser un de 14 pouces.



Figure 9.54. Écran OLED XEL-1 de Sony.

C'est en 2008, au Flat Panel Display International (FDP), que Samsung a dévoilé un nouveau prototype, unique, de téléviseur OLED 40 pouces (figure 9.55) ; ce téléviseur mesure 8,9 mm d'épaisseur seulement, bénéficie d'une définition haute densité ($1\,920 \times 1\,080$), et d'un contraste de 1 000 000 ; sa luminosité moyenne est de 200 cd/m^2 .



Figure 9.55. Écran OLED de 40 pouces présenté par Samsung

Pour sa part, l'année 2009 n'a pas été l'objet d'annonce de commercialisation d'écrans OLEDs grandes dimensions, malgré les avantages largement annoncés de ce type d'écran (émission lambertienne notamment, procurant une excellente visibilité latérale). Cela semble provenir du fait que les matériaux organiques les constituants restent de coût élevé, tout comme les procédés de fabrication. Cela peut également provenir du souhait des industriels de finir de rentabiliser leurs investissements dans les technologies plasma et LCD.

Début 2010, LG Display a annoncé qu'il sera capable en 2012 de lancer la production d'écrans de téléviseur 30 pouces. Dans le même temps (début 2010), Kodak a annoncé qu'il vendait à LG Electronics sa division OLED pour 514 millions de \$ US. En revanche, de façon extrêmement récente (début mars 2010) mais un peu inattendue, on a appris que Sony a décidé de stopper la fabrication du XEL-1 au Japon ; il est vrai que le rapport prix/performance (écran de 11 pouces seulement) n'était pas très avantageux. Aujourd'hui, les constructeurs semblent en fait essayer d'orienter le consommateur vers la 3D et les écrans à rétro-éclairage LED... en attendant sûrement les OLEDs pour plus tard : cela doit sans doute permettre de rentabiliser au mieux les technologies plus courantes. Toutefois, Sony affirme ne pas vouloir abandonner les écrans OLED en Amérique du Nord et en Europe.

On peut alors résumer l'état de la commercialisation actuelle et à venir (dans un futur très proche) selon le tableau ci-dessous (source : en grande partie DisplaySearch relayé par OSA Direct) :

Fabricant d'écran	Distributeur de TV	Taille	Résolution	Probabilité sur le marché	Commentaire
Sony	Sony	11"	960 × 540	100 %	Disponible depuis 2007 Annonce début mars 2010 de l'arrêt de la fabrication au Japon. Maintien de l'OLED en Amérique du Nord et Europe
LG Display*	LG Electronics	15"	1 366 × 768	100 %	Disponible en Corée à Noël 2009 pour ≈ 2 600 \$ Peut-être disponible en GB en 2010 ?
Sony	Sony	21" ou 27"	960 × 540	70 %	Annoncé en 2008 ; incertain à cause des conditions financières de Sony
Samsung Mobile Display	Samsung	14.1"	960 × 540	40 %	Exposé, mais pas de date annoncée de mise sur le marché
LG Display	LG	30"			Annoncé pour 2012

*LG Display a annoncé qu'il produirait en masse des écrans 15" AM-OLED pour application en télévision à la fin de l'année 2009.

On peut ainsi constater qu'il y a un nombre croissant de fabricants qui ont planifié en 2009 la fabrication d'écrans pour TV de dimension supérieure à 11".

Pour terminer sur ce sujet, on doit aussi souligner que Mitsubishi Electric a présenté au CEATEC (Japon, 2009) un écran OLED de grande surface, puisque de 155", l'écran « Diamond Vision », constitué par 720 dalles passives en OLEDs petites molécules ; chaque dalle mesure 96 mm × 96 mm et contient 256 pixels individuels distribués selon des lignes et en fait formés chacun par 3 sous-pixels RVB.

Au point de vue financier, le marché des écrans OLED pour le 1^{er} trimestre 2009 a été de 143 millions \$ US, en recul de 8 % par rapport au 4^e trimestre 2008, mais le marché des AM-OLED a augmenté dans le même temps de 17 %. Pour le 2^e trimestre 2009, le marché a atteint en fait un record : 192 millions \$ US, soit une croissance annuelle de 22 %.

Au niveau prévisionnel, le marché OLED est estimé pour 2016 à 6,2 billions de \$ US, une croissance annuelle de 33 % par rapport au marché de 0,6 billion en 2008.

Par ailleurs, la commercialisation de la technologie OLED s'est focalisée comme nous l'avons vu sur deux autres marchés :

- celui des écrans de petite taille pour électronique nomade, qui sont largement commercialisés car sans doute beaucoup plus rentables : par exemple des écrans dénommés μ OLEDs et de tailles comprises entre 0,96 et 3,2 pouces sont commercialisés en Europe par la société 4D Systems Europe, Wintergasse, 523002 Purkersdorf, Austria, avec une société de distribution en France. Samsung produit pour sa part des petits écrans organiques à matrice active (AMOLED) en grand nombre (plus de 1 million par mois, avec 4 millions de visés pour 2010) ; la prévision de production pour l'ensemble des fabricants était de 34 millions/mois pour 2009 ; destinés en grande partie à la téléphonie mobile (et aux lecteurs MP3), leur avantage est d'être fiables, d'avoir un rendement élevé avec une consommation électrique très faible ;

- celui de l'éclairage, avec des composants économes en énergie et se prêtant bien à des intégrations séduisantes dans le bâtiment (figure 9.56) : « *smart windows* » par exemple. C'est ainsi que Lumiotec Inc, une entreprise commune créée en mai 2008 par 4 compagnies (Mitsubishi (MHI), ROHM Co., Toppan Printing Co., et Mitsui & Co.) s'est lancée dans la production d'OLED avec une ligne pilote à Yonezawaa. Un panneau lumineux OLED de 145 mm × 145 mm, dans lequel est inclus un kit contrôleur – alimentation adéquate, va être mis en vente en ligne sur le site web de Lumiotec le 15 février 2010, avec d'abord des expéditions seulement à des adresses japonaises. Les spécifications techniques sont les suivantes : épaisseur 4,1 mm, Luminance 4 000 cd/m², durée de vie 30 000 H @ 1 000 cd/m², couleur blanche (CRI environ 80), tension de fonctionnement 9,4 V et puissance consommée 14,1 W. Le prix est de 80 000 yens (plus 5 % de taxes), soit environ 630 euros.

En Europe, dans le projet OLLA une durée de vie de 5 000 h est atteinte, avec une efficacité lumineuse de 25 lm/W ; le projet vise à terme une durée de vie de 10 000 h et une efficacité lumineuse de 50 lm/W.

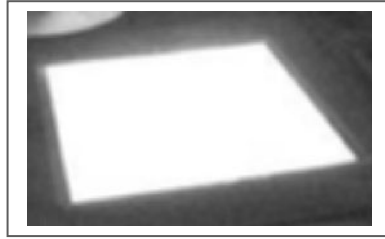


Figure 9.56. Dalle d'éclairage OLED.

En Allemagne, et dans le cadre du projet de recherche TOPAS (soutenu par le ministère de l'Éducation et de la Recherche allemande et regroupant outre Osram, Philips, Aixtron et BASF), Osram a présenté fin 2009 un prototype d'écran d'éclairage transparent de dimension 17 cm × 17 cm : son atout est d'être parfaitement transparent, et la finalité du projet est de fabriquer des écrans totalement transparents de 1 m² de surface capables d'être positionnés sur une vitre de fenêtre pour prendre la nuit le relais de l'éclairage naturel du jour.

De son côté, à l'automne 2009, Novaled a annoncé avoir réalisé des OLEDs blanches de grande dimension : 150 mm × 150 mm × 2 mm, avec une efficacité lumineuse de 30 lm/W sous une luminance de 1 000 cd/m², avec un excellent index de rendu de couleur (CRI de 90) ; les coordonnées chromatiques sont (0,44 , 0,41) : cette dalle lumineuse est appelée « *litrernity* » pour rappeler son éternité (« *iternity* ») due à sa longue durée de vie de 20 000 heures !

Finalement, grâce à l'augmentation spectaculaire des efficacités lumineuses obtenues ces dernières années, le domaine de l'éclairage s'ouvre maintenant à la technologie OLED : cf. le §3.2.3 du chapitre 7 et les WOLED proposées par Novaled. Une efficacité lumineuse de 102 lm/W a été reportée récemment par Universal Display Corporation pour une brillance de 1 000 cd/m². Cela en fait une source plus efficace qu'un tube fluorescent traditionnel (90 lm/W.) L'objectif de 150 lm/W annoncé par le département de l'énergie américain (DOE) pour 2015 semble donc atteignable. De plus, la technologie OLED se prête bien à la réalisation de dispositifs flexibles et différents démonstrateurs ont été fabriqués récemment sur support plastique ou acier [gef 09].

Pour conclure, on peut dire que si la production industrielle a pris un peu de retard par rapport aux prévisions très (trop) optimistes du début des années 2000, la compétition industrielle est largement ouverte ; la diversité des compétiteurs est sans aucun doute justifiée par l'existence d'un marché extrêmement vaste (et donc très lourd en termes de retombées financières), qui va bien au-delà du marché détenu par les cristaux liquides : outre la visualisation conventionnelle (écrans), des applications en affichages très variés sont prévues : panneaux d'affichage, enseignes, livres électroniques comme nous l'avons vu, mais aussi avionique, automobile : par exemple, en France la société Astron-FIAMM Safety (AFS) développe des solutions d'éclairage et de signalisation innovantes pour l'industrie des transports, basées sur deux technologies, le laser et les LED organiques (OLED)... et emploie des ingénieurs sortis de nos universités. Nous ne pouvons que souhaiter que cette société se développe et ouvre la voie à de nombreuses autres...

Chapitre 10

Le photovoltaïque organique (OPV)

1. Idées générales et historique sur le photovoltaïque organique

1.1. Généralités : l'effet photovoltaïque

1.1.1. Les processus photoélectroniques

De façon générale, les processus photoélectroniques correspondent aux processus engendrés par l'absorption ou l'émission d'un rayonnement par la matière. Différents effets peuvent être engendrés dans les solides, comme la photoconduction (conduction sous rayonnement) ou l'effet photovoltaïque (génération d'une tension sous éclairement), qui sont directement reliés aux mécanismes de transport. Pour ce qui nous concerne ici, nous nous limiterons à l'étude du dernier effet.

Dans ce contexte, suite à l'exposition à un rayonnement optique, les porteurs de charge peuvent être générés par :

- les transitions bande à bande (bande de valence – bande de conduction) des électrons ;
- les transitions d'électrons depuis des états localisés dans la bande interdite jusqu'à la bande de conduction, ou de la bande de valence à des états localisés vides du gap ;
- la création d'excitons, suivie de leur dissociation ou de leur ionisation.

Majoritairement, le premier processus est rencontré dans les solides inorganiques cristallins ; le deuxième processus se rencontre dans les inorganiques amorphes, alors que le troisième est très présent dans les solides organiques.

Quoi qu'il en soit, l'effet photovoltaïque requiert finalement trois étapes :

- la photogénération des charges (par l'un des trois mécanismes précédents) ;
- la séparation des charges photogénérées et leur transport (et éventuellement leur multiplication) aux bornes du composant ;
- la réalisation de contacts électriques et l'analyse du signal (phototension en circuit ouvert, photocourant en circuit fermé).

1.1.2. Les différentes configurations pour collecter des charges photogénérées

La deuxième étape mentionnée ci-dessus est essentielle dans un composant photovoltaïque ; elle peut être produite à partir de différents effets [kao 81].

1.1.2.1. L'effet photovoltaïque en volume

Il peut provenir de la diffusion des photoporteurs en régime de non-équilibre, avec des mobilités en volume différentes pour les électrons et les trous. Cet effet observé en premier (dès 1932) dans le diamant et le sulfure de zinc est souvent appelé effet Dember ; il apparaît aux bornes du matériau éclairé dans sa zone d'absorption par une

lumière intense. Dans l'anthracène soumis à un rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 365$ nm (absorption fondamentale de l'anthracène), il a été ainsi relevé une phototension de 0,2 V, avec la tension négative du côté de la surface éclairée : cela peut être attribué à la diffusion d'un plus grand nombre de trous que d'électrons de la face éclairée vers la face non éclairée, à cause de la plus grande mobilité des trous que des électrons dans l'anthracène.

1.1.2.2. L'effet photovoltaïque de surface

Il apparaît à l'interface entre un métal et un semi-conducteur, avec formation d'une barrière de potentiel (barrière Schottky : cf. figure 10.1).

(Rappels brièvement que si on met en contact un métal M avec un semi-conducteur de type p (SC_p) tel que son travail de sortie W_{SC_p} soit plus grand que celui (W_M) du métal : $W_{SC_p} > W_M$, l'équilibrage des niveaux de Fermi s'effectue par passage d'électrons du métal vers le semi-conducteur ; côté SC_p , ces électrons se recombinent avec les trous, et les ions accepteurs A^- chargés négativement ne sont plus compensés par les trous de leur voisinage : une charge d'espace négative due aux ions accepteurs A^- de densité N_a apparaît. Compte tenu de la faible densité N_a , cette charge d'espace s'étale assez profondément dans le semi-conducteur : la diffusion d'électrons de $M \rightarrow SC_p$ s'arrête lorsque le champ interne (généré par la charge d'espace et dirigé de M vers SC_p) équilibre ce courant de diffusion. Le métal se charge positivement à proximité de l'interface, et les trous côté métal voient une barrière $\Delta W = \chi + E_G - W_M$; côté SC_p , les trous allant vers le métal voient la barrière $W_{diff} = W_{SC_p} - W_M$. À l'équilibre, le courant de trous franchissant ΔW est égal en module à celui qui franchit W_{diff} .

La zone de charge d'espace, peu conductrice (ions A^- du réseau peu mobiles) et donc résistive, est alors le siège de la chute ou de l'élévation de tension lorsqu'on polarise négativement ou positivement le semi-conducteur. Dans le premier cas (tension V^- négative appliquée sur SC_p), le courant de trous allant de SC_p vers M est bloqué par la barrière qui est accrue en devenant $W_{diff} + |qV^-|$; dans le second cas (tension V^+ positive appliquée sur SC_p), la barrière est réduite et devient $W_{diff} - |qV^+|$ et le courant de trous de SC_p vers M est renforcé : on a un contact redresseur qui permet le passage de courants intenses de $SC_p \rightarrow M$, et qui bloque celui allant de $M \rightarrow SC_p$).

Sous l'action d'un rayonnement, trois effets peuvent avoir lieu dans une telle structure (figure 10.1 dans le cas de l'interface d'un SC de type p avec un métal M, telle que le travail de sortie du SC W_{SC_p} soit plus grand que celui (W_M) du métal : $W_{SC_p} > W_M$) :

- (1) : absorption de la lumière par le métal, avec génération d'un trou d'énergie suffisante (pour un seuil de lumière tel que $h\nu > \Delta W$) pour surmonter la barrière ΔW qu'il voit à l'interface M/SC. Avec suffisamment d'énergie pour pénétrer dans le semi-conducteur, ces trous contribueront à la création d'une phototension au niveau de la barrière ;
- (2) : avec un rayonnement incident tel que $h\nu > E_G$, une paire électron trou est créée dans la zone (d) déplétée en trous. Le champ électrique intense qui règne dans cette zone (E_{int} généré lors de l'équilibrage des niveaux de Fermi de M et SC, et dirigé de la gauche vers la droite) sépare efficacement les porteurs photogénérés ; il en résulte une phototension entre l'électrode métallique et le volume du SC ;
- (3) : lorsque la longueur d'onde incidente est grande (faible énergie), le coefficient d'absorption optique est petit (faible création de paires électrons trous lorsque $h\nu$ n'est pas bien supérieur à E_G), si bien que les rayonnements de grande longueur d'onde peuvent être absorbés jusqu'à des profondeurs assez grandes : ces rayonnements peuvent

ainsi générer dans le volume du SC des paires électrons trous, et les porteurs minoritaires (créés à une distance de la zone déplétée voisine de L_m : longueur de diffusion des minoritaires) peuvent diffuser vers la jonction (où ils sont pris en charge par le champ E_{int}) et contribuer à la phototension aux bornes de la barrière.

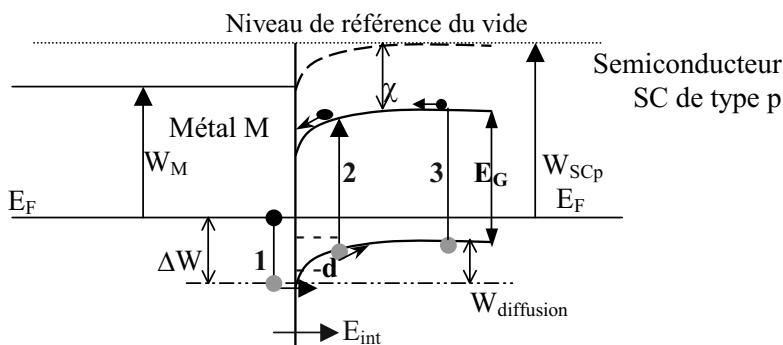


Figure 10.1. Représentation des mécanismes conduisant à une phototension dans une jonction Schottky (Métal/SC de type p) avec $W_{SCp} > W_M$

En général, le processus (1) est peu important et correspond plutôt à de la photo-émission dont l'intensité dépend de l'épaisseur du film métallique M.

Les processus (2) et (3) sont les plus importants pour $h\nu > E_G$. Quand les photons ont une énergie bien supérieure à E_G , le coefficient d'absorption est très élevé et le rayonnement est essentiellement absorbé au voisinage de l'interface ; la décroissance de la photoréponse est alors due aux fortes recombinaisons qui ont lieu près de la surface où beaucoup de défauts sont généralement localisés.

De tels effets photovoltaïques ont été ainsi relevés dans :

- l'anthracène [kil 71] ;
- le tétracène, la chlorophylle, la phthalocyanine [gho 74].

Nous allons préciser dans le paragraphe 1.2 suivant les effets photovoltaïques relevés avec ces derniers matériaux.

1.1.2.3. L'effet photovoltaïque produit par le champ interne d'une hétérojonction ou d'une jonction pn

Là aussi le champ électrique interne de la zone de charge d'espace propulse dans deux directions opposées les porteurs photogénérés qui produisent ensuite la phototension.

La théorie de tels composants (cellule photovoltaïque, photopile), fabriqués essentiellement avec les solides inorganiques, est bien détaillée dans les ouvrages classiques (par exemple, §6.3 de [mol2 09]).

Dans les matériaux organiques, la plupart des effets photovoltaïques ont été obtenus avec des jonctions Schottky plutôt qu'avec les jonctions pn, qui requièrent les deux types de semi-conduction. On donnera cependant dans le paragraphe suivant un exemple d'un

tel composant obtenu avec des solides organiques : phthalocyanine/pérylène ; le premier composé (de type p) est un produit hautement coloré, initialement issu de la conversion chimique de dérivés disubstitués du benzène ; le second (de type n) est un hydrocarbure polycyclique ($C_{20}H_{12}$) employé dans la préparation des colorants (pour la structure chimique de ces matériaux, cf. la figure 8.24).

Finalement, le développement du photovoltaïque solaire a jusqu' alors eu lieu essentiellement avec des semi-conducteurs inorganiques, en particulier avec du silicium cristallin ; les rendements maximums peuvent atteindre 24 %, mais le coût du matériau en lui-même ne permet pas de développement commercial. Des alternatives avec l'utilisation du silicium microcristallin ou amorphe ont été largement étudiées, avec des rendements maximums qui avoisinent les 15 % ; cependant, les coûts des procédés, associés à l'utilisation de produits hautement polluants, limitent considérablement leur compétitivité vis-à-vis des autres sources d'énergie. Parallèlement, l'utilisation des semi-conducteurs organiques, développés dans les années 1970-1980 (cf. [sim 85]) semble une alternative envisageable maintenant suite aux différents progrès effectués en électronique organique. Avant d'aborder dans le paragraphe 2 le cas des polymères π -conjugués et des systèmes organiques en cours de développement et basés sur des structures spécifiques (réseaux interpénétrés notamment), nous allons présenter au paragraphe 1.2 les résultats les plus marquants obtenus avant le véritable essor des matériaux π -conjugués ; au paragraphe 1.3 nous indiquerons brièvement la démarche qui a conduit au développement des systèmes photovoltaïques hybrides.

1.2. Historique : les premiers essais avec les matériaux organiques ; cas des phthalocyanines

Alors que les premiers résultats avec les solides organiques n'étaient guère encourageants (avec des rendements de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} %), des résultats significatifs (rendement de 1 %) ont été obtenus en 1978 avec comme matériau de base un colorant : la mérocyanine [mor 78]. Le problème de l'instabilité des matériaux organiques, frein alors considérable au développement initial de ces matériaux, a été en partie résolu avec l'usage des phthalocyanines (Pc) ; en effet, utilisées comme photoconducteur, elles ont fait leur preuve en tant que matériau commercial dans les appareils à photocopie ou dans les imprimantes (xérographie). La structure chimique des molécules de phthalocyanine (figure 8.24), proche de celle de la chlorophylle [keo 98], laissait en plus entrevoir de réelles aptitudes à la conversion de l'énergie solaire.

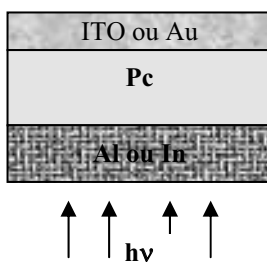


Figure 10.2. Configuration sous éclairage d'une jonction Schottky Pc/Al ou In.

Les deux types classiques de configuration ont été testés : jonctions Schottky et jonctions pn. Dans les deux cas, la couche de phtalocyanine Pc, soumise au rayonnement, est utilisée pour générer les paires électron-trou ; leur séparation par la tension interne qui règne aux bornes de la jonction peut alors produire un photocourant dans un circuit externe.

Typiquement (figure 10.2), la jonction Schottky est une structure sandwich : la couche de phtalocyanine (qui est un semi-conducteur de type p comme nous l'avons vu au §4.5 du chapitre 8) est comprise d'une part entre une électrode qui assure un contact ohmique (Au ou ITO qui présentent un grand travail de sortie), et d'autre part une autre électrode à faible travail de sortie (Al ou In par exemple) où le contact est donc redresseur pour permettre le passage du courant de la couche de semi-conducteur p (Pc) vers le métal (In ou Al). Le comportement redresseur (figure 10.3) n'est efficace que si la couche de phtalocyanine est bien de type p (avec charge d'espace négative côté Pc), ce qui n'a lieu qu'en présence d'oxygène : lors d'un dépôt par évaporation sous vide de la couche de phtalocyanine, les caractéristiques in situ de la diode ne montrent guère de caractère redresseur (figure 10.3-b), contrairement à celles observées à l'air libre (figure 10.3-a). Cependant, le degré de contamination par l'oxygène est généralement mal contrôlé, rendant les résultats comparatifs difficiles entre laboratoires. Sous éclaircissement, la caractéristique obtenue (figure 10.3-c) permet de déterminer la tension en circuit ouvert V_{CO} (régime photovoltaïque) et le courant de court-circuit J_{CC} .

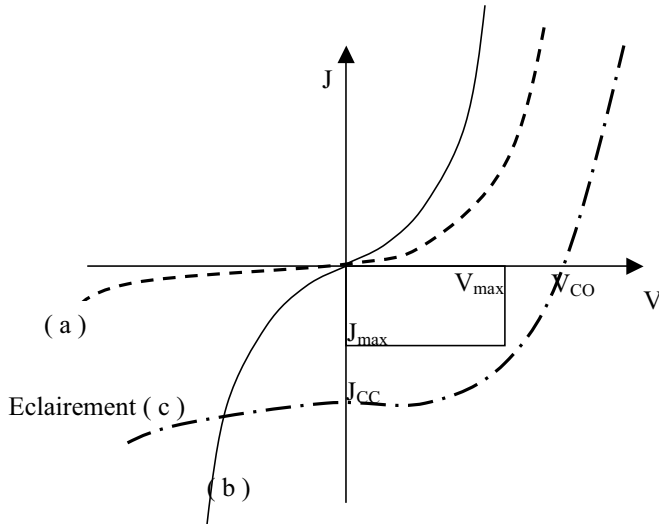


Figure 10.3. Comportement redresseur (a) ou non redresseur (b) en fonction des conditions de dépôt de CuPc ; (c) : courbe $J(V)$ sous éclaircissement.

La puissance électrique maximum P_{\max} est telle que $P_{\max} = V_{\max} J_{\max} = J_{CC} V_{CO} FF$; cette relation introduit le facteur FF, dit facteur de remplissage, qui dépend de la valeur de la résistance série du composant (V_{\max} et J_{\max} sont définis sur la figure 10.3 ; de façon plus générale, voir le §3, ou en plus complet [mol2 09]). Le rendement du système, généralement exprimé en pourcentage, correspond au rapport entre la puissance électrique maximum et la puissance du rayonnement incident.

Dans cette configuration Schottky, des rendements de 1 % ont finalement été atteints avec la forme X-H₂Pc (groupe d'espace P2₁/a des phthalocyanines non métalliques), après éclairage du composant à travers l'électrode d'indium ; la faible transmission de celle-ci ne permet d'atteindre en réalité qu'un rendement final (lorsqu'on inclut ce faible coefficient de transmission) de 0,02 à 0,03 % ; l'éclairement du côté de l'électrode transparente (ITO) ne permet pas d'améliorer ce résultat, à cause de l'effet de filtre de la couche de Pc vis-à-vis du rayonnement qui doit atteindre la zone de charge d'espace située du côté opposé.

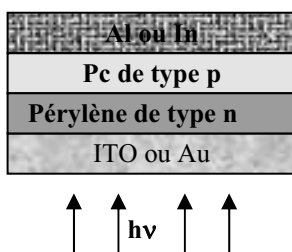


Figure 10.4. *Jonction pn organique sous éclairage.*

Le recours à des jonctions pn peut, en principe, permettre de s'affranchir en partie de ce problème d'absorption par l'électrode métallique associée au contact rectifiant, puisque la charge d'espace apparaît alors au voisinage de l'interface SC de type p et SC de type n. C'est ainsi que des structures associant le caractère de type n des molécules de pérylène (Pe : cf. figure 8.24-b) à celui de type p des Pc ont été testées (figure 10.4). Grâce à une meilleure transmission du rayonnement jusqu'à la zone de charge d'espace, des performances supérieures à celles des structures Schottky ont alors été obtenues ; les excitons qui diffusent jusqu'à l'interface entre les deux semi-conducteurs s'ionisent, et les électrons et les trous sont ensuite collectés ; de cette façon, Tang [tan 86] a pu obtenir des rendements de conversion allant de 0,4 à 1 %, ce qui reste malgré tout insuffisant pour les applications pratiques ; avec des composants suffisamment minces, le facteur de remplissage peut atteindre 0,65.

1.3. Du principe général des cellules de Graetzel aux cellules solaires organiques actuelles

De façon générale, et comme nous venons de le voir, au cœur d'une cellule solaire se trouve un semi-conducteur qui est tel que, en général, l'absorption des photons fait transiter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Cela implique d'une part que les photons présentent une énergie minimum, mais d'autre part que toute énergie en excès (par rapport au gap E_G) soit perdue, si bien que même dans les meilleurs matériaux, 50 % de l'énergie lumineuse sont ainsi gaspillés. C'est pourquoi la largeur E_G de bande interdite des matériaux récepteurs doit être bien adaptée au spectre de la lumière incidente ; l'énergie en excès des photons incidents par rapport à E_G correspond à la thermalisation des photoélectrons vers le minimum de la bande LUMO (avec par exemple excitation de l'énergie de vibration du réseau).

Dans le monde végétal, les plantes vertes qui utilisent l'énergie solaire sont soumises *a priori* à ce même problème : la façon avec laquelle elles l'ont résolu a inspiré Graetzel [gra 91] qui l'a transposé au domaine du photovoltaïque.

Au niveau des plantes, la lumière est récupérée par les molécules de chlorophylle qui ont une bande d'absorption bien adaptée au spectre d'émission solaire : peu de photons sont ainsi perdus. Une fois que l'énergie solaire est absorbée, elle est transférée à un complexe de protéine au sein duquel la séparation des charges a lieu pour conduire aux réactions chimiques qui convertissent le dioxyde de carbone et l'eau en hydrocarbures et en oxygène.

Dans le domaine du photovoltaïque, l'idée de base appliquée dès 1970 découle de la même démarche logique : pour limiter les pertes, les processus d'absorption de la lumière sont séparés du processus de conversion de la lumière absorbée en charges électriques. C'est ainsi que, dans un premier temps, une couche de molécules absorbantes C (colorant) a été déposée à la surface d'un semi-conducteur SC ; une fois que les molécules absorbantes C sont excitées, elles libèrent (transfèrent) un électron vers la bande de conduction du SC, ce qui supprime précisément la dépendance des photons solaires vis-à-vis du spectre d'absorption du semi-conducteur SC lui-même.

Le problème concerne alors l'efficacité :

- de la dissociation de la paire électron-trou (exciton) ;
- du transfert des charges vers le semi-conducteur SC et de la collecte de ces charges vers les électrodes qui doit avoir lieu ensuite.

En fait, le déplacement lent des charges au sein du colorant nécessite que ce dernier soit constitué par une couche mince, sinon de nombreuses recombinaisons se produiraient ; la zone d'absorption étant ainsi réduite, le nombre d'électrons ainsi générés est lui aussi restreint.

Aussi, plutôt que d'utiliser un semi-conducteur massif (cristal de TiO_2), Graetzel a fabriqué, à partir d'un grand nombre de petites particules colloïdales TiO_2 , un matériau poreux qu'il a imbibé avec des molécules de colorant : ces particules, qui ne font guère plus de 20 nm, sont ainsi insérées dans une couche de colorant de l'ordre du micron, si bien que la surface spécifique du colorant qui absorbe la lumière devient grande en suivant cette technique. Avec le système TiO_2 (13 nm) – colorant – I⁻/I³⁻, Graetzel a obtenu un rendement de 11 % [gra 01].

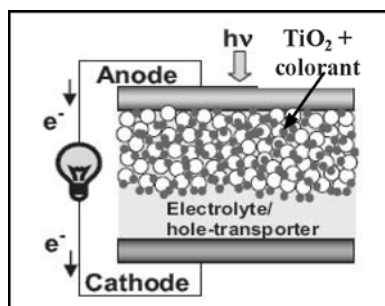


Figure 10.5. Cellule de Graetzel avec électrolyte [bou 10].

De façon standard, une cellule de Graetzel est constituée par un liquide électrolyte pris en sandwich entre deux électrodes transparentes (figure 10.5) ; l'instabilité du système, liée à l'évaporation de l'électrolyte liquide, nécessite le fonctionnement dans une plage de température réduite, ce qui limite alors l'utilisation de tels composants. Un rendement de 7 % a été obtenu avec un électrolyte gélifié avec np-SiO_2 [wan 05] ; pour un électrolyte gélifié avec un polymère, un rendement de 6 % est relevé [wan 08].

Des réalisations de telles cellules sur substrat souple polymère ont finalement eu lieu. Cependant, un des problèmes majeurs concerne lui aussi la stabilité des matériaux organiques sous le rayonnement solaire, qui peut produire de forts échauffements avec des ruptures mécaniques ; les solvants organiques peuvent être également très altérés. C'est ainsi que des additifs chimiques (iodure de magnésium) ont été introduits pour renforcer significativement la stabilité chimique (10 ans de durée de vie espérée). Néanmoins, de nombreuses recherches ont été effectuées pour remplacer l'électrolyte (notamment par Graetzel lui-même) : le spirobifluorène s'est ainsi révélé être un bon candidat.

Des cellules non sensibilisées ont été aussi évaluées, notamment avec les polymères π -conjugués : ainsi, le PPV a été testé, mais la difficulté réside, compte tenu de sa taille macromoléculaire, dans son insertion dans les pores de TiO_2 qui doit être obtenue selon de nouvelles méthodes (dépôt des fines particules de TiO_2 sur un disque rotatif). Avec le système électrode poreuse (100 nm)/polymère conjugué et notamment $\text{TiO}_2/\text{poly}(3\text{-hexylthiophène})$ P3HT, un rendement de 0,6 % seulement a été obtenu [rav 05].

Aussi, dès le début des années 1990, des recherches ont été menées (notamment à Santa Barbara et à Cambridge) pour se passer de la phase TiO_2 , et des systèmes composites PPV-C60 ont été étudiés, puis des structures avec greffage du C_{60} sur la chaîne du polymère conducteur. Nous allons décrire plus en détail les nouveaux systèmes ainsi envisagés.

2. Cas des matériaux π -conjugués ; généralités sur les nouveaux systèmes organiques développés pour la conversion de l'énergie solaire

La possibilité de développer des systèmes photovoltaïques polymères (en « matières plastiques » dans le langage courant) bon marché, faciles à fabriquer, souples et légers (permettant par exemple une insertion aisée dans/sur un bâtiment), a suscité au cours des dix dernières années de nombreuses recherches. Nous allons présenter dans l'ordre chronologique les différentes structures qui ont été imaginées.

2.1. Structure MIM

En se calquant sur la configuration d'une LED polymère, la structure classique Métal-Isolant-Métal (MIM) a été envisagée en tant que photodétecteur.

Après mise en contact (figure 10.6), c'est l'alignement des niveaux de Fermi qui ajuste la position des bandes, et en l'absence de tension externe appliquée ($V = 0$), on obtient un basculement des bandes du polymère, si bien que même en l'absence d'une polarisation externe, il apparaît un champ interne avec donc $E_{\text{int}} = -\text{grad } V_{\text{int}} \neq 0$; la différence de potentiel interne correspond à la différence d'énergie $\Delta W_{\text{int}} = W_{\text{anode}} - W_{\text{cathode}}$, c'est-à-dire à la différence des travaux de sortie des métaux d'anode et de cathode.

En présence d'une excitation lumineuse, un exciton est produit, et en régime photovoltaïque, la seule faible différence de potentiel interne prend en charge avec un faible rendement la dissociation de cette quasi-particule photogénérée ; il en résulte une phototension inexploitable sur le plan pratique. C'est ainsi que pour la structure ITO/PPV/Mg, avec une couche de 120 nm en PPV, la tension obtenue en circuit ouvert est de 1,2 V et le courant de court-circuit correspond à un rendement quantique atteignant 1 % (électrons collectés par photon incident). Ce rendement augmente fortement avec la polarisation inverse (≈ 10 V), et permet d'envisager un fonctionnement en photodétecteur de grande surface.

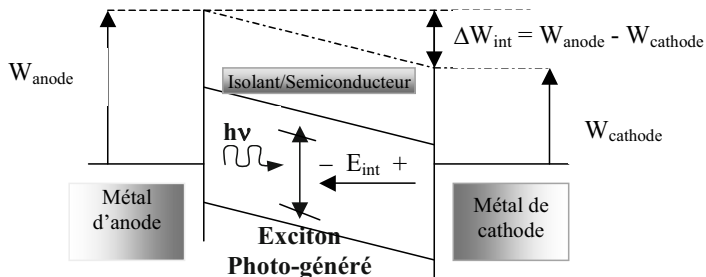


Figure 10.6. Photogénération des charges dans une structure Métal/Isolant/Métal.

L'utilisation d'une structure Schottky n'a ensuite conduit qu'à une faible amélioration du rendement de photogénération des charges.

En règle générale, il est admis [mar 94] que la photogénération des charges se produit dans le volume par dissociation assistée par effet de champ de l'exciton singulet. Plutôt que de traverser la couche de polymère, les électrons sont alors piégés ou se recombinent avec les trous, conduisant à un résultat décevant.

Seules des hétérostructures ont en fait permis d'obtenir des effets photovoltaïques conséquents.

2.2. Le fonctionnement des hétérostructures classiques bicouches et leur limite

En accord avec les principes fondamentaux issus de la photosynthèse, la photophysique qui permet l'amélioration des composants de type monocouche organique précédents (MIM ou Métal - SC [Schottky]) nécessite le recours à des systèmes à deux constituants. Ils sont basés sur une structure donneur/accepteur, qui permet le transfert efficace des photo-électrons depuis un polymère semi-conducteur π -conjugué qui joue le rôle de donneur (semi-conducteur D de type p comme le MEH-PPV), vers un autre matériau accepteur A d'électrons, qui peut être soit un polymère π -conjugué mais de type n (ce qui est relativement rare : cf. chapitre 7), soit une molécule accepteur, l'archétype étant les buckminsterfullerènes, C_{60} .

2.2.1. Charges photo-induites et origine de leur collection dans les couches D et A

La production puis la collection des charges photo-induites dans les deux couches donneur et accepteur s'effectuent selon le processus suivant :

- le rayonnement incident génère au niveau du polymère donneur D des paires électron-trou suite à la transition d'électrons entre les bandes π (HOMO) et π^* (LUMO) ; dans les milieux organiques, de par la forte interaction électrostatique qui existe entre électron et trou (puisque ϵ_r y est petit), ces derniers sont en fait liés au sein de la quasi-particule exciton qui peut alors diffuser (si la géométrie s'y prête) jusqu'à l'interface donneur-accepteur ;
- la dissociation de l'exciton peut alors s'effectuer à cette interface, où l'accepteur peut accueillir de façon énergétiquement favorable dans sa bande LUMO les électrons issus de cette dissociation : cela est dû au fait que les niveaux d'énergie de la bande LUMO de l'accepteur A sont inférieurs à ceux de la bande LUMO du polymère donneur D (figure 10.7-a représentative de la condition de bande plate ; voir également la figure 10.8 commentée au paragraphe suivant) ;
- sous l'influence du champ interne qui existe aux bornes du composant (hétérojonction), les charges ainsi photogénérées et séparées sont propulsées et donc collectées dans des directions opposées (figure 10.7-b et 10-8).

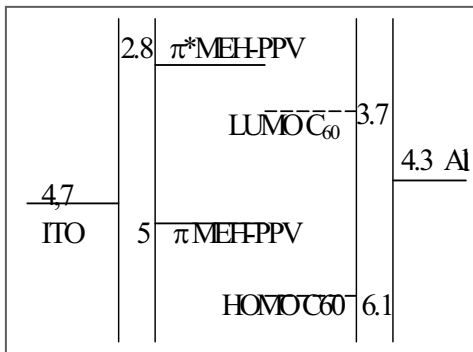


Figure 10.7-a. Régime de bande plate du système MEH-PPV / C60.

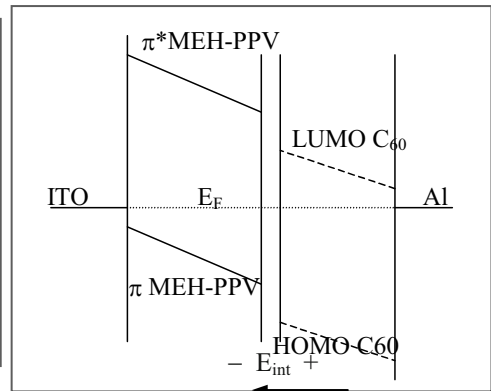


Figure 10.7-b. Niveaux d'énergie du système MEH-PPV / C60 en état de court-circuit.

2.2.2. Transport des charges photo-induites jusqu'aux électrodes

Pour conduire les charges photogénérées jusqu'aux électrodes, le système photovoltaïque ainsi constitué exploite les aptitudes de conduction par trous et par électrons de chacun des deux éléments constituant le composant. Étudions plus en détail les différents processus décrits au paragraphe précédent.

Comme nous venons de le voir, lorsque le polymère π -conjugué donneur D est soumis à la photo-excitation, il est le lieu de la génération d'excitons : processus (i) de la figure 10.8, où on a donné une représentation de l'énergie de liaison de l'exciton d'origine électrostatique, et dont l'ordre de grandeur doit être $W_C \approx q^2/4\epsilon_0\epsilon_r r$ (puisque pour que l'électron et le trou de la paire liée dans l'exciton puissent se retrouver « libres » de se déplacer dans la LUMO et la HOMO, ils doivent vaincre une énergie de cet ordre de grandeur : cf. §5.1. du chapitre 5 et §4.2.2. du chapitre 6). Les excitons diffusent ensuite jusqu'à l'interface avec l'accepteur A : (ii) figure 10.8. Sous l'influence du champ local (gradient de potentiel entre les niveaux électroniques du donneur et de

l'accepteur), l'exciton est dissocié (iii) avec apparition (iv) sur la chaîne du polymère D d'une charge positive D^+ et dans l'accepteur d'une charge négative A^- . Ensuite la chaîne chargée du polymère peut relaxer (v) dans son état polaronique P^+ , puis la charge positive peut être conduite vers l'anode (vi) sous l'effet de la tension interne entre anode et cathode ; un processus semblable (avec mécanisme de transport adapté aux milieux) a lieu côté accepteur pour la charge électronique. On réalise ainsi en quelque sorte localement un photodopage, avec génération de polarons côté polymère donneur, dont les mécanismes de transport ont été décrits au chapitre 3.

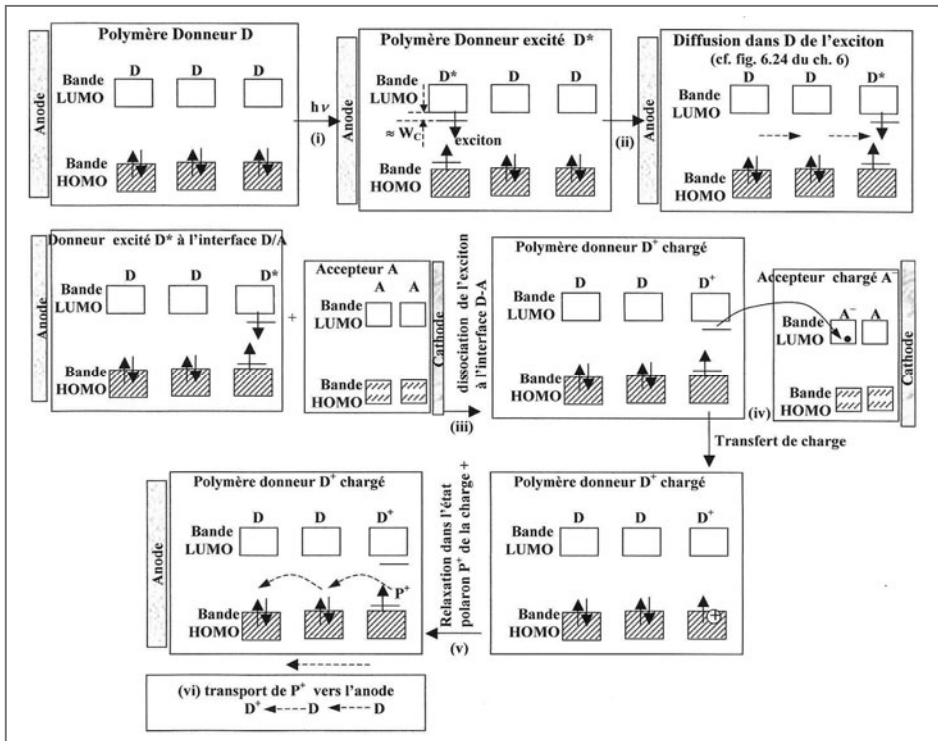


Figure 10.8. Schématisation de la photo-génération des porteurs dans le donneur et l'accepteur (voir le texte pour les commentaires).

On obtient ainsi une hétérojonction capable de séparer les charges excitoniques avec un facteur de rectification de l'ordre de 10^4 dans le cas de la structure bicouche MEH-PPV/ C_{60} : figure 10.7-b. On peut alors finalement obtenir soit un photocourant, soit une phototension (cf. aussi la figure 0.3 du chapitre d'introduction).

2.2.3. Propriétés et limites d'utilisation des systèmes bicouches donneur-accepteur

La photophysique d'un tel système bicouche a été largement étudiée initialement par C.J. Brabec et N.S. Saricifti [bra 01a]; il a notamment été montré que le temps de

décroissance de la luminescence du MEH-PPV ($\tau = 550$ s) était réduit de plus d'un ordre de grandeur en présence de C_{60} ; cette extinction de la luminescence en présence de C_{60} semble être un phénomène général pour tous les polymères π -conjugués non dégénérés ; cela indique en particulier que le transfert de l'électron photo-induit a lieu dans un intervalle de temps suffisamment court pour empêcher une relaxation radiative de l'état excité du polymère conjugué.

En fait, le système bicouche présente des limites de performance, car malgré un fort coefficient d'absorption des polymères ($\approx 10^5$ cm⁻¹), la profondeur de la zone d'absorption est en fait beaucoup plus grande que la longueur de diffusion des excitons (figure 10.9-a). Comme un exciton ne peut se dissocier qu'à l'interface D-A, l'exciton doit être généré à proximité de cette interface (à une distance de l'interface égale sensiblement à la longueur de diffusion de l'exciton). Ainsi, toutes photo-excitations générées en deçà de cette zone proche de l'interface D-A (zone de largeur égale à la longueur de diffusion excitonique) sont condamnées à une recombinaison sans contribution à la photogénération de porteurs libres. Il en résulte une perte de l'effet de la puissance lumineuse puisque l'effet photovoltaïque n'est en fait alimenté que par les photons absorbés dans le mince volume autour de l'interface D-A.

Une amélioration de cette situation avec perte d'énergie lumineuse incidente peut être réalisée en utilisant :

- soit des couches avec de forts niveaux d'absorptions optiques pour pouvoir limiter l'épaisseur de ces couches à une valeur de l'ordre de la longueur de diffusion des excitons (mais c'est bien difficile à trouver !...)
- soit des matériaux (polymères) présentant un haut niveau de pureté qui permet des longueurs de diffusion plus importante comme c'est le cas dans les semi-conducteurs cristallins (mais la difficulté est de taille aussi... sans parler du prix de revient pour des systèmes qui se veulent « bas coût »).

2. 3. Les structures interpénétrées

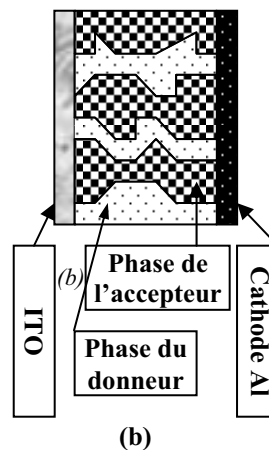
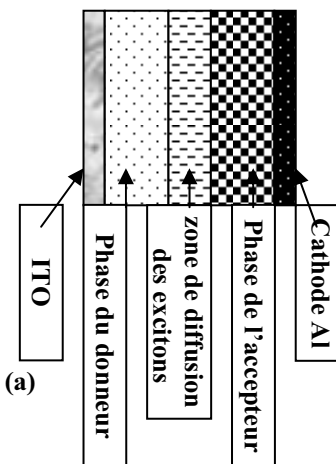


Figure 10.9.
Schématisation d'une configuration bicouche (a) et d'une configuration avec des phases interpénétrées (b)

2.3.1. Le principe

Une approche plus efficace (que les bi-couches) avec les organiques consiste à fabriquer des systèmes plus élaborés de films minces composites, constitués par des mélanges intimes des deux éléments polymères (donneur et accepteur) qui présentent alors un grand volume utile d'absorption puisque toute zone d'absorption se trouve près d'une interface où la dissociation de l'exciton peut alors être assurée (figure 10.9-b). Au niveau de chaque élément donneur-accepteur constituant le composite, il se reproduit le mécanisme de création de l'exciton, de sa dissociation avec transfert d'un électron du donneur vers l'accepteur : figure 10.8 ; sous l'influence du champ interne généré par les électrodes dissymétriques, les charges sont séparées dans des directions opposées, les trous étant transportés par la phase de type donneur, et les électrons par la phase de type accepteur (des mécanismes de transport de type percolation peuvent être éventuellement envisagés).

Ainsi, de par le fait que la zone d'interaction entre le donneur et l'accepteur ne se réduit pas à la seule interface plane caractéristique d'un composant bicouche (figure 10.9-a), ces composites présentent une zone d'absorption beaucoup plus épaisse, ce qui permet d'obtenir une dissociation-séparation des photoporteurs dans l'ensemble du volume de la couche composite où se produit l'absorption optique. C'est ainsi que pour de tels systèmes composites, l'efficacité de photogénération des charges est voisine de 100 %. Le composite peut finalement être considéré comme un réseau d'hétérojonctions donneur/accepteur, qui permet une séparation efficace des charges photogénérées dans le volume, ainsi que le transport des deux types de charge à l'aide des deux types p et n de phases constituant le composite. La couche photo-active constitue par elle-même une hétérojonction de volume (HJV, ou BHJ pour les Anglo-Saxons : *Bulk Hetero-Junction*), qui apparaît au niveau de chaque sous-système constitué par la zone où s'effectue le transfert de l'électron de l'élément donneur vers l'élément accepteur. De façon idéale, la séparation des porteurs de la paire photogénérée (dissociation de l'exciton) exige en fait qu'un accepteur soit situé par rapport à un donneur à une distance inférieure à la longueur de diffusion de l'exciton.

Ainsi, le fonctionnement physique de ce système composite peut être représenté sur la figure 10.10.

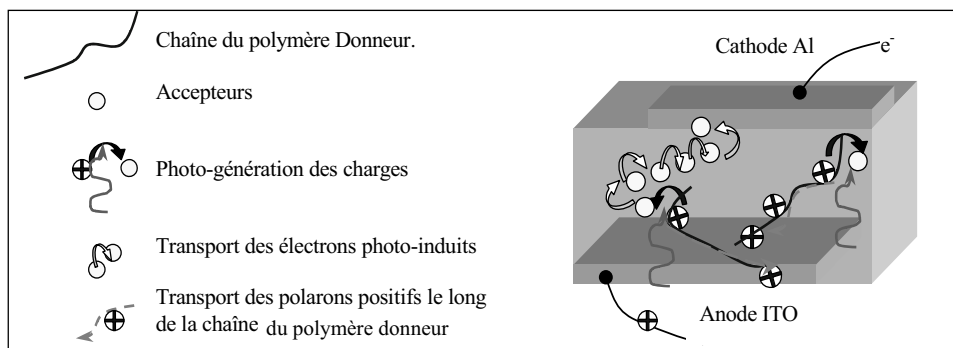


Figure 10.10. Schématisation du fonctionnement physique des systèmes composites donneur-accepteur.

2.3.2. Les premiers résultats

Initialement (1995), un composite purement polymère a été testé avec succès de façon indépendante par les équipes de A. Heeger à Santa Barbara [yu 95] et de R.H. Friend à Cambridge [hal 95]. Il s'agit du mélange MEH-PPV/CN-PPV, dans lequel le MEH-PPV est toujours le donneur alors que le CN-PPV (qui est un MEH-PPV substitué par des groupements cyano CN : cf. §5.1.5 du chapitre 7) agit comme un accepteur puisqu'il présente une plus grande affinité électronique à cause du caractère attracteur du groupement cyano ; comme celle du C_{60} , la LUMO du CN-PPV se place au-dessous de celle du MEH-PPV (figure 10.7-a). Avec un tel composite MEH-PPV/CN-PPV, un rendement énergétique de 0,9 % était obtenu [yu 95]. Avec des couches obtenues sous formes lamellaires suivies de recuits contrôlés, un rendement de 1,9 % a été atteint en 1998 [gra 98].

Les performances d'un tel système ont pu être améliorées en jouant d'une part sur la nature des matériaux, et d'autre part sur la préparation du composite [brab 01a]. C'est ainsi que, comme donneur, il a été utilisé du MDMO-PPV (un méthoxy-diméthyl-octyloxy-p-phénylène-vinylène) alors que l'accepteur est un dérivé du fullerène : le PCBM (un méthanofullerène). Au niveau du composite, plutôt que d'obtenir un composite homogène, dans le cas des polymères on obtient plutôt un milieu désordonné, avec des îlots constitués par chacun des deux composants ; la taille des îlots dépend du solvant utilisé pour étaler le composite (le chlorobenzène conduit par exemple à des îlots de plus petite taille que le toluène), et plus ces îlots sont de petite taille, plus la surface spécifique de la zone d'interface (active pour la dissociation) est grande. C'est ainsi qu'avec le chlorobenzène comme solvant, un rendement énergétique de près de 3 % a pu être obtenu en 2001 [bra 01a]. Des rendements renforcés ont pu être obtenus par utilisation de différentes stœchiométries des couches avec des gradients pour les composantes de conduction par trous et par électrons dans le volume de l'hétérojonction [bra 01b]. Finalement, le choix du composite P3HT:PCBM (où le transfert de charge est symbolisé à la figure 10.11-a) a permis d'améliorer drastiquement le rendement en 2005.

2.4. Les différentes voies de développement [mol 03]

Les différentes voies citées dès 2002-2003 restent d'actualité : on va se permettre de les rappeler, en précisant l'usage qui en a été fait au cours de ces dernières années, avant de les développer pour certaines dans la suite de ce chapitre (§7 notamment).

2.4.1. La voie du greffage C_{60} -polymère π -conjugué

En fait, un moyen de renforcer le contact entre donneur et accepteur et de s'affranchir du mauvais contact entre les deux phases consiste à greffer directement (et donc de la façon la plus intime possible) un accepteur sur la chaîne du donneur. On obtient ainsi un milieu bi-continu en greffant :

- du C_{60} sur la chaîne d'un polyparphénylène [mig 01] ;
- du C_{60} sur la chaîne d'un oligophénylènevinylène OPV [nie 99].

Ce dernier système (ITO/ C_{60} -OPV/Al) permet lui aussi, d'une part de photogénérer des électrons et des trous mais aussi, d'autre part, de les collecter vers les électrodes dans des directions opposées. Sous éclairage, il a été obtenu (avec comme oligomère le 3PV) une phototension en circuit ouvert de 0,46 V (de l'ordre de la différence des travaux de sortie de l'ITO et de Al) ; le photocourant de court-circuit est de l'ordre de 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et le facteur de remplissage FF = 0,3. Une amélioration est apparue avec le 4PV (figure 10.11-b) montrant le rôle de la relation caractéristiques/structures ; il s'en est suivi

d'autres développements, basés par exemple sur l'utilisation de nouveaux dérivés de fullerènes [nie 01].

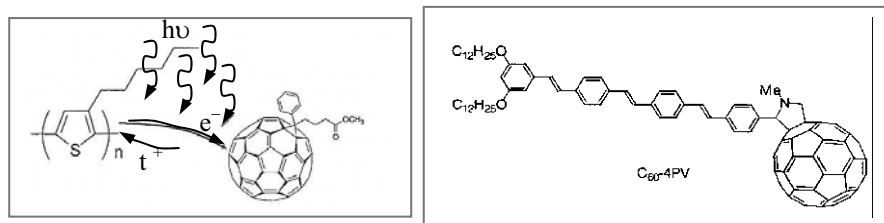


Figure 10.11. (a) Transfert de charges photo-induit dans P3HT:PCBM, et (b) représentation du composé C60-4PV.

C'est ainsi que des composites auto-structurés, du type copolymères di-bloc ont été synthétisés [hut 01], en ouvrant la voie à une chimie dédiée au photovoltaïque organique : ces systèmes copolymères di-blocs sont par exemple constitués par un bloc rigide de type PPV et un bloc fonctionnalisé avec le C₆₀. Comme le bloc PPV est rigide, il est recherché pour le second bloc un système flexible capable de faciliter la solubilité du système (en plus, il a été suggéré de mettre du C₆₀ en excès pour faciliter le transport des électrons) (figure 10.12-a). Nous ne reviendrons pas sur cet aspect plutôt chimie du problème, traité en France notamment dans les équipes de G. Hadziioannou, A.J. Attias, J. Cousseau et R. Hiorns. On aboutit ainsi à la structure dite double câble (fig. 10.12-b).

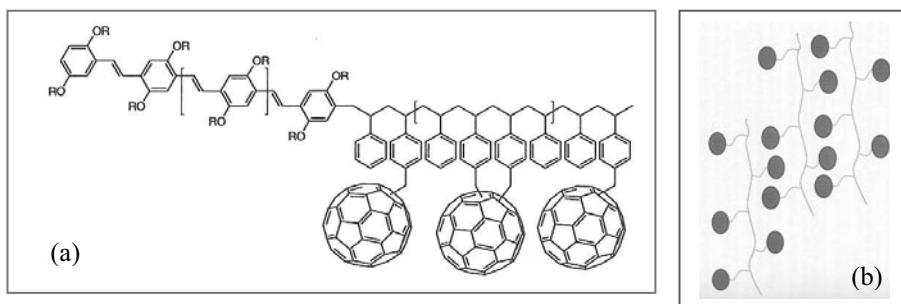


Figure 10.12. (a) Copolymère di-bloc selon G. Hadziioannou et (b) structure double câble avec des accepteurs (ex. fullerènes) greffés via un espaceur au polymère donneur (câble positif).

2.4.2. L'adaptation du gap des matériaux au rayonnement solaire

Dès 1998, cette fonctionnalité appartenait au domaine du réalisable compte tenu des possibilités de synthèse de polymères π -conjugués de différentes largeurs de gap [ronc 98]. Comme nous le verrons au §8, ce degré de liberté a été étendu à la position relative des bandes LUMO des donneurs et accepteurs.

2.4.3. L'orientation des dépôts pour améliorer l'absorption du rayonnement [fic 00]

Dans le cas de l'octamère de thiophène α -8T, C. Videtot et D. Fichou ont montré l'importance de l'orientation du dépôt de α -8-T sur le substrat. À partir d'une hétérojonction pn (où le α -8-T joue le rôle du semi-conducteur de type p et le dérivé du pérylène celui du semi-conducteur de type n) : ITO/ α -8-T/dérivé du pérylène/Al, ils ont relevé entre 400 et 600 nm le photocourant I_{ph} qui apparaît suite à l'éclairement du côté

ITO par une lumière polarisée ; ils ont ainsi observé que I_{ph} était sensiblement multiplié par un facteur dix lorsque l'alignement des molécules de α 8-T passait de l'orientation perpendiculaire à l'orientation parallèle au substrat. Cet effet a été attribué non pas à une amélioration des propriétés de transport du α 8-T, mais à un meilleur couplage des molécules de α 8-T avec le rayonnement incident, ce qui améliore de façon conséquente le rendement de l'absorption optique.

De façon un peu différente mais dans le même ordre d'idée, l'équipe de S. Sariciftci [piv 07] a montré que l'interface RRP3HT/PCBM dans les systèmes HJV était conditionnée par la morphologie du P3HT (mieux adaptée que celle du MDMO-PPV), et qu'il en résultait une réduction des recombinaisons bimoléculaires, d'où un allongement de la durée de vie des porteurs et une amélioration des rendements énergétiques.

2.4.4. Optimisation de la morphologie des systèmes interpénétrés

Dans la continuité de la thématique précédente, l'optimisation de la séparation et de la collecte des charges photogénérées passe par une morphologie adaptée (à l'échelle de la longueur de diffusion des excitons) de la phase du composite donneur-accepteur ; comme nous l'avons déjà indiqué et comme nous le montrerons pour d'autres systèmes, le choix du solvant est important tout comme les post-traitements. Dans le cas des systèmes donneur-accepteur de type petites molécules, dont les composites peuvent être obtenus selon une voie sèche (dépôt par coévaporation d'oligomères de type p et de petites molécules de type n), il a été remarqué [bro 04] que l'utilisation de composites présentant des gradients de concentration, en donneurs d'un côté de la structure et en accepteurs de l'autre côté, améliore la collection des charges et les rendements des systèmes HJV (comme relevé avec les polymères par l'équipe de R.H. Friend [gra 98]).

2.4.5. L'amélioration du transport des charges

Après dissociation des charges photogénérées, il se pose comme nous l'avons vu le problème de leur transport jusqu'aux électrodes. Ce transport étant limité dans les solides organiques du fait de la faible mobilité des charges, le recours à des polymères avec des phases ordonnées (de type cristal liquide) a déjà été envisagé. Dans le même ordre d'idée, la mobilité des électrons étant en général très faible dans les polymères, le recours à des systèmes mixtes organiques/inorganiques peut être une solution (avec le transport des électrons assuré par la phase inorganique). Des essais ont eu lieu en remplaçant un des deux éléments du composite donneur : accepteur par des nanotubes de carbone (NTC). Pour notre part (XLim), nous avons montré qu'en fait ces NTCs pouvaient être rajoutés en quantité adaptée aux deux éléments du composite : le caractère ambipolaire qu'ils présentent associé à leur orientation sous champ électrique peut alors être exploité pour augmenter la collecte des photocharges dissociées, avec une amélioration du rendement [rad 09].

2.4.6. Conclusion

Avant de développer les résultats issus de l'analyse précédente et obtenus au cours de ces dernières années, nous allons présenter les méthodes de caractérisation des structures OPV, puis la modélisation des différents mécanismes qui conditionnent le fonctionnement des cellules solaires organiques. Nous indiquons au préalable dans le tableau 10.1 (qui rappelle en grande partie la figure 2.11) les principaux donneurs et accepteurs : l'origine de ces comportements est présentée au §4 du chapitre 7 ; on peut également consulter la figure 8.24 (petites molécules de type donneur ou accepteur).

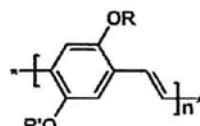

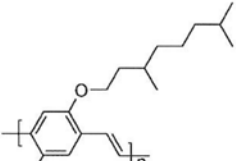

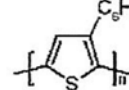

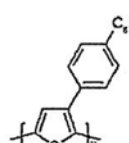
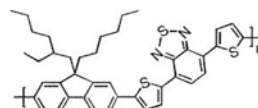

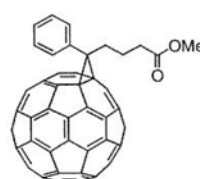

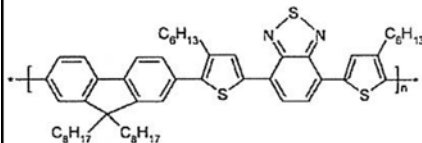

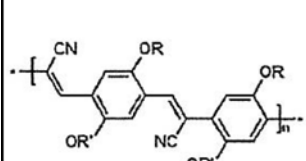
	<p>MEH-PPV : <i>donneur</i> MEH poly(para-phénylènevinylène), avec $R = \text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$ $R' = \text{CH}_3$</p>			
	<p>MDMO-PPV : <i>donneur</i> poly(methoxy-diméthyl-octyloxy)-p-phénylène vinylène</p>			
	<p>P3HT : <i>donneur</i> poly-3-hexylthiophène</p>			
	<p>POPT : <i>donneur</i> phényl-octyl-polythiophène</p>			
	<p>PFDTBT (Polyfluorène) <i>donneur</i> poly-fluorène-di-thienyl-benzothiadiazole</p>			
	<p>PCBM [6,6]-phényl-C₆₁-butyric acid methyl ester <i>Accepteur</i></p>			
	<p>F8TBT : <i>accepteur</i></p>			
	<p>MEH-CN-PPV ou simplement CN-PPV : <i>accepteur</i> cyano-poly(para-phénylènevinylène), avec $R = \text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$ $R' = \text{CH}_3$</p>			

Tableau 10.1. Les principaux donneurs et accepteurs des systèmes interpénétrés de l'OPV (les appellations chimiques ont été simplifiées et à usage de physiciens moins « rigoureux » !)

3. Caractérisation des structures OPV (cellules solaires organiques)

3.1. Rappels : caractéristiques générales d'une structure pn

3.1.1. Caractéristiques $I(V)$ d'une jonction (mol2 09)

De façon générale, une jonction pn non éclairée et polarisée par une tension V est le siège d'un courant de densité $J = j_s \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$: équation 1 écrite avec les notations habituelles, où j_s est la densité du courant de saturation.

La caractéristique $I(V)$ dans l'obscurité passe donc par l'origine (avec par conséquent : $I = JA = I_S \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$, où A est la surface de la diode.

Cette même jonction polarisée sous V et soumise à un rayonnement est alors le siège du courant supplémentaire inverse $I_{ph} = I_{diff} + I_{Gén}$, si bien que l'intensité s'écrit :

$$I = I_S \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (2)$$

La caractéristique ne passe plus alors par l'origine, comme on peut le voir sur le graphique de la figure 10.13.

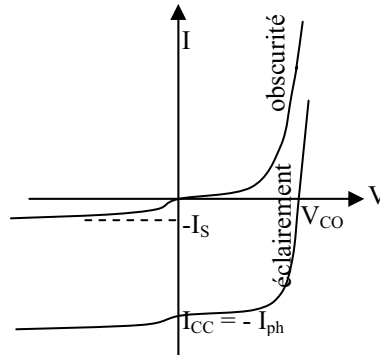


Figure 10.13. Caractéristique d'une jonction pn dans l'obscurité et sous éclairage.

3.1.2. Les différents régimes

Cette jonction pn polarisée sous rayonnement, et dont la caractéristique $I(V)$ vient d'être tracée, peut fonctionner sous deux régimes.

3.1.2.1. Le régime photoconducteur (régime dit aussi de photodiode)

Il est tel que la jonction pn est polarisée en inverse par une tension $V \ll 0$; avec $|V| \gg \frac{kT}{q}$, l'expression du courant devient $I = -(I_S + I_{ph})$, soit comme en général $I_S \ll I_{ph}$, $I \approx -I_{ph}$: le courant mesuré est alors sensiblement celui dû au rayonnement (3^e quadrant de la figure 10.13).

Lorsqu'on met la diode en court-circuit, $V \rightarrow 0$, et :

$$I \rightarrow I_{CC} = -I_{ph} \quad (3)$$

Typiquement $|I_{CC}| \approx 10$ à 40 mA/cm^2 .

3.1.2.2. Le régime photovoltaïque

C'est le régime pour lequel la jonction est en circuit ouvert, la tension V_{CO} correspondante étant mesurée par un voltmètre d'impédance infinie.

Ce régime correspond donc à $I = 0$, pour lequel la tension correspondante est donnée par :

$$I = I_S \left[\exp\left(\frac{qV_{CO}}{kT}\right) - 1 \right] - I_{ph} = 0 \tag{4}$$

soit :

$$V_{CO} = \frac{kT}{q} \text{Log}\left(\frac{I_{ph}}{I_S} + 1\right). \tag{5}$$

On peut en fait considérer que, en circuit ouvert, la jonction est autopolarisée par cette tension V_{CO} ; bien que le courant résultant soit nul, elle est le siège de deux courants inverses qui s'annulent : le courant passant dans la diode autopolarisée $I_S \left[\exp\left(\frac{qV_{CO}}{kT}\right) - 1 \right]$, et le courant d'origine photonique I_{ph} , qui est un courant inverse.

Deux régimes peuvent être observés (figure 10.14) :

- régime des faibles flux lumineux : dans ce cas, $I_{ph} \ll I_S$, ce qui permet d'écrire $\text{Log}\left(1 + \frac{I_{ph}}{I_S}\right) \approx \frac{I_{ph}}{I_S}$, d'où : $V_{CO} \approx \frac{kT}{q} \frac{I_{ph}}{I_S}$: c'est la zone de comportement linéaire de la cellule.

La formule précédente peut s'écrire aussi $V_{CO} = R_0 I_{ph}$, en posant :

$$R_0 = \frac{kT}{q} \frac{1}{I_S} \tag{6}$$

R_0 est la résistance interne de la diode en polarisation externe nulle (circuit ouvert) et sous faible flux lumineux ;

- régime des flux lumineux suffisamment intenses pour que $I_{ph} \gg I_S$, d'où alors :

$$V_{CO} = \frac{kT}{q} \text{Log}\frac{I_{ph}}{I_S} \tag{7}$$

C'est le domaine du comportement logarithmique.

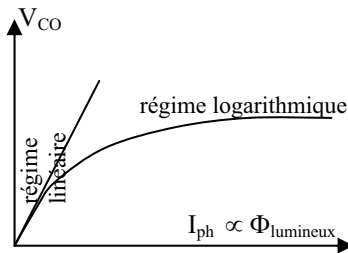


Figure 10.14. Les différents régimes photovoltaïques.

3.2. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque ; puissance

3.2.1. Schéma équivalent

Compte tenu de l'expression (2), la jonction pn polarisée sous V et soumise à un rayonnement (figure 10.15-a) peut être vue (figure 10.15-b) comme un générateur de courant I_{ph} (proportionnel au flux incident), en parallèle avec une diode qui débite un courant $i = I_S \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$; si la jonction est connectée à une résistance de charge R_C , la tension V résulte alors de la chute ohmique du courant à travers la résistance R_C (en circuit ouvert, la résistance de charge devient infinie, et la tension V tend vers la tension d'autopolarisation V_{CO}).

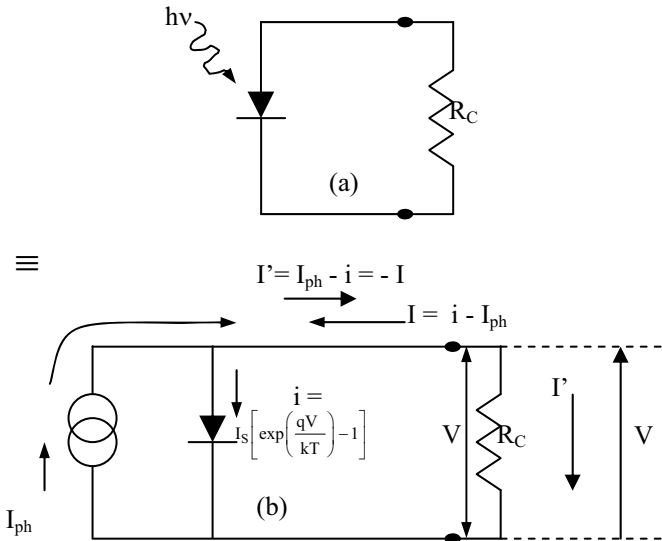


Figure 10.15. (a) Cellule photovoltaïque et (b) son schéma équivalent.

Sur le diagramme (figure 10.14) représentant la caractéristique $I(V)$ déduite de l'équation (2), on peut voir qu'il existe un domaine, correspondant au quatrième quadrant, où le produit VI est négatif, c'est-à-dire un domaine où la cellule peut fournir une puissance électrique, donc de l'énergie.

En conclusion, la jonction pn polarisée peut fonctionner :

- en redresseur, avec une polarisation directe : 1^{er} quadrant ;
- en photodiode, avec une polarisation inverse : 3^e quadrant ;
- en cellule photovoltaïque, sans polarisation externe mais en la faisant débiter dans une résistance de charge : quatrième quadrant (le régime photovoltaïque ne se réduit donc pas au seul circuit ouvert, seul initialement considéré).

3.2.2. Puissance de la cellule

On peut tout d’abord remarquer (figure 10.15-a) que la puissance fournie P sera dans tous les cas inférieure à $|V_{CO}I_{CC}| = \frac{kT}{q} I_{ph} \text{Log} \left(\frac{I_{ph}}{I_S} + 1 \right)$. (8)

La puissance P peut donc être augmentée en augmentant le photocourant I_{ph} , ou en diminuant le courant de saturation I_S .

La puissance peut être optimisée : elle correspond à une valeur $P_m = V_m I_m$ (zone pointillée de la figure 10.16-a), c’est-à-dire à des valeurs de tension V_m et de courant I_m qui sont en fait obtenues pour une résistance de charge optimisée $(R_C)_{optim} = \frac{V_m}{I_m}$; en choisissant ainsi une résistance de charge appropriée, près de 80 % du produit $|V_{CO}I_{CC}|$ peut être récupéré.

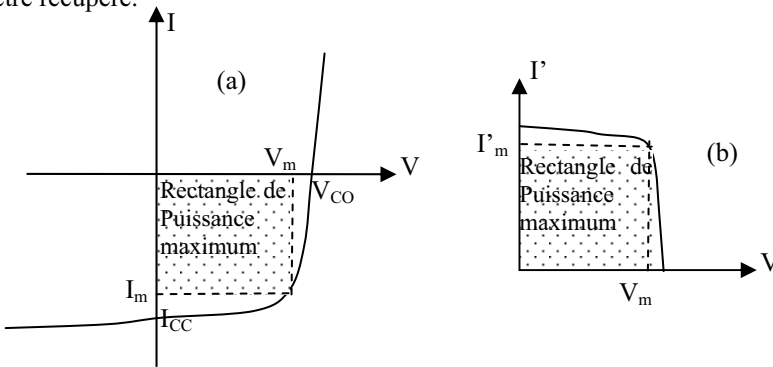


Figure 10.16. (a) Caractéristique $I(V)$ habituelle et (b) représentation dans le 1^{er} quadrant du rectangle de puissance maximum.

3.3. Les résistances série et shunt

3.3.1. Effet d’une résistance série

Si la résistance série r_s de la cellule (liée à la résistivité des matériaux la constituant : figure 10.17) n’est pas négligeable devant la résistance de charge R_C , la résistance série produit elle-même une chute de potentiel qui limite la puissance délivrée.

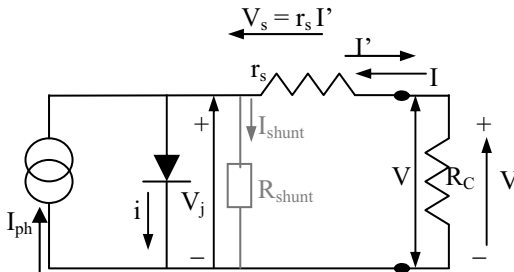


Figure 10.17. Effet d’une résistance série dans le schéma équivalent.

En appelant V_j la tension aux bornes de la jonction, la tension V aux bornes de la cellule n'est plus que $V = V_j - r_s I'$, et la caractéristique donnée par (2) s'écrit avec la convention d'écriture dans le 1^{er} quadrant (cf. figure 10.16-b) :

$$I' = I_{ph} - I_S \left[\exp\left(\frac{qV_j}{kT}\right) - 1 \right] \quad (- I_{shunt} \text{ si résistance de shunt}) \quad (9)$$

$$= I_{ph} - I_S \left[\exp\left(\frac{q[V + r_s I']}{kT}\right) - 1 \right] = I_{ph} - I_S \left[\exp\left(\frac{q[V + V_s]}{kT}\right) - 1 \right]$$

Les allures de la caractéristique pour r_s de l'ordre de quelques Ω est donnée à la figure 10.18.

En pratique, il est souhaitable de réduire la résistance série à moins de 0,1 Ω .

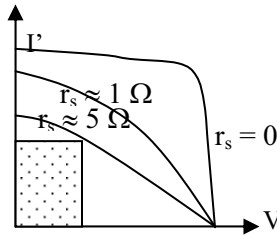


Figure 10.18. Caractéristique $I(V)$ pour différentes valeurs de r_s .

3.3.2. Effet d'une résistance shunt traduisant des recombinaisons internes

De plus, lorsque des courants de fuite (des courants de court-circuit liés par exemple à des recombinaisons internes) apparaissent à travers la cellule, on peut prendre en compte cette nouvelle composante en insérant une résistance parallèle (r_p) telle que $r_p \rightarrow \infty$ lorsque ces courants de fuite $i_p \approx 0$ (figure 10.19).

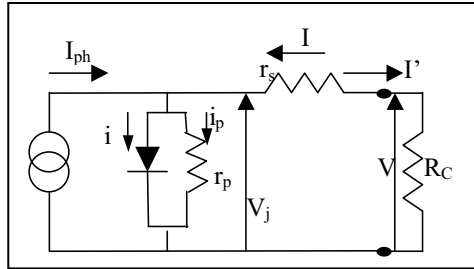


Figure 10.19. Effet d'une résistance parallèle r_p dans le schéma équivalent.

Nous obtenons ainsi :

$$I' = I_{ph} - i - i_p = I_{ph} - I_S \left[\exp\left(\frac{qV_j}{kT}\right) - 1 \right] - \frac{V_j}{r_p} \quad (10)$$

En remplaçant V_j par $V_j = V + r_s I'$, nous avons :

$$I' = I_{ph} - I_S \left[\exp\left(\frac{qV + r_s I'}{kT}\right) - 1 \right] - \frac{V + r_s I'}{r_p} \tag{11}$$

Déjà que dans le cas d'une cellule idéale nous ne trouvions pas le courant total I_{ph} mais seulement $I' = I_{ph} - i$, dans le cas réel cette réduction est encore bien plus prononcée. Cela vient de la résistance shunt r_p qui introduit le courant de fuite i_p et qui globalement donne :

$$I' = I_{ph} - i - i_p.$$

Simultanément la résistance série n'est pas en reste et consomme une puissance $r_s I'^2$.

3.3.3. Représentation de r_s et r_p sur la caractéristique $I(V)$

Alors que dans le cas idéal on a $r_s = 0$ et $r_p \rightarrow \infty$, ces résistances donnent dans le cas réel une évaluation des imperfections de la diode ; en considérant que r_s présente une valeur faible et que $r_s \ll r_p$, nous pouvons estimer les valeurs de r_s et r_p à partir de la différenciation de l'expression déduite de (11) :

$$f(I', V) = I_{ph} - I_S \left[\exp\left(\frac{qV + r_s I'}{kT}\right) - 1 \right] - \frac{V + r_s I'}{r_p} - I' = 0.$$

Nous en déduisons :

$$\frac{dV}{dI'} = - \frac{f'_{I'}}{f'_V}, \text{ qui mène à (avec } u_T = kT/q \approx 0,024 \text{ V) :}$$

$$\left[\frac{dV}{dI'} \right]_{I'=0} \approx -r_s - \frac{r_p}{1 + \frac{I_S r_p}{u_T} \exp \frac{V}{u_T}} \approx -r_s \text{ (puisque lorsque } I' = 0, V = V_{OC} \gg u_T)$$

$$\left[\frac{dV}{dI'} \right]_{V=0} \approx -r_s - \frac{r_p}{1 + \frac{I_S r_p}{u_T} \exp \frac{r_s I'}{kT}} \approx -r_s - r_p \approx -r_p \text{ (comme } r_s \text{ est petit).}$$

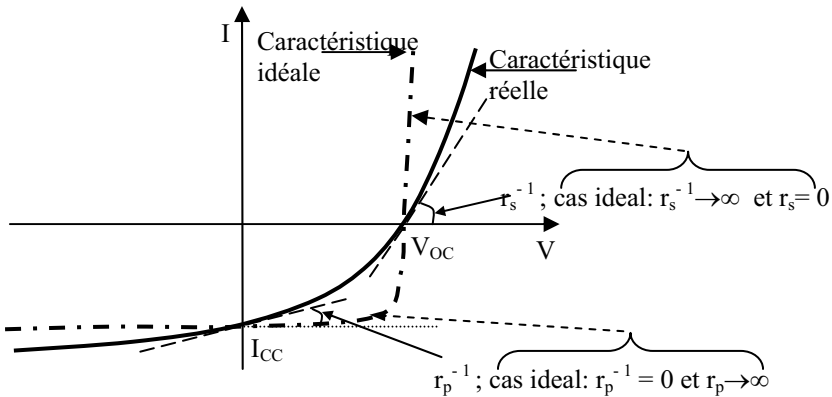


Figure 10.20. Valeurs des résistances série et shunt liées aux pentes de la caractéristique $I(V)$, et cas idéaux.

Avec $I = -I'$, nous avons aussi : $r_s^{-1} = \left[\frac{dI}{dV} \right]_{I=0}$ et $r_p^{-1} = \left[\frac{dI}{dV} \right]_{V=0}$: les pentes de la

caractéristique $I(V)$ sous illumination, calculées en $I = 0$ (circuit ouvert) et $V = 0$ (court-circuit) donnent respectivement les valeurs inverses des résistances série et shunt (figure 10.20). Lorsque r_s augmente, la pente de la caractéristique décroît dans le premier quadrant et I_{CC} diminue aussi. Lorsque r_p décroît, la pente augmente dans le 4^e quadrant, et la tension V_{CO} diminue de la sorte.

D'un point de vue physique, la résistance série r_s fait intervenir la conductivité des matériaux, et donc la mobilité des porteurs dans leur couche respective (mobilité de l'électron dans l'accepteur et des trous à travers la couche de type P). La mobilité peut être affectée par les charges d'espace, les pièges ou d'autres barrières énergétiques à franchir par saut. La résistance série varie évidemment selon la distance que doivent parcourir les porteurs (r_s augmente lorsque les couches sont plus épaisses).

Nous avons $r_s^{-1} = \left[\frac{dI}{dV} \right]_{I=0}$, puisque pour les grandes tensions positives V (par

exemple pour $|i| \approx I_{ph}$ obtenu pour $V \approx V_{CO}$ correspondant à $I = 0$) la diode devient plus conductrice que la résistance shunt r_p . La résistance r_s conditionne ainsi la forme de la courbe dans ce domaine de tension relativement élevée.

La résistance shunt r_p est introduite pour rendre compte de la recombinaison des porteurs. Comme de plus $r_s \ll r_p$, cette résistance traduit aussi des recombinaisons intervenant plus loin de l'interface (comme aux électrodes). Il a été observé que cette résistance varie proportionnellement au carré de l'éclairement.

Pour les faibles tensions V appliquées, la diode n'est que peu conductrice ($i \approx 0$), et le courant global I est principalement conditionné par la série des résistances $r_p + r_s \approx r_p$,

si bien que l'on a $r_p^{-1} = \left[\frac{dI}{dV} \right]_{V=0}$.

3.4. Les rendements

3.4.1. Rendement énergétique et facteur de remplissage

La valeur maximale du rendement énergétique est définie par :

$$\eta_e = \frac{\text{Puissance électrique maximale débitée par unité de surface}}{\text{Puissance du rayonnement incident par unité de surface}} \quad (12)$$

$$= \frac{P_m}{E_e} = \frac{V_m J_m}{E_e} = \frac{V_m I_m}{\Phi_e}$$

Dans cette relation, Φ_e est le flux énergétique incident (exprimé en Watt) et E_e est l'éclairement défini par : $E_e = \phi_e/S$ (en W/cm^2) ; il est de 135 mW/cm^2 en dehors de l'atmosphère terrestre.

Le facteur de remplissage FF (« *fill factor* ») est défini à partir de la figure 10.16-a, comme étant le rapport de la puissance maximum avec le produit $V_{CO} \times I_{CC}$; il s'écrit donc :

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{CO} I_{CC}}$$

On en déduit que le rendement énergétique peut aussi s'écrire :

$$\eta_e = \frac{V_m I_m}{\Phi_e} = \frac{V_m I_m}{\Phi_e} \frac{I_{CC} V_{CO}}{I_{CC} V_{CO}} = \frac{FF I_{CC} V_{CO}}{\Phi_e} \quad (13)$$

Pour optimiser le rendement, on doit rechercher à avoir des valeurs maximales pour les trois termes du numérateur.

Le rendement pratique est diminué par l'intervention d'au moins deux effets :

- celui des résistances série et shunt du composant ;
- celui lié à la réflexion à la surface de la cellule, généralement revêtue par une couche antireflet.

(Pour GaAs, on a $\eta_e \approx 28\%$; de façon pratique avec le silicium on a $\eta_e \approx 14\%$ mais des rendements bien plus élevés peuvent être obtenus ; en OPV, on verra qu'actuellement $(\eta_e)_{\max} = 7,9\%$).

3.4.2. Les rendements quantiques

3.4.2.1. Rendement quantique externe

Le rendement quantique externe, noté EQE, est défini par :

$$EQE = \frac{\text{Nombre d'électrons générés par la structure}}{\text{Nombre de photons incidents sur la structure}} \quad (14)$$

Il représente le produit de tous les rendements mis en jeu lors de la conversion photovoltaïque. Ce coefficient est aussi nommé IPCE, pour « *Incident Photon-to-Current Efficiency* ».

De façon plus précise, on peut dire qu'il représente le rapport entre :

- le photocourant mesuré, exprimé comme étant le nombre d'électrons collectés par unité

de temps et de surface : $\frac{I_{CC}/S}{e} = \frac{J_{CC}}{e} = n_e$,

où $J_{CC} = I_{CC}/S$ est la densité de courant en A/cm² ;

- et l'intensité de la lumière chromatique incidente exprimée comme étant le nombre de photons de longueur d'onde λ par unité de temps et de surface :

$\frac{\Phi_e(\lambda)/S}{hc/\lambda} = \frac{E_e(\lambda)}{hc/\lambda} = N_{ph}(\lambda)$; $\Phi_e(\lambda)$ est le flux énergétique incident à la longueur d'onde λ (exprimé en Watt), et $E_e(\lambda)$ est l'éclairement correspondant à la longueur d'onde λ , défini par : $E_e(\lambda) = \frac{\Phi_e(\lambda)}{S}$ (en W/cm²).

$$\text{Nous obtenons donc } EQE = EQE(\lambda) = \frac{n_e}{N_{ph}(\lambda)} = \frac{I_{CC}(\lambda)}{\Phi_e(\lambda)} \times \frac{hc}{e\lambda} = \frac{J_{CC}(\lambda)}{E_e(\lambda)} \times \frac{hc}{e\lambda}.$$

Numériquement, avec la longueur d'onde exprimée en μm , on a :

$$EQE(\lambda) = 1,24 \frac{J_{CC}(\lambda)}{\lambda \times E_e(\lambda)} = 1,24 \frac{I_{CC}(\lambda)}{\lambda \times \Phi_e(\lambda)}. \quad (15)$$

Afin de mesurer $J_{CC}(\lambda)$ et $E_e(\lambda)$ simultanément, on utilise le banc de caractérisation décrit à la figure 10.22 : au §3.5 on présentera le principe de fonctionnement d'un banc d'acquisition du spectre d'IPCE (c'est-à-dire de $EQE(\lambda)$).

3.4.2.2. Rendement quantique interne

Il est noté IQE, et il est tel que si η_A est le rendement d'absorption photonique, on a $EQE = \eta_A \times IQE$.

3.5. Fonctionnement d'un banc d'acquisition du spectre d'IPCE

3.5.1. Exemple de l'intérêt d'un spectre d'IPCE

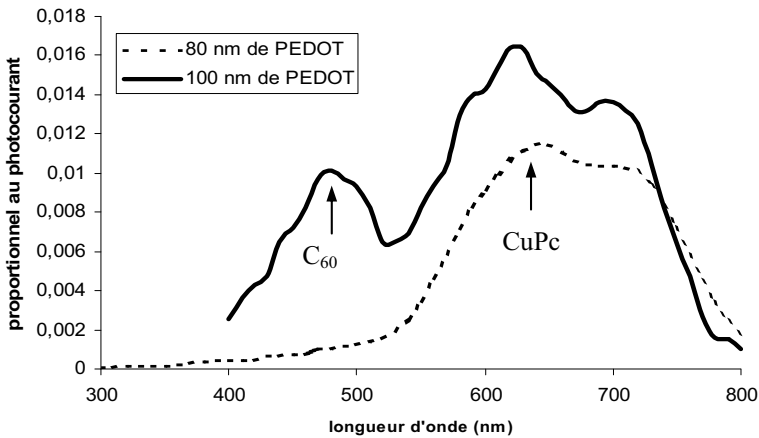


Figure 10.21. Spectre d'IPCE d'une cellule photovoltaïque ITO/PEDOT/CuPC/C₆₀/Al pour deux épaisseurs (80 et 100 nm) de la couche de PEDOT.

Pour le cas d'une cellule bi-couche CuPc/C₆₀, la figure 10.21 montre la forme du spectre d'IPCE avec les deux contributions du C₆₀ et du CuPc ; on voit en fait que celles-ci dépendent de l'épaisseur de la couche de PEDOT qui planarise notamment l'anode en ITO. La variation de la contribution des deux pics est ainsi attribuée à la variation de l'épaisseur du PEDOT qui a pour effet de modifier localement dans la cellule l'intensité du champ électrique associé au rayonnement, et dont l'effet est de générer les excitons à une position plus ou moins proche de l'interface de dissociation CuPc/C₆₀.

On peut ainsi par exemple vérifier expérimentalement les prédictions théoriques obtenues à partir de la modélisation de la répartition du champ optique dans une cellule solaire organique [mon 08].

3.5.2. Les éléments du banc de mesure

Le spectre d'IPCE d'une cellule est la réponse spectrale (sous la forme du courant I_{CC}) de la cellule à une excitation lumineuse : le spectre solaire caractérisé ici par son flux énergétique $\Phi_e(\lambda)$. On dénomme souvent cette caractérisation sous le terme de spectre d'action de la cellule.

La figure 10.22 représente le schéma du banc de mesure dans lequel une photodiode de référence est montée en parallèle avec la cellule photovoltaïque à tester : cela peut être réalisé à l'aide d'une lame semi-réfléchissante comme dans le cas de cette figure ; cependant, de façon moins coûteuse et plus courante, on effectue deux acquisitions successives de signal en plaçant en regard du hacheur, dans un premier temps la photodiode (acquisition de $\Phi_e(\lambda)$), puis dans un deuxième temps la cellule solaire (acquisition de $I_{CC}(\lambda)$). L'inconvénient de ce mode de fonctionnement vient du fait que l'intensité du faisceau lumineux incident et le spectre d'émission de la lampe peuvent varier sensiblement au cours du temps en fonction de l'usure de la lampe ; aussi, préalablement à chaque acquisition de $I_{CC}(\lambda)$ il est indispensable de relever un spectre « frais » $\Phi_e(\lambda)$ pour obtenir un spectre d'IPCE fiable si on fonctionne dans cette configuration « économique ».

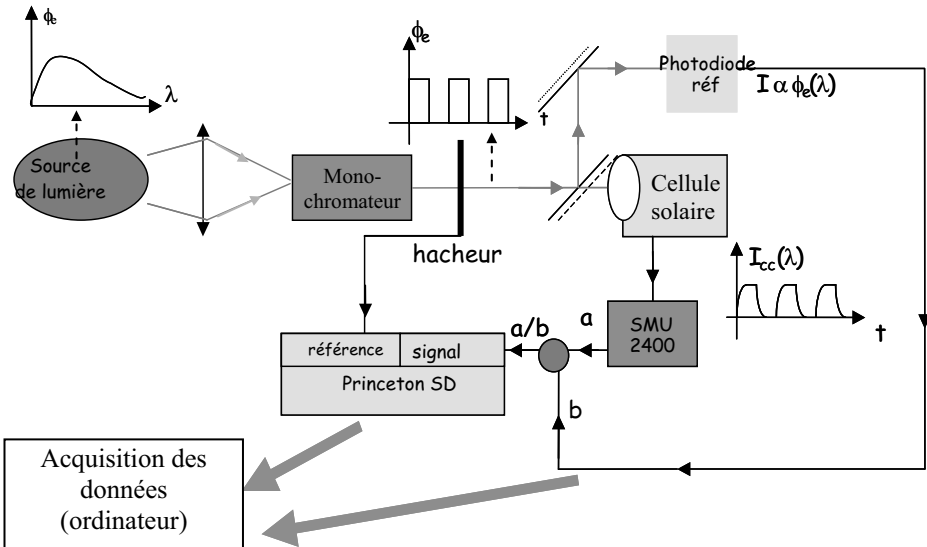


Figure 10.22. Schéma d'un banc destiné à l'acquisition du spectre d'IPCE (Incident Photon-to-Current Efficiency).

3.5.3. Principe de la mesure

De façon pratique, la source d'excitation lumineuse est classiquement une lampe tungstène-halogène de 250 W de puissance : suite au passage dans le monochromateur à double réseau (par exemple SpectraPro 2150i de Acton), on obtient en sortie une source d'excitation lumineuse quasi monochromatique. Étant donné que le spectre d'absorption

des matériaux organiques utilisés est en général très étalé (comme nous l'avons vu au chapitre 6), une précision de 5 nm près est amplement suffisante pour décrire le spectre d'action d'une cellule solaire organique ; il en résulte que les caractéristiques des réseaux et des fentes du monochromateur ne constituent pas un paramètre déterminant du banc. Le transport du faisceau lumineux s'effectue dans tous les cas par fibre optique fixe pour limiter les pertes ; enfin, la cellule de mesure ou la photodiode sont positionnées sur un support fixe afin d'obtenir une bonne reproductibilité des conditions expérimentales.

Par ailleurs, on doit noter que les signaux extraits de la cellule photovoltaïque sont des courants qui peuvent être de faible intensité, et varier de quelques nA pour les courants générés par les régions du spectre où la couche active absorbe peu, à quelques μA pour les courants générés par les régions de forte absorption ; on a ainsi intérêt à utiliser pour la mesure de ce faible courant un amplificateur à détection synchrone (par exemple SR530 de Stanford Research Systems). Pour cela, on module les signaux grâce à l'action d'un hacheur optique positionné sur le faisceau lumineux incident soit avant, soit après le monochromateur (figure 10.22) : ainsi la fréquence du signal incident est déterminée par ce hacheur et revêt une importance de premier ordre au niveau du traitement du signal ; elle doit être suffisamment élevée pour soustraire du signal la partie la plus importante du bruit basse fréquence (bruit en « $1/f$ »), et suffisamment faible pour permettre une bonne évacuation des charges photogénérées dans la cellule solaire ; une fréquence de $\nu = 80$ Hz est bien adaptée pour ce dernier rôle et pour isoler le signal du bruit du réseau ($\nu = 50$ Hz), mais elle ne permet pas toutefois de bien éliminer le bruit en $1/f$ des appareils de mesure électronique ; la détection synchrone (avec le système amplificateur « *Lock-in* ») permet alors en fait d'extraire le signal utile de ce bruit parasite suite notamment à une action de filtrage.

3.5.4. Effet de la valeur du flux énergétique sur le spectre d'IPCE

En général, les spectres d'IPCE sont fournis sans l'indication du flux énergétique sous lequel ils ont été acquis ; en fait, comme nous allons le voir, la valeur de ce flux énergétique est un paramètre sensible [par 09].

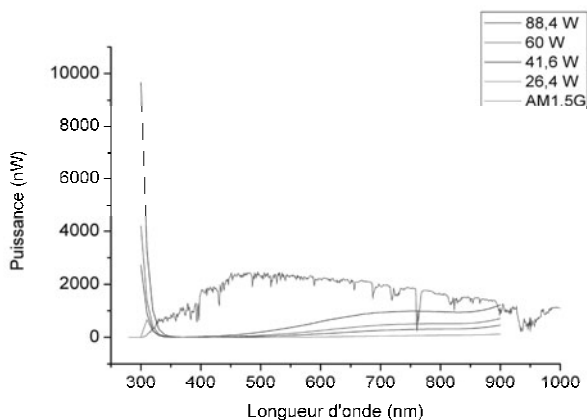


Figure 10.23. Spectres des flux énergétiques produits par le rayonnement AM1,5 et par une lampe source à différentes puissances.

Pour réaliser les spectres d'IPCE sous différents flux énergétiques, la puissance électrique du générateur de la lampe-source du monochromateur doit être réglée sur différentes valeurs : la figure 10.23 représente les spectres entre 300 et 800 nm des flux énergétiques (mesurés par pas de 10 nm avec une photodiode : par exemple photodiode Centronic OSD15-5T) reçus par la cellule sous un éclairage AM1.5 et sous différents flux produits par la lampe-source du monochromateur. On constate ainsi rapidement que dans le domaine des courtes longueurs d'onde, et notamment dans le domaine spectral d'absorption du C60, les flux énergétiques reçus par les cellules solaires lors des mesures d'IPCE sont bien différents des flux énergétiques réellement reçus sous exposition solaire.

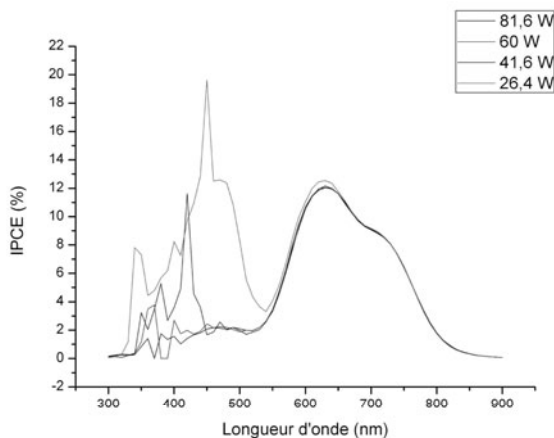


Figure 10.24. Spectres d'IPCE classiques d'une cellule CuPc/C₆₀ sous différents flux énergétiques.

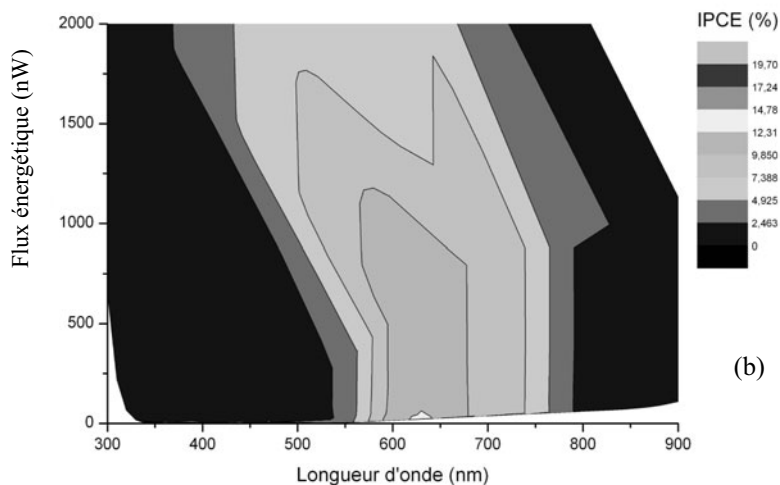


Figure 10.25. Représentation par lignes de niveaux des spectres d'IPCE donnés à la figure 10.24.

Afin de représenter l'évolution de l'IPCE en fonction de la longueur d'onde et du flux énergétique reçu par la cellule, outre la représentation classique $EQE = f(\lambda)$ (figure 10.24), une représentation de type lignes de niveau devient nécessaire. C'est ce qui est proposé à la figure 10.25 pour le cas d'une cellule solaire organique du type :

ITO(150 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/CuPc(25 nm)/C60(40 nm)/BCP(2,5 nm)/Al.

On voit ainsi que ces spectres d'IPCE sont très sensibles à la valeur du flux énergétique incident : ce résultat n'est pas surprenant physiquement, car il est par exemple tout à fait logique que le taux des dissociations excitoniques finalement obtenues soit conditionné par la densité excitonique générée par le flux incident (avec des courants de diffusion d'excitons conditionnés par les densités d'excitons) ; il en va de même des densités de courants d'électrons et de trous qui dépendent du taux de piégeage/dépiégeage des charges constituant ces densités de courants (taux qui varie avec le flux énergétique puisque d'une part la densité de charge augmente avec le flux énergétique alors que d'autre part les densités de pièges sont elles indépendantes du flux énergétique).

Il en résulte que les spectres d'IPCE doivent être analysés prudemment, puisque l'EQE dépend de la puissance lumineuse.

3.6. Remarque : correction due au facteur de disparité M (mismatch facteur)

De même que le flux énergétique, et donc l'éclairement produit par la lampe spectrale (lampe source du monochromateur) précédente, est différent de celui fourni par le simulateur solaire, l'éclairement E produit par le simulateur solaire est différent de celui issu du spectre AM 1,5 (cf. §6.6.1. de [mol2 09]) : figure 10.26.

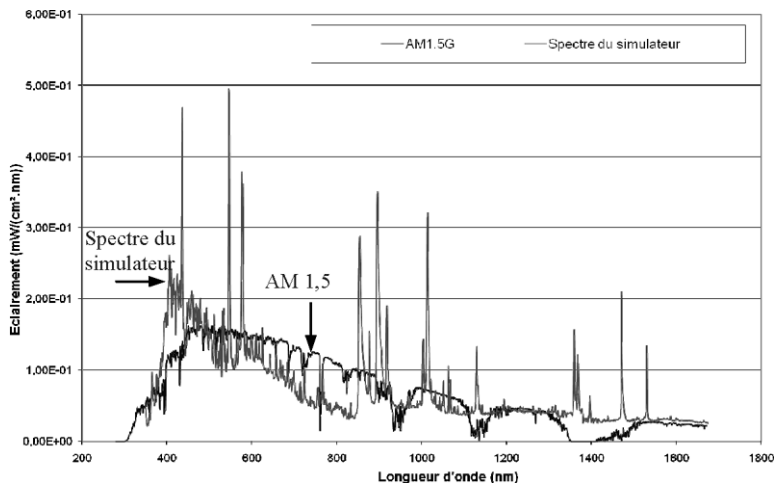


Figure 10.26. Courbes $E = f(\lambda)$ relatives au rayonnement AM 1,5 et à celui du simulateur solaire.

Aussi, dans le domaine des longueurs d'onde où la cellule solaire à tester fonctionne, pour se rapprocher au mieux de l'éclairement produit par le spectre AM 1,5, l'éclairement produit par le simulateur solaire doit être corrigé à l'aide d'un facteur de disparité (qu'il faut donc ajuster) appelé « mismatch factor » et noté M dans la littérature anglo-saxonne (et scientifique).

Dans le cas des cellules organiques, il n'existe pas actuellement de cellule stable pouvant servir de référence pour effectuer cette correction. Aussi, on utilise une cellule inorganique (silicium), qui présente cependant une sensibilité différente de celle des cellules organiques. De façon simple [par 09], le facteur M peut alors être évalué à l'aide du rapport $M = M'/M''$, où :

- M' représente l'écart entre le spectre AM 1,5 G et le spectre du simulateur dans le domaine de fonctionnement de la cellule de référence pondéré par la sensibilité de celle-ci (fournie par le fabricant) ;
- M'' représente l'écart entre le spectre AM 1,5 G et le spectre du simulateur dans le domaine de fonctionnement de la cellule solaire à tester pondéré par la sensibilité de celle-ci (déduite des spectres d'IPCE).

Pour que le spectre du simulateur soit le plus proche possible du spectre AM 1,5 G dans le domaine de fonctionnement de la cellule solaire, il faut que $M'' = 1$.

4. Description schématique et physique des mécanismes de pertes en OPV

4.1. Description schématique

Dans les OLEDs, les étapes physiques du fonctionnement vont de l'échelle macroscopique (injection du courant) à l'échelle microscopique (émission radiative d'une molécule/macromolécule). Au contraire, dans les systèmes photovoltaïques, les processus vont du microscopique (excitation radiative d'une molécule) au macroscopique (génération d'une puissance électrique). Cependant, cela ne veut pas dire que les mécanismes physiques vont simplement en sens inverse. Les lois qui gouvernent l'émission d'une OLED sont différentes de celles qui gouvernent l'absorption de la lumière : dans le premier cas, on a une décroissance des indices optiques des milieux optiques successivement traversés, alors que dans le second cas on a une croissance des indices optiques ce qui a des conséquences considérables sur les rendements (liés aux réflexions optiques). Il en résulte aussi que le modèle de Bradley qui résume au mieux les processus physiques dans les OLEDs doit être largement modifié : il doit être remplacé par une nouvelle description schématique avec des étapes que l'on détaillera dans ce paragraphe.

4.1.1. Les mécanismes successifs de production puis de collection des charges photo-induites

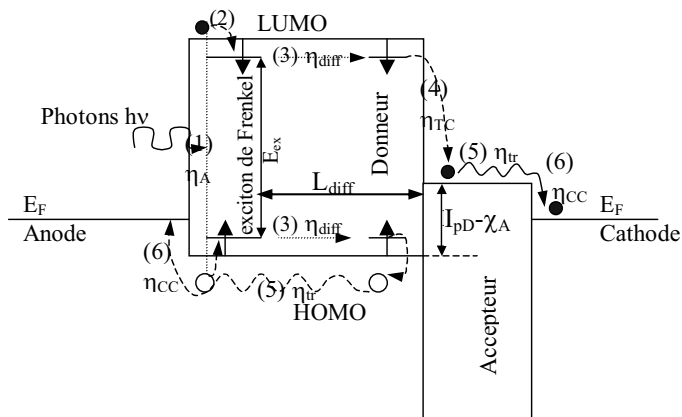


Figure 10.27. Les étapes successives de la conversion photovoltaïque organique.

Les diverses étapes de la conversion photovoltaïque d'un système donneur-accepteur sont résumées sur la figure 10.27, auxquelles correspondent différents rendements η (cf. aussi fig. 0.3 du chapitre d'introduction). Ces étapes successives sont :

(1) absorption photonique (η_A). La lumière incidente génère des paires électron-trou dans le matériau donneur (D) dues aux transitions électroniques entre les bandes π HOMO et π^* LUMO. η_A dépend de la valeur du coefficient d'absorption optique et de l'épaisseur de D ;

(2) génération des excitons. La génération d'une paire électron-trou par photo-excitation résulte d'un état excité mais globalement neutre avec une durée de vie définie : exciton non recombinaison observé dans les matériaux organiques et comme décrit précédemment ; si E_{ex} représente la séparation énergétique entre électron et trou au sein de la quasi-particule exciton, et si E_G représente l'écart énergétique LUMO-HOMO, l'énergie de liaison de l'exciton est donnée par $(E_G - E_{ex})$, dont la valeur est de l'ordre de 0,1 à 0,2 eV dans les organiques ;

(3) diffusion de l'exciton (η_{diff}). Cette quasi-particule diffuse à travers le donneur aussi longtemps que les processus de recombinaison de la paire électron-trou n'entravent pas sa diffusion. Les transferts de Förster (à longue distance) ou de Dexter (entre molécules adjacentes) peuvent s'appliquer entre la molécule excitée et une autre molécule prête à recevoir l'excitation. $\eta_{diff} < 1$ à cause des diverses recombinaisons apparaissant dans l'épaisseur du donneur ;

(4) séparation des charges (dissociation de l'exciton, η_{TC}). Si la durée de vie de l'excitation est suffisante pour que l'exciton rencontre un champ interne, il se produit une séparation du trou et de l'électron. Le champ interne peut être créé à l'interface donneur-accepteur, tant que le niveau de la LUMO de l'accepteur est plus bas que l'état excitonique localisé sous la bande de conduction du donneur. Plus précisément (cf. aussi la figure 10.31), la condition à remplir est la suivante : $E_{ex} > (I_{pD} - \chi_A)$, où E_{ex} est la séparation énergétique électron-trou dans un exciton (inférieure au gap E_G et telle que $E_G - E_{ex}$ représente l'énergie de liaison de l'exciton), I_{pD} est l'énergie d'ionisation du donneur et χ_A est l'affinité électronique de l'accepteur ($|I_{pD} - \chi_A|$ est la séparation énergétique électron-trou juste après le transfert de charge à l'interface D-A). Dans ces conditions $\eta_{TC} \approx 1$;

(5) transport des charges vers les électrodes (η_{tr}). Ce transport s'opère par le mécanisme classique de sauts dans les matériaux organiques (sauts polaroniques notamment). Les pièges peuvent évidemment réduire la mobilité des charges. Avec l'hypothèse que les porteurs ne sont pas infiniment piégés (comme par exemple dans les défauts de réseau tels des dislocations), nous pouvons considérer que $\eta_{tr} \approx 1$ (mais ce n'est pas facilement le cas !) ;

(6) collecte des charges aux électrodes respectives (η_{CC}). Pour qu'une collecte efficace s'opère, il faut que $(E_F)_{cathode} < (E_{LUMO})_{acceptor}$ et $(E_F)_{anode} > (E_{HOMO})_{donor}$. Dans ce cas, et lorsque les pièges d'interface sont remplis : $\eta_{CC} \approx 1$.

Il est à noter que l'accepteur peut également contribuer à la création d'excitons si son domaine d'absorption photonique lui permet une excitation de ses molécules (et si le rayonnement pénètre suffisamment le composant pour atteindre la couche de l'accepteur en structure bi-couche). Le processus de conversion y reste identique à celui décrit ci-dessus. Globalement, on a $\eta_{résultant} = \eta_A \eta_{diff} \eta_{TC} \eta_{tr} \eta_{cc}$.

4.1.2. Schéma général

Après la description précédente des différents mécanismes impliqués dans la photogénération de charges, un schéma général peut être proposé pour décrire les étapes successives impliquées en OPV, comme montré à la figure 10.28. Sur cette figure, l'échantillon est représenté sur sa partie gauche en fonction de son épaisseur, alors que sur la partie droite c'est en fonction de l'énergie (schéma de bande en énergie).

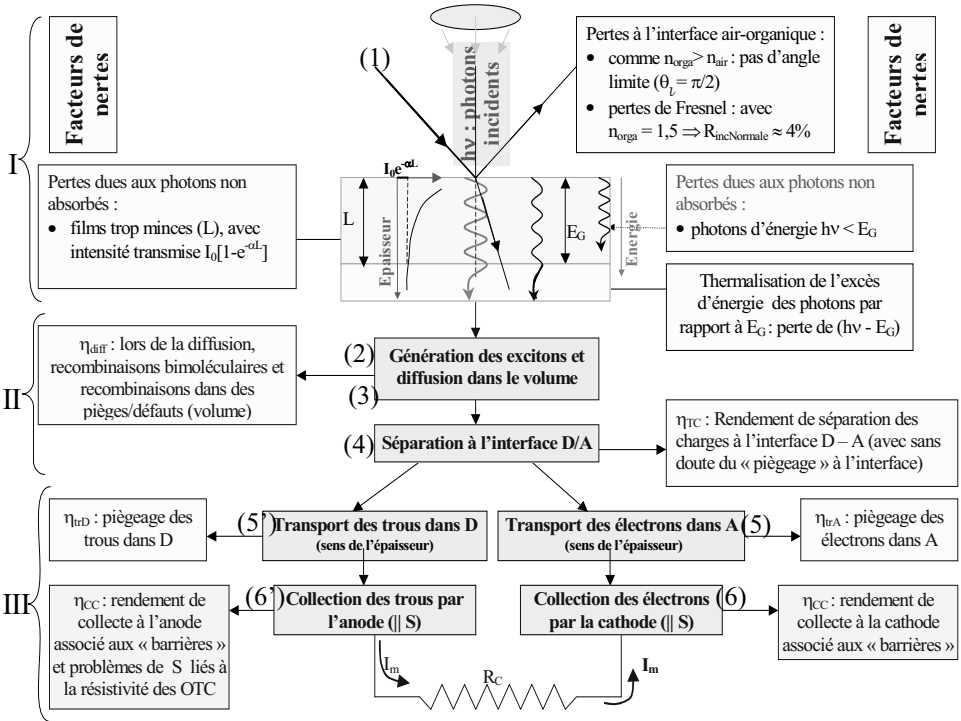


Figure 10.28. Les étapes de la conversion photovoltaïque pour une cellule organique.

4.2 Étude des facteurs de pertes en relation avec les différentes étapes de la conversion photovoltaïque

Comme on peut voir sur la figure 10.28, trois étapes principales ont lieu durant la conversion photovoltaïque ; ce sont les processus optiques, les processus à l'échelle nanométriques et finalement les processus qui influencent directement les caractéristiques électriques I(V). Avant de présenter l'origine des causes des pertes correspondantes, il est important de noter qu'en électronique et optoélectronique organiques (composants fabriqués à partir de films ou de couches), bien que la technologie (prise dans son ensemble) soit réalisée à l'échelle macroscopique (puisque'on ne manipule pas de molécules isolées comme en électronique moléculaire), les échelles moléculaires (niveaux d'énergie associés à une molécule/macromolécule), nanométriques (ordre de grandeur des longueurs de diffusion des excitons) et

microscopiques (nature cristalline ou amorphe des structures qui conditionne par exemple le phénomène de diffusion optique) ne doivent pas être ignorées car différents processus physiques internes fonctionnent à ces différents niveaux.

4.2.1. Pertes optiques

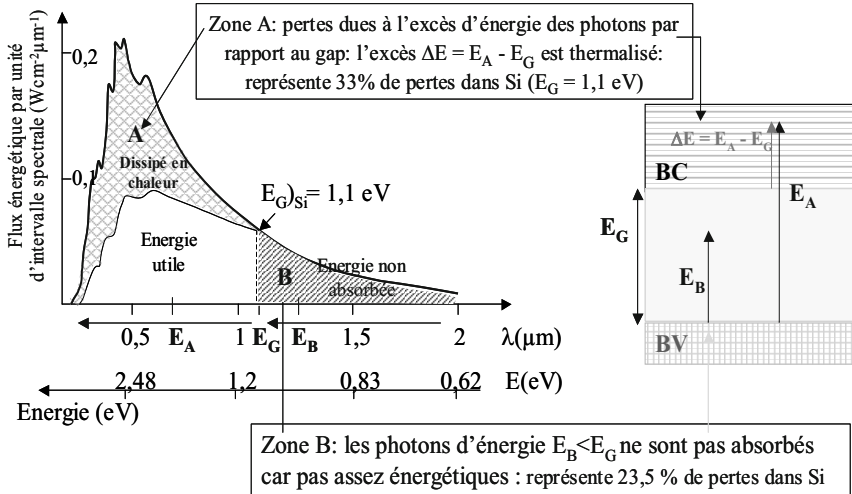


Figure 10.29. Spectre solaire et pertes optiques en relation avec la structure de bande des organiques.

Différents types de pertes peuvent avoir lieu :

- (i) *Pertes à l'interface air-matériau organique.* Comme le second milieu (le matériau organique) a un indice de réfraction plus élevé que le premier (l'air où se propage la radiation incidente), il n'y a pas d'angle limite et les pertes de type Fresnel ne peuvent être que très faibles. Comme l'indice de réfraction des matériaux organiques ($n_{\text{organique}}$) est de l'ordre de 1.5, le coefficient de réflexion est relativement faible ($R \approx 4\%$).
- (ii) *Pertes dues à la diffusion de la radiation incidente si le matériau est cristallin.* En fait, comme les organiques sont généralement amorphes, cet effet peut en général être négligé.
- (iii) *Pertes dues à des photons non absorbés.* Deux phénomènes peuvent être mis en cause (figure 10.29) :

- pertes dues à l'accord imparfait entre le spectre solaire et la structure de bande du matériau organique. Un excès d'énergie, c'est-à-dire la différence d'énergie entre l'énergie (E_A) du photon incident et le gap d'énergie (E_G) donnée par $\Delta E = E_A - E_G$, est perdu suite à la thermalisation (vers le bas de la bande de conduction) des porteurs chauds (et associés avec la zone A sur la figure 10.29). Inversement, des photons avec une énergie trop faible ($E_{\text{photon}} < E_G$) ne peuvent pas être absorbés et correspondent à la zone B de la figure 10.29. Ainsi, le gap E_G doit être parfaitement ajusté. Par exemple, l'utilisation de matériaux avec $E_G = 1,2$ eV plutôt que $E_G = 2,1$ eV permet de récupérer 80% du flux de photons et non 30% comme dans le second cas (comme montré sur la figure 10.30) ;

- pertes dues à une épaisseur inappropriée du matériau. Si l'échantillon est trop mince, alors une partie du rayonnement traverse l'échantillon sans être absorbé, et par conséquent, sans contribuer à la génération des charges. Inversement, si l'échantillon est trop épais, d'une part une résistance série excessive apparaît, et d'autre part la zone de génération des excitons se trouve trop éloignée de l'interface de dissociation pour une structure bi-couche.

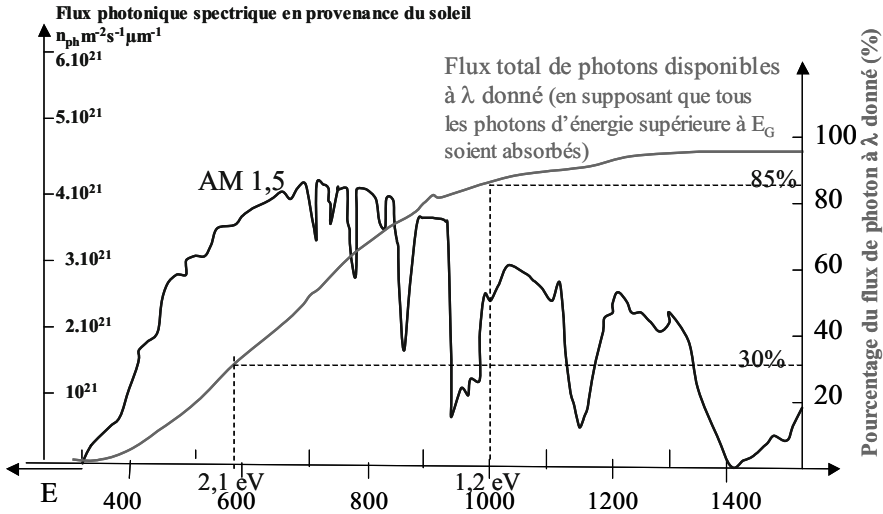


Figure 10.30. Comparaison du spectre solaire avec le profil d'absorption de quelques matériaux organiques (C60 et ZnPc), et profil du pourcentage de photons absorbés à une longueur d'onde λ donnée.

Il est ainsi possible d'affirmer que deux compromis doivent être respectés. Tout d'abord, le matériau organique doit être suffisamment épais pour absorber le rayonnement, et suffisamment mince pour assurer une résistance série acceptable (et pour permettre la dissociation de l'exciton au voisinage de l'interface D-A en structure bi-couche). Ensuite, la largeur du gap doit être suffisamment faible pour absorber un nombre maximum de photons, et suffisamment grande pour limiter le vieillissement du matériau induit par la thermalisation des électrons chauds (dont le nombre diminue avec des gaps élevés).

Ces conditions peuvent être obtenues au mieux en suivant les deux optimisations suivantes. Premièrement, il faut utiliser des matériaux présentant un coefficient d'absorption α élevé, ce qui est le cas des milieux organiques et des polymères organiques (où $\alpha \approx 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$). Cela signifie que l'absorption est grande même dans le cas où les films sont minces : par exemple pour des films d'épaisseur $L = 100 \text{ nm}$, $I_{(L)} \approx I_0/10$ et seulement 10 % de la lumière incidente n'est pas absorbée. Deuxièmement, si on effectue un empilement des différents matériaux, il doit être effectué en respectant un ordre donné : les largeurs de gaps doivent aller en diminuant lorsque le rayonnement s'enfonce dans la structure, afin que chaque matériau puisse convertir le rayonnement en photo-électrons correspondant à sa largeur de gap. Ainsi le rayonnement bleu doit être absorbé près de la surface d'entrée dans un matériau à large gap, alors que le

rayonnement rouge est absorbé à plus grande profondeur dans des matériaux à gap plus étroit (matériaux qui, s'ils étaient positionnés en premier, absorberaient tous les rayonnements, mais avec beaucoup de pertes).

De plus, et comme nous le verrons, des effets d'interférences peuvent apparaître dans le volume d'une cellule photovoltaïque ; pour optimiser le rendement, elles doivent générer un maximum de champ électrique (associé à la lumière incidente) au voisinage des régions où la dissociation excitonique peut se produire.

4.2.2. Mécanismes et pertes à l'échelle manométrique

4.2.2.1. Transfert de l'excitation entre une molécule excitée et une molécule voisine identique dans une structure amorphe

Ce mécanisme est associé à la diffusion excitonique qui a lieu successivement entre une molécule excitée (qui joue le rôle de donneur) et une molécule voisine (qui joue le rôle d'accepteur). Quand les molécules adjacentes sont identiques, les interactions d'échange direct entre molécules adjacentes produisent un transfert de Dexter à courte portée (de l'ordre de 0,3 à 2 nm). Pour leur part, les interactions électrostatiques (interactions coulombiennes correspondant de façon prépondérante aux interactions dipôle-dipôle entre donneur et accepteur) conduisent au transfert à longue distance dit de type Förster (de l'ordre de 3 à 10 nm) : cf. chapitre 6, §7, où on a montré que l'on a par exemple entre singulets le transfert suivant de l'excitation (notée*) : ${}^1D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^1A^*$.

Les processus de transfert ainsi décrits peuvent être limités par des phénomènes tels que les recombinaisons bimoléculaires qui réduisent l'importance de la diffusion excitonique (cf. §4.3). De plus, quand les molécules se trouvent à l'intérieur d'agrégats, des niveaux d'énergie spécifiques associés aux positions de Gauss apparaissent (cf. chapitre 6). Il en résulte qu'en fonction du type d'agrégat considéré, la diffusion excitonique peut être renforcée ou pratiquement bloquée, ainsi qu'on va le rappeler brièvement.

Finalement, de façon générale, on peut considérer que le rendement associé à la diffusion excitonique (noté η_{diff}) est élevé et proche de 100 % si chaque couche a une épaisseur de l'ordre (ou inférieure) de la longueur de diffusion (L_{diff}) : figure 10.27 (avec $L_{\text{diff}} \approx 3$ à 90 nm selon les matériaux : cf. table II de [peu 03]). Cependant, si l'épaisseur de l'échantillon est réduite afin de vérifier cette dernière condition, l'absorption et donc l'effet photovoltaïque risquent d'être significativement diminués.

4.2.2.2. Transfert de l'excitation entre une molécule excitée et une molécule voisine de même type et appartenant toutes deux à une structure en agrégats

Deux types de structure ont été étudiés, l'une associée à des agrégats de type J où les dipôles résultant des molécules sont alignés sur une même ligne (orientation tête à queue), et l'autre basée sur des agrégats de type H où les moments dipolaires sont essentiellement parallèles entre eux. On a alors montré (chapitre 6, §6.3) :

- pour les agrégats J, comme les transitions vers le niveau fondamental sont permises, les charges des excitons peuvent facilement se recombinaisonner, et la luminescence est favorisée (figure 6.22). Les excitons diffusant ainsi seulement sur une courte distance, ils ont peu de chance de rencontrer une interface donneur-accepteur qui permettrait la dissociation de l'exciton. Il en résulte que pour de telles structures, l'effet photovoltaïque est pénalisé ;

• pour les agrégats H, la fluorescence du système est très faible, ce qui pénalise sa luminescence (figure 6.21). Le retour de l'état excité vers l'état fondamental est peu probable et l'excitation (exciton) peut diffuser sur des distances relativement longues (≈ 100 nm) : une interface D-A a ainsi de fortes chances d'être atteinte, ce qui est très favorable à la génération de l'effet photovoltaïque.

4.2.2.2. Transfert de l'excitation entre une molécule donneur et une molécule accepteur de types différents et positionnées à une interface

Dans les cellules photovoltaïques organiques monocouches, le champ interne dans la jonction est évalué à environ 10^6 V cm⁻¹, et le taux de dissociation des excitons est faible, à environ $\eta_D < 10\%$, comme indiqué précédemment. Afin de renforcer le mécanisme de dissociation, des structures plus efficaces, bicouches D-A puis de type hétérojonctions de volume de type donneur-accepteur (D:A) ont été élaborées avec les matériaux organiques comme nous l'avons vu au §2. Comme montré à la figure 10.31 représentant une structure de bandes, le matériau donneur a un faible potentiel d'ionisation (I_{PD} mesuré à partir du niveau le plus haut de l'orbitale moléculaire occupée : HOMO), et le matériau accepteur a une forte affinité électronique (χ_A) repérée à partir du plus bas niveau vide de l'orbitale moléculaire inoccupée (niveau LUMO) : cf. figure 7.57. Si E_{ex} représente au sein de l'exciton de Frenkel l'énergie de la séparation électron-trou, l'énergie de liaison de l'exciton dans le matériau donneur D est $[E_{GD} - E_{ex}]$ (typiquement entre 0,1 - 0,2 eV, avec E_{GD} qui représente le gap du donneur) : cf. aussi la figure 6.16 représentant le cas de l'exciton de Wannier. Après la dissociation de l'exciton fortement lié, qui génère un électron dans le matériau accepteur et un polaron positif dans le polymère donneur, ce nouvel état présente une séparation d'énergie donnée par $(I_{PD} - \chi_A)$. Si $E_{ex} > (I_{PD} - \chi_A)$, les réactions de transfert de charge $D^* + A \rightarrow D^+ + A^-$ et $D + A^* \rightarrow D^+ + A^-$ peuvent se produire (figure 10.31-a). Inversement, si $E_{ex} < (I_{PD} - \chi_A)$, de telles réactions à transfert de charge sont énergétiquement défavorables (figure 10.31-b).

Comme la dissociation se produit en environ moins d'une centaine de femto-secondes, c'est un mécanisme (procédé) qui est plus rapide que tout autre processus qui pourrait être en compétition, et le rendement en transfert de charge est efficace : $\eta_{CT} \approx 100\%$.

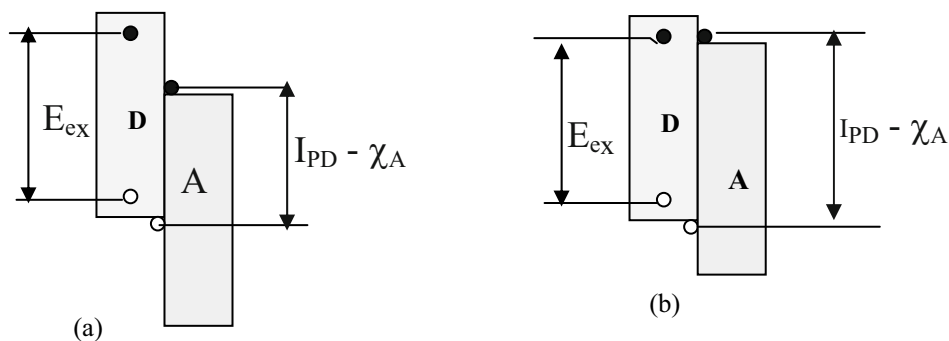


Figure 10.31. Condition pour le transfert de charge : (a) permis et (b) interdit.

4.3. Pertes dues aux mécanismes électriques

Quand les trous et les électrons sont générés dans les matériaux donneur et accepteur, ils doivent ensuite être transportés à travers tout le volume des matériaux organiques en direction des électrodes (anode et cathode respectivement). Pendant le transfert à travers le volume du matériau, des piègeages ou des recombinaisons des porteurs peuvent se produire :

- concernant le piègeage, si les porteurs sont piégés durant un temps limité (dans des pièges peu profonds par exemple), la mobilité est affectée. Cependant, les porteurs peuvent finalement être collectés aux électrodes sans pertes et $\eta_{tr} \approx 100\%$. Inversement, si les porteurs sont piégés pendant un temps infini (en réagissant avec des impuretés telles que l'oxygène dans le volume du matériau, où en restant bloqués dans une dislocation), ils sont perdus aussi bien pour le courant électrique que pour la tension externe. Les effets des pertes résultantes dépendent de la nature des pièges, et le mécanisme peut apparaître soit comme un régime transitoire dû par exemple à la saturation de pièges profonds (avec des taux d'émission négligeables), soit comme un régime non transitoire dû par exemple à des pièges générés (de façon continue/stationnaire) par la diffusion de l'oxygène à partir de l'environnement extérieur où une génération stationnaire de pièges peut avoir lieu ;

- concernant les recombinaisons, une étude complète a été menée dans les cellules solaires organiques [piv 07]. Le problème des recombinaisons a déjà été introduit au §5.4 du chapitre 5 et, pour faire simple, on peut dire que pour que les charges soient efficacement transportées aux électrodes, les recombinaisons bimoléculaires doivent être évitées, ce qui est obtenu lorsque le temps de transit des porteurs est plus court que la durée de vie de ces porteurs. Ainsi, dans les milieux π -conjugués où la mobilité des porteurs est assez faible, pour que la densité de courant collecté aux électrodes soit suffisante, il faut que la densité des porteurs soit élevée ; cependant, pour de fortes concentrations de porteurs, les recombinaisons bimoléculaires (qui s'expriment précisément en fonction de la concentration des porteurs : cf. §5 du chapitre 5) risquent de devenir importantes et de limiter la durée de vie des porteurs avec une réduction du rendement des cellules solaires. Aussi, les mobilités, mais aussi les coefficients de recombinaisons bimoléculaires ont été étudiés en détail dans les matériaux constituant la couche active en OPV. À partir de techniques de mesure de mobilité (TOF, CELIV : cf. le chapitre 8), le groupe de S. Sariciftci a pu déterminer le coefficient de recombinaison bimoléculaire β et le comparer au coefficient de Langevin β_L calculé au chapitre 5, §5.4

$\left(\beta_L = q \frac{\mu_n + \mu_p}{\epsilon_0 \epsilon_r} \right)$, représentatif des probabilités de recombinaison électron-trou de

type Langevin (recombinaisons des paires électron-trou en interaction électrostatique, c'est-à-dire provenant d'un même exciton : recombinaisons géminées). Il a été ainsi étudié trois milieux [piv 05] et [piv 07] : polymère seul de type RRPHT (P3HT « Régio-Random »), composite RRPHT:PCBM (P3HT Régio-Régulier et PCBM), MDMO-PPV:PCBM. Les résultats ont montré une forte présence de recombinaisons bimoléculaires de type Langevin dans le RRP3HT et dans le composite MDMO-PPV:PCBM. Au contraire, dans le composite RRP3HT:PCBM, notamment recuit, les mobilités des porteurs les plus rapides sont grandement améliorées [piv 07], et les recombinaisons bimoléculaires sont très fortement réduites (comparées à celles de type

Langevin dans le composite MDMO-PPV :PCBM) : $\beta/\beta_L \approx 10^{-4}$. La réduction des recombinaisons bimoléculaires est aussi attribuée à la bonne nano-morphologie du film, où un « bon » réseau interpénétré est formé avec deux chemins de transport indépendants, l'un pour les électrons et l'autre pour les trous [piv 05] : cf. aussi le §6.3 du chapitre 8.

De plus, aux interfaces organiques-inorganiques comme celles des électrodes, une variété de différents pièges peut aussi exister et ils peuvent être associés au piégeage du niveau de Fermi. Un rendement de collecte des charges $\eta_{CC} \approx 100\%$ peut être obtenu quand la densité des pièges d'interface est négligeable. Pour cela, on doit notamment utiliser des procédés de dépôts en douceur (ce qui peut exclure l'usage des très hautes températures par exemple), qui ne produisent qu'un nombre négligeable de liaisons pendantes dans les milieux organiques, ainsi que des matériaux d'électrode denses qui ne permettent pas la diffusion d'impuretés à partir de l'extérieur.

5. Modélisations électriques ; ordre de grandeur des paramètres requis [mol 06]

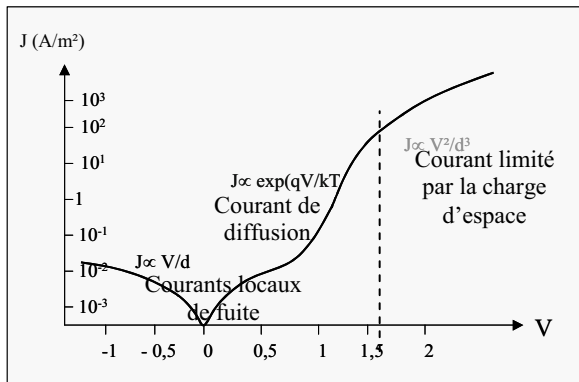


Figure 10.32. Caractéristique $I(V)$ dans l'obscurité avec les différents domaines.

Les caractéristiques $I(V)$ relevées à l'abri de la lumière sont le résultat de la superposition des mécanismes de transport dans le volume avec les propriétés électriques des interfaces organiques-électrodes. Généralement, dans le régime des faibles courants et des faibles tensions, les caractéristiques électriques dépendent essentiellement du régime électrique imposé par les interfaces, alors que dans le régime des forts courants et des fortes tensions ce sont plutôt les mécanismes de transport dans le volume qui conditionnent la forme des caractéristiques (figure 10.32). Dans ce dernier cas, la densité de courant varie en V^2/d^3 en accord avec la loi de Mott et Gurney associée à la loi SCLC (« *Space Charge Limited Current* » : cf. chapitre 5). Comme nous l'avons vu (chapitre 5), cette loi peut être modifiée pour tenir compte de la variation de la mobilité associée à une distribution en profondeur des pièges (et conduisant à une loi variant en $V^{m+1}/d^{(2m+1)}$), où m est un paramètre caractéristique de la loi de distribution des pièges).

Sous irradiation (par le soleil en général), et comme dans le cas des cellules inorganiques, il y a 3 points remarquables à relever sur la caractéristique électrique d'une cellule organique, qui sont le courant de court-circuit I_{CC} , la tension de bande plate $V_{BP} \equiv V_{FB}$ (où FB correspond à « *Flat Band* »), et la tension de circuit ouvert V_{CO} .

5.1. Origine des courants et de la tension en circuit ouvert : V_{CO} (cf. aussi §8.1)

5.1.1. Cellule photovoltaïque organique avec une bi-couche donneur-accepteur

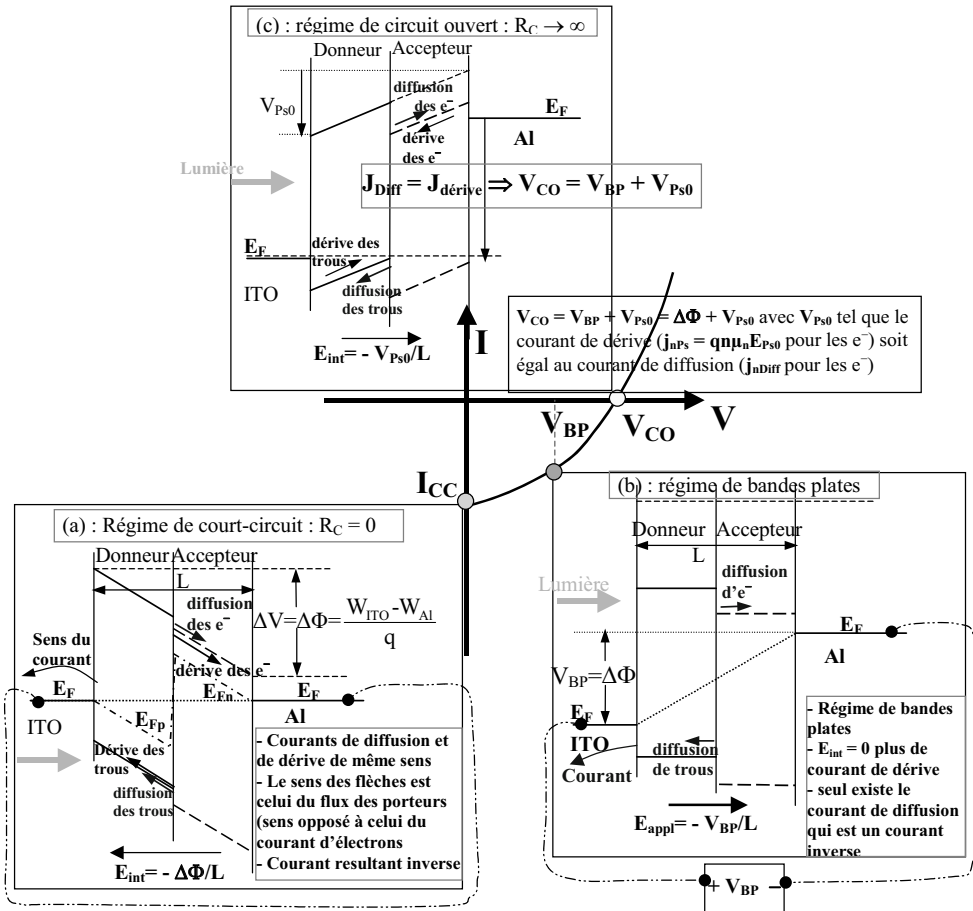


Figure 10.33. Origine des valeurs du courant I_{CC} et des tensions V_{BP} et V_{CO} dans une structure bi-couche (a) structure en court-circuit, (b) régime de bandes plates, et (c) structure en circuit ouvert (le sens de flèches est celui des flux [sens opposé aux courants d'électrons]).

5.1.1.1 Structure en court-circuit [bar 03]

En court-circuit (résistance de charge R_C nulle : figure 10.33-a), le gradient de potentiel qui apparaît suite à l'alignement des niveaux de Fermi, génère un champ interne dirigé de la cathode vers l'anode compte tenu du basculement des bandes pour assurer l'équilibre du niveau de Fermi (régime de court-circuit) ; ce champ propulse ainsi vers la cathode les électrons générés à l'interface des 2 milieux organiques, alors que les trous sont envoyés vers l'anode. En présence d'un éclaircissement, dans la structure organique le niveau de Fermi devient les pseudo-niveaux de Fermi, et la génération de photoporteurs à l'interface produit dans la structure un gradient de concentration de porteurs ; il en résulte un courant de diffusion qui se superpose alors au courant de dérivation

dû au champ interne (figure 10.33-a) ; le courant résultant est alors un courant inverse (puisqu'il va en fait de la cathode vers l'anode).

Compte tenu de la structure de bande, le champ électrique interne E_{int} est tel que

$$E_{\text{int}} = -\text{grad}V = -\frac{\Delta V}{\Delta x}, \text{ et le courant de dérive (des électrons par exemple) vérifie}$$

$j_n = qn\mu_n E_{\text{int}}$. Avec $\Delta\Phi = (W_{\text{ITO}} - W_{\text{Al}})/q$, où W_{ITO} et W_{Al} sont les travaux de sortie de l'anode et de la cathode respectivement, on a :

$$\Delta V = \Delta\Phi - (E_{\text{LUMO}}^{\text{Donneur}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{Accepteur}}) \approx \Delta\Phi.$$

En posant $\Delta x = L$ (largeur de la zone active donneur-accepteur) : $E_{\text{int}} \approx -\Delta\Phi/L$.

À l'interface D-A, compte tenu de la séparation des charges et de leur densité importante sous éclairage (qui rompt l'équilibre thermodynamique), trous dans le donneur et électrons dans l'accepteur génèrent les quasi-niveaux de Fermi qui doivent converger vers le niveau unique E_F au niveau des électrodes en court-circuit (figure 10.33-a).

Si une tension inverse est ensuite appliquée (positive sur la cathode, ou inversement négative sur l'anode), ce courant inverse se poursuit (3^e quadrant).

5.1.1.2. Régime de bandes plates

En appliquant maintenant une tension $V_{\text{BP}} = \Delta\Phi = \frac{W_{\text{ITO}} - W_{\text{Al}}}{q}$ positive côté anode,

on fait basculer les bandes jusqu'à les rendre horizontales (figure 10.33-b) ; le gradient de potentiel à l'intérieur de chaque couche devient alors nul, tout comme le champ résultant dans chaque couche : le courant de dérive y devient nul aussi, alors que seul subsiste le courant de diffusion qui apparaît à partir de l'interface de séparation des charges entre les deux couches. Le sens du courant va de la cathode vers l'anode (courant inverse) alors que le potentiel V_{BP} appliqué est positif : quatrième quadrant.

5.1.1.3. Régime en circuit ouvert : tension de circuit ouvert V_{CO}

À la suite du régime de bande plate, si on continue d'augmenter le potentiel positif côté anode (d'une quantité positive supplémentaire V_{Ps} par rapport à V_{BP} : figure 10.33-c), le potentiel résultant V_s peut être mis sous la forme $V_s = V_{\text{BP}} + V_{\text{Ps}}$.

Entre les deux extrémités des deux couches, la variation de potentiel est alors égale à V_{Ps} , et le champ électrique interne (maintenant dirigé de l'anode vers la cathode) y est

non nul puisqu'il vaut alors : $E_{\text{int}} = E_{\text{Ps}} = -\text{grad}V = -\frac{V_{\text{Ps}}}{\Delta x}$: outre le courant de diffusion, il

existe alors une densité de courant de dérive de la forme (pour le courant d'électrons) : $j_{n\text{Ps}} = q n \mu_n E_{\text{Ps}}$. Ce courant de dérive est dirigé à l'intérieur du matériau de l'anode vers la cathode alors que le courant de diffusion va de la cathode vers l'anode et reste en valeur absolue supérieur à $j_{n\text{Ps}}$ (pour les électrons, et c'est pareil pour les trous) tant que les tensions appliquées restent faibles.

Si on continue à augmenter V_{Ps} , et donc la tension résultante V_s , le courant de dérive j_{Ps} continue à augmenter, jusqu'à égaliser (pour $V_{\text{Ps}} = V_{\text{Ps0}}$) en valeur absolue le courant de diffusion ; cette condition est obtenue pour une tension résultante $V_s = V_{\text{BP}} + V_{\text{Ps0}} = V_{\text{CO}}$ qui est la tension de circuit ouvert puisque le courant résultant est alors nul (point

d'intersection de la caractéristique $I(V)$ avec l'axe des tensions : résistance de charge infinie) ; le champ interne est alors de la forme $E_{\text{int}} = -V_{\text{Pso}}/\Delta x$.

En définitive, on peut donc résumer en disant que la tension de circuit ouvert V_{CO} est la somme de la tension de bande plate (qui correspond à la différence des travaux de sortie anode-cathode : $V_{\text{BP}} = \Delta\Phi$) et de la tension supplémentaire qu'il faut appliquer aux bornes du composant pour générer un courant de dérive qui compense exactement le courant de diffusion généré par le rayonnement.

Pour des tensions positives appliquées encore plus élevées, le courant de dérive l'emporte sur le courant de diffusion et le courant résultant est alors un courant direct dirigé de l'anode vers la cathode (1^{er} quadrant de la figure 10.33).

5.1.1.4. Complément : expression de la tension en fonction de l'éclairement

Une étude expérimentale des caractéristiques $I(V)$ sous éclairement de la structure bicouche ITO/PFB/F8BT/cathode a été menée avec différents métaux de cathode (Au, Cu, Cr, Al, Ca) [gre 02]. Il a alors été observé que V_{co} était en fait, pour les différentes cathodes et excepté le calcium, de la forme : $V_{\text{co}} = 1 \text{ V} + \Delta\Phi$.

Le fait que la cathode en calcium ne suit pas la loi générale, et donne une tension V_{co} plus faible que celle attendue, est attribué au fait que son travail de sortie étant plus petit que l'affinité électronique du matériau accepteur, il s'en suit un transfert de charge à l'interface, qui fait ajuster (« accrocher ») le niveau du travail de sortie de l'électrode (cathode) à celui du niveau LUMO du polymère adjacent.

L'origine de la tension additionnelle de 1 V, qui ne dépend pas des travaux de sortie des cathodes, doit alors être recherchée. Il est expérimentalement observé que la tension de circuit ouvert suit une croissance logarithmique avec l'éclairement, avant que ne se produise une saturation à partir d'un éclairement de 0,7 MW/cm² ; dans le même temps, le courant de court-circuit varie linéairement avec l'éclairement.

Avec un même métal (or) pour l'anode et la cathode, il est obtenu une tension $V_{\text{CO}} = 0,7 \text{ V}$ en circuit ouvert ; comme dans ce cas $\Delta\Phi = 0$, cette structure électronique met en évidence la présence d'une tension supplémentaire à $\Delta\Phi$, tension V_s voisine de 1 V et qui vaut ici 0,7 V expérimentalement.

Cette tension étant aussi indépendante de l'ordre de dépôt du donneur et de l'accepteur, il ne semble pas que ce soit des défauts d'interface qui soient responsables de cette tension.

Seul le courant de court-circuit est modifié ; il est plus faible lorsque c'est le matériau accepteur qui est déposé sur le substrat en quartz (côté éclairement), et ce à cause de la plus forte absorption optique de ce matériau à la longueur d'onde d'étude ($\lambda = 459 \text{ nm}$) : cela réduit le flux lumineux qui atteint l'interface, et par conséquent un nombre plus faible d'excitons est dissocié. Quelle est donc l'origine possible de cette tension additionnelle V_s de circuit ouvert ?

Dans les inorganiques, du fait des liaisons pendantes au niveau des interfaces, un dipôle interfacial doit être introduit pour tenir compte du remplissage de ces niveaux pièges ; il en résulte que le modèle habituel de Schottky pour la répartition des niveaux par rapport au vide n'est plus acceptable (§3.5.3.1 de [mol2 09]).

En revanche, dans les organiques, ces liaisons pendantes n'existent pratiquement pas (les groupements de bout de chaîne sont saturés), si bien que l'on doit avoir un alignement des niveaux du vide du polymère (de l'organique) et du métal à l'interface. On ne peut ainsi pas attribuer à la tension de circuit ouvert une contribution provenant de la formation d'un dipôle à l'interface polymère-métal ou polymère-polymère. En revanche, et comme nous l'avons vu, la tension V_s intervenant dans V_{CO} dépend fortement de l'éclairement incident tout en restant indépendante de la nature de la cathode. Comme en circuit ouvert (mesure de V_{CO} pour $j_{\text{résultant}} = 0$), le courant de dérive est strictement un courant de compensation du courant de diffusion (et que ce courant de diffusion est d'autant plus intense que l'éclairement est grand : plus forte génération d'excitons), le courant de dérive doit lui aussi croître avec l'éclairement.

La modélisation peut être conduite en considérant, par exemple dans un premier temps, la zone de polymère accepteur située entre $x = 0$ (interface donneur-accepteur) et $x = L_C$ (interface avec la cathode).

En négligeant les effets de charge d'espace, et avec $E = V_{se}/L_C$, le courant électronique résultant à travers le composant en circuit ouvert est :

$$j = j_{dérive} + j_{diff} = e n \mu_n (V_{se}/L_C) + e D_n (dn/dx) = 0$$

En supposant le système non dégénéré, ce qui permet d'utiliser la relation d'Einstein $D_n/\mu_n = kT/e$, on a : $e n \mu_n (V_{se}/L_C) + k T \mu_n (dn/dx) = 0$, d'où : $dn/n = -(e/kT) (V_{se}/L_C) dx$.

L'intégration donne : $n(x) = n(0) \exp(-[eV_{se}/kT][x/L_C])$, soit finalement :

$$\ln[n(0)] - \ln[n(L_C)] = eV_{se}/kT.$$

Avec $n(0) \gg n_0$ (concentration de porteurs à l'équilibre thermodynamique), on peut supposer que $n(0) = K E_c^\alpha$, où E_c est l'éclairement incident (et $\alpha = 1/2$ pour des recombinaisons bimoléculaires : cf. Kao p. 244) ; on a alors :

$$eV_{se}/kT = \alpha \ln E_c + \ln K - \ln [n(L_C)].$$

Si on suppose que l'épaisseur de l'échantillon est suffisante pour que $n(L_C)$ soit indépendant de l'éclairement, on obtient une loi logarithmique pour décrire l'évolution de V_{se} en fonction de E_c ; il en résulte aussi que V_{se} est indépendant de l'épaisseur L_C de l'échantillon. On a :

$$V_{se} = (kT/e) \alpha \ln E_c + C = 0,025 (1/2) \ln E_c + C = 0,0013 \times 2,3 \log_{10} E_c + C.$$

(Remarque : si L_C est suffisamment grand, il est raisonnable de penser que le contact est pratiquement en équilibre thermodynamique, et $n(L_C) \approx n_0$. En revanche, pour de forts éclairements, le gradient de concentration sature, et le courant de dérive sature aussi tout comme le champ et donc V_{se}).

En faisant intervenir de la même façon l'effet des trous (zone entre anode et interface en $x = 0$) qui génère un potentiel V_{st} de forme semblable au potentiel V_{se} précédent qui était relatif aux seuls électrons, on a maintenant en tout $V_s = V_{se} + V_{st}$, et :

$$eV_s/kT = 2 \alpha \ln E_c + C'$$

soit :

$$V_s = 0,06 \alpha \ln E_c + C''.$$

Cependant, à cause de la faible mobilité des charges dans les organiques, des charges d'espace significatives peuvent apparaître dans le volume et plus particulièrement au voisinage de l'interface ; cela a pour conséquence une courbure des bandes de potentiel, notamment en circuit ouvert où les charges sont concentrées au voisinage de l'hétérojonction. Cela peut contribuer à la génération d'un champ supplémentaire et donc à une tension qui contribuerait aussi à V_s ; si les densités de charge sont faibles comme le montrent les calculs numériques, cette contribution demeure faible.

5.1.2. Cellule photovoltaïque organique avec une structure interpénétrée [bra 01]

Deux cas spécifiques doivent être traités.

5.1.2.1. Contact non ohmique

Pour un contact non ohmique, comme représenté à la figure 10.34-a, un comportement de type MIM est observé, et alors $V_{CO} = V_{CO1} = \Delta\Phi_{\text{électrodes}}$. Cependant, l'usage d'une cathode en calcium (qui génère un contact ohmique avec $\Phi_S^{\text{cathode}} = 2,9 \text{ V}$) en lieu et place d'une cathode en or (qui génère le contact non ohmique avec $\Phi_S^{\text{anode}} = 5,1 \text{ V}$) ne produit une variation de V_{CO} que d'environ 160 mV. Dans ce cas, un tel écart par rapport à la tension prédite par une structure MIM peut être expliqué par l'accrochage (on dit aussi le blocage) du niveau de Fermi de la cathode à l'orbitale LUMO de l'accepteur.

Remarque

Dans le cas des semi-conducteurs inorganiques, on considère les états superficiels E_S , généralement de type « accepteurs » et donc situés au-dessous du niveau intrinsèque E_I : ces niveaux sont initialement vides et correspondent à des liaisons covalentes de surface insatisfaites [liaisons pendantes] : un électron dans la liaison au lieu de 2 ; si la densité de ces états de surface est très grande, tous ces états ne peuvent être remplis : il reste des niveaux vides au voisinage de E_S si bien que E_F finit par passer par E_S : ces états de surface « bloquent » alors le niveau de Fermi, quel que soit le dopage (§3.5.2 de [mol2 09]).

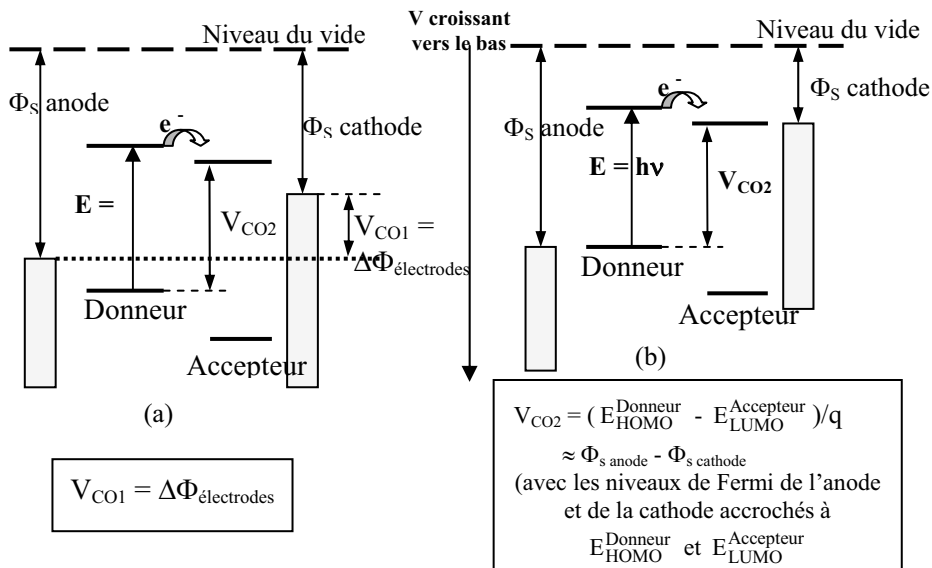


Figure 10.34. Tension de circuit ouvert V_{CO} pour (a) un contact non ohmique et (b) un contact ohmique.

5.1.2.2. Contact ohmique

Pour un contact ohmique où il n'existe pratiquement pas de barrière de potentiel pour limiter le passage des porteurs d'une électrode vers le milieu adjacent (avec par exemple une cathode en calcium ou en LiF), les niveaux de Fermi des électrodes négatives et positives s'adaptent (se positionnent sensiblement) respectivement au niveau LUMO de l'accepteur et au niveau HOMO du donneur : cf. figure 10.34-b. Une corrélation s'établit ainsi entre la position de ces niveaux d'énergie ; finalement la valeur maximale de la tension de circuit ouvert V_{CO} est telle que $V_{CO} = V_{CO2} = (E_{\text{Donneur}}^{\text{HOMO}} - E_{\text{Accepteur}}^{\text{LUMO}}) / q$, et se trouve donc gouvernée par les propriétés de volume du matériau. Si les niveaux de Fermi de la cathode et de l'anode sont accrochés aux niveaux $E_{\text{Accepteur}}^{\text{LUMO}}$ et $E_{\text{Donneur}}^{\text{HOMO}}$, on a alors :

$$V_{CO2} = (E_{\text{Donneur}}^{\text{HOMO}} - E_{\text{Accepteur}}^{\text{LUMO}}) / q \approx \Phi_{s \text{ anode}} - \Phi_{s \text{ cathode}}$$

De plus, il semble que les courbures de bande aux contacts ohmiques réduisent cette tension de circuit ouvert d'une valeur de 0,2 V à chaque contact, ce qui réduit drastiquement la valeur de V_{CO} (les courbures des bandes sont liées à l'accumulation de charges aux contacts ohmiques).

5.1.3. Relation entre tension de circuit ouvert (V_{CO}) et niveaux polaroniques

En fait, et en accord avec A. Cravino [cra a-07], les niveaux polaroniques semblent jouer un rôle dans l'origine de la tension de circuit ouvert des cellules solaires organiques.

De façon générale, il apparaît que, dans les cellules solaires organiques (HJV), la tension de circuit ouvert dépend plus de la différence d'énergie à l'interface donneur-accepteur que de la différence des travaux de sortie des électrodes (cf. §5.1.2.2 et aussi §8.1 en fin de chapitre). Il a ainsi été montré qu'expérimentalement on avait une relation linéaire entre V_{CO} et la différence d'énergie entre le niveau HOMO du donneur (D) et le niveau LUMO de l'accepteur (A), de la forme :

$$V_{CO} = (E_{HOMO}^{Donneur} - E_{LUMO}^{Accepteur})/q - C,$$

avec en général $C = 0,2$ à $0,4$ V (mais des valeurs de C plus élevées sont parfois possibles).

Jusqu'en 2007, aucune explication satisfaisante de l'origine du décalage C n'avait vraiment été proposée. En réalité, et de façon très simple, ce décalage peut être attribué au fait que lors de la dissociation de l'exciton (et donc lors du transfert de charge photo-induit entre le donneur D et l'accepteur A), le trou, plutôt que de se positionner sur le niveau HOMO du donneur, se retrouve localisé sur le niveau polaronique décrit par Cravino comme le niveau SOMO : niveau polaronique de basse énergie dans les systèmes π -conjugués non dégénérés à l'état fondamental (figure 10.34-bis). Il en résulte un décalage de la tension classique $V_{DA} = (E_{HOMO}^{Donneur} - E_{LUMO}^{Accepteur})/q$ d'une quantité $\hbar\omega_1/q$, dont la valeur dépend de l'intensité de la relaxation dans le couplage électron-réseau.

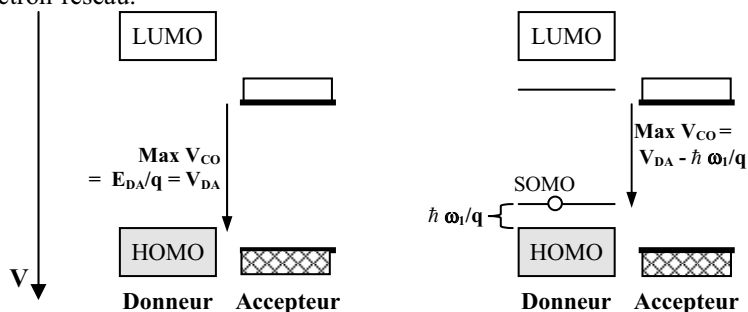


Figure 10.34-bis. À gauche : schéma classique avec $V_{CO} = (E_{HOMO}^{Donneur} - E_{LUMO}^{Accepteur})/q$; à droite : diminution de V_{CO} d'une quantité $\hbar\omega_1/q$ en faisant intervenir le niveau SOMO de D chargé positivement (SOMO : single occupied molecular orbital, c'est-à-dire niveau d'énergie polaronique le plus bas dans les systèmes π -conjugués non dégénérés).

On a ainsi $V_{CO} = V_{DA} - \hbar\omega_1/q$ (qui semble en fait être la valeur maximum de la V_{CO}), et l'hypothèse selon laquelle c'est la SOMO et non la HOMO qui fixe la V_{CO} est confirmé par la représentation $V_{DA} - V_{CO} = \hbar\omega_1/q$ qui est bien linéaire avec une pente de pratiquement 1 (et avec seulement une faible dispersion des points expérimentaux autour de cette droite) (figure 10.60).

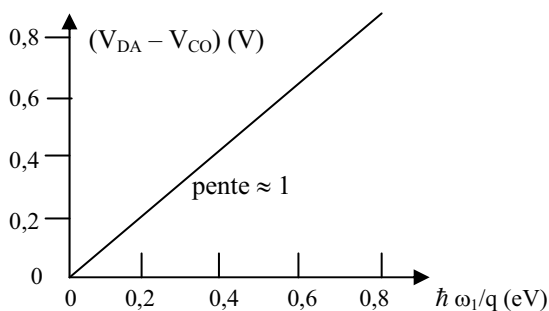


Figure 10.34-ter. Variation de la différence $V_{DA} - V_{CO}$, où V_{CO} est la tension expérimentale de circuit ouvert, en fonction du potentiel polaronique $\hbar\omega_1/q$ (pente de la droite : ≈ 1).

Le décalage en tension (de $\hbar\omega_1/q$) permet donc d'écrire simplement :

$$V_{CO} = (1/q)(|E_{SOMO}^{\text{Donneur}} - E_{LUMO_A}|)$$

Par ailleurs, dans les matériaux accepteurs de type fullerènes et en fait fortement symétriques, la relaxation des électrons sur un niveau polaronique n'est accompagnée que par une très faible variation d'énergie ; cependant, dans d'autres types de matériaux accepteurs d'électrons comme les polymères conjugués de type n, cette relaxation peut être beaucoup plus grande, si bien que la relation précédente doit sans doute être remplacée par la relation plus générale (qui méritera d'être expérimentalement validée par la suite) :

$$V_{CO} = (1/q)(|E_{SOMO}^{\text{Donneur}} - E_{SOMO}^{\text{Accepteur}}|)$$

5.1.4. Remarque : cas des cellules OPV avec des couches supplémentaires de transport de trous

Des cellules solaires organiques soit bi-couches, soit composite (HJV), ont été développées par l'université de Dresde avec en supplément côté anode (en or) une ou des couches de transport de trous dopées p [uhr 08]. Bien que l'avenir de telles structures semble moins brillant que celui des OLEDs utilisant le même principe (les caractéristiques sont pénalisées par une forme en S qui diminue les performances photovoltaïques), la valeur de la V_{CO} a été évaluée ; cette évaluation a eu lieu en fonction de la tension interne, notée V_{bi} , et égale à la différence entre la tension associée au travail de sortie de la cathode en ITO (nettoyé sans traitement plasma et présentant un travail de sortie de 4,2 eV qui semble bien adapté à l'interface avec du C_{60} où le travail de sortie

est donné égal à 4,1 eV) et la tension associée au travail de sortie de la couche HTL dopée p ; cette étude a été menée aussi bien pour les structures en jonction planaire (type bi-couche D – A) que pour les structures en jonction de volume (HJV). Le résultat est que :

- pour les structures HJV, la V_{CO} dépend fortement de V_{bi} mais ne peut pas être significativement plus grande que cette tension ;
- pour les hétérojonctions planaires, la V_{CO} est principalement déterminée par la différence entre la LUMO de l'accepteur C_{60} et la HOMO du donneur (4P-TPD) et dépend faiblement de V_{bi} ; toutefois, la V_{CO} peut alors être plus grande que V_{bi} .

5.2. Ordres de grandeur des paramètres requis pour un bon fonctionnement des cellules solaires organiques

Pour pouvoir atteindre un rendement de 10 % (valeur nécessaire pour une application commerciale), on peut essayer de déterminer les valeurs que doivent atteindre les différents paramètres physiques, électriques notamment.

5.2.1. Le courant et la mobilité

Le problème principal concerne celui du courant électrique : sous AM1,5 le rayonnement reçu étant de 100 mW/cm^2 , et en se basant donc sur un rendement de 10 %, la puissance énergétique (par unité de surface) fournie par la cellule doit donc être de $P_{es} = 10 \text{ mW/cm}^2$; la tension maximum étant faible, de l'ordre de $V_{max} = 0,5 \text{ V}$ (même en étant pessimiste), on obtient dans ce cas une densité de courant ($J_{max} = P_{es}/V_{max}$) nécessaire $J_{max} = 20 \text{ mA/cm}^2$. Pour $V_{max} = 1 \text{ V}$, on n'aurait plus que $J_{max} = 10 \text{ mA/cm}^2$.

De cette connaissance de la densité de courant, on peut essayer maintenant de déduire la valeur d'autres paramètres nécessaires au bon fonctionnement des cellules organiques, notamment la densité maximum acceptable de pièges, la résistance série maximum tolérable et la mobilité minimum requise.

Dans une première étape, on va supposer que le courant n'est limité ni par les pièges, ni par le contact métal – semi-conducteur aux électrodes. On reviendra sur ces conditions par la suite. Avec un courant limité par le volume selon la loi SCLC (courant limité par

la charge d'espace), la densité de courant est de la forme : $J_{SCL} = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V^2}{d^3}$ où ε est la permittivité diélectrique du matériau, d son épaisseur et μ sa mobilité.

Par exemple, en court-circuit, la tension interne ($\approx [W_{ITO} - W_{Al}]/q$) est environ $\Delta\Phi = 0,5 \text{ V}$, si bien que la mobilité minimum requise pour produire le courant $J_{CC} = 20 \text{ mA/cm}^2$ est $\mu_{min} = 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (en prenant les valeurs $d = 100 \text{ nm}$ et $\varepsilon_r = 4$). Cette faible épaisseur d explique pourquoi des densités de courant aussi grandes peuvent être obtenues dans des matériaux à faible mobilité comme le PPV soluble non optimisé pour les applications OPV. On remarquera malgré tout que le calcul effectué ici est très grossier et ne donne qu'un ordre de grandeur de μ , car en court-circuit la densité de courant présente deux composantes, l'une associée au champ interne (courant de dérive) et l'autre à la diffusion des porteurs : pour des ordres de grandeur identiques des deux composantes (associées au champ interne et à la diffusion), on a J_{CC} qui doit être divisée par deux, ce qui divise aussi par deux la mobilité minimum qui devient en fait estimée à $\mu_{min} = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Quand la cellule solaire fonctionne, l'énergie fournie est optimisée pour une tension externe de l'ordre de V_{BP} : $V_{max} \approx V_{BP}$ (figure 10.33-b) ; le facteur de remplissage est alors optimisé. Dans un tel cas, les charges ne sont plus extraites par un courant de dérive produit par le champ interne, mais par le seul courant de diffusion ; la mobilité minimum ne peut plus être évaluée selon la méthode précédente. La charge maximum stockée dans le composant de capacité C est alors : $Q = CV_{max}$; le courant est alors donné par $I = Q/\tau$ où τ est un temps moyen de transit. Dans le régime de diffusion, où les charges diffusées rejoignent les électrodes, la loi 1D de diffusion donne : $d^2 = 2D\tau$ où D est le coefficient de diffusion donné par la relation d'Einstein : $D = \mu kT/q$, où q est la charge électronique et T la température. Un calcul simple permet d'obtenir la densité de courant :

$$I = \frac{Q}{\tau} = \frac{CV}{\tau} = \frac{S\varepsilon V}{d \tau} ; \text{ on en déduit :}$$

$$J = \frac{I}{S} = \frac{\varepsilon V}{d \tau} = \frac{\varepsilon 2D}{d d^2} V = \frac{2\varepsilon}{d^3} DV = 2\varepsilon \mu kT \frac{V}{ed^3}$$

Dans les mêmes conditions que précédemment, à la même température et avec $V = V_{max} = 0,5 \text{ V}$, la mobilité minimum pour extraire efficacement une densité de courant $J_{max} \approx 20 \text{ mA/cm}^2$ est alors : $\mu_{min} = 8.10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$; pour $J_{max} = 10 \text{ mA/cm}^2$ (valeur plus raisonnable puisqu'on a estimé au maximum $J_{cc} = 20 \text{ mA/cm}^2$) on a : $\mu_{min} = 4.10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Ce n'est pas la mobilité la plus grande jamais obtenue avec les organiques. Un des problèmes dans ce cas de figure est que cependant la mobilité calculée est celle en champ nul (puisque en bande plate le champ interne est nul et que seul a lieu le courant de diffusion) : $\mu = \mu_0 \exp(-\Delta_0/kT)$ selon la loi de type Poole-Frenkel, où Δ_0 est l'énergie d'activation de la charge durant le mécanisme de sauts (cf. §7.1 du chapitre 5, ou le §6.5 du chapitre 4) : le terme de Poole Frenkel $\exp(\alpha E^{1/2}) = \exp(0) = 1$ n'apparaît pas dans l'expression de μ_{min} .

5.2.2. Les pièges

La densité maximum de pièges N_T est assez facilement calculable à partir des considérations précédentes : elle doit être beaucoup plus faible que la densité de charge permanente N_S sous éclairage continu pour lequel le composant est chargé à sa valeur maximum. On a alors :

$$Q = CV = \frac{S\varepsilon}{d} V, \text{ d'une part, et d'autre part: } Q = N_S q V_{\text{volume}} = N_S q d S$$

On en déduit $N_S = \frac{\varepsilon}{qd^2} V$, d'où numériquement : $N_S \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, valeur correspondant à

la densité maximum que ne doit pas atteindre la concentration N_T de pièges ; cette valeur est à comparer à la densité des unités moléculaires : $N_0 \approx 3.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ dans un film de pentacène. Finalement, une densité de piège $N_T \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ doit être acceptable pour ne pas perturber le fonctionnement d'une cellule solaire, et pour laquelle on peut alors négliger l'effet des pièges.

5.2.3 La résistance de contact

Le courant extrait aux électrodes ne doit pas être limité par les électrodes, et par un effet Schottky notamment. Cela peut être obtenu par une ingénierie des contacts. Un effet Schottky pourrait également réduire la tension en circuit ouvert, avec un effet de contre-diode (diodes « tête-bêche » avec une diode non désirée à un contact), qui donne des caractéristiques $I(V)$ en forme de S ; le facteur de forme est alors considérablement réduit avec $FF < 0,25$.

L'effet d'une résistance contact trop élevée sur la dégradation des performances photovoltaïques des cellules grandes surfaces est détaillé dans le paragraphe suivant.

5.3. Les effets d'agencement et de taille des électrodes des cellules OPV

5.3.1. Importance de l'agencement des électrodes d'une cellule photovoltaïque organique pour obtenir de bonnes caractérisations optoélectroniques

L'architecture/agencement et taille des électrodes et couches actives, ainsi que la façon dont la cellule est éclairée (sur la surface entière ou sur la seule zone considérée comme active) conditionnent le résultat des mesures électriques [bro 04] et [cra 07].

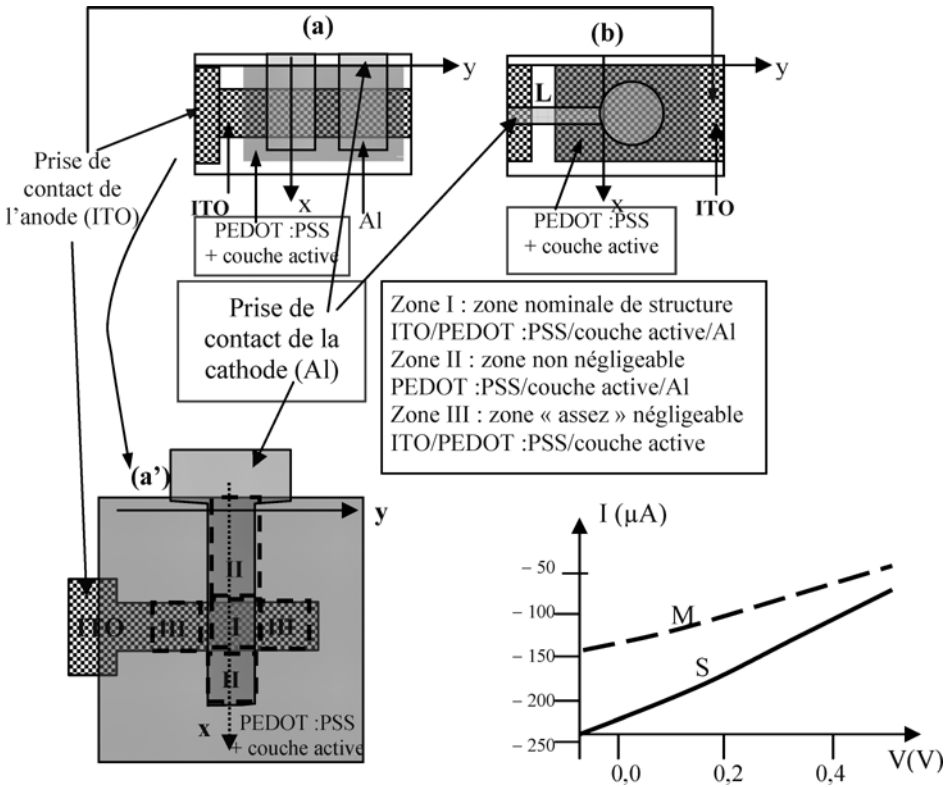


Figure 10.35. (a, a' et b) Définition des zones actives en OPV (voir texte), et (c) courbes $I(V)$ sous éclairage de toute la surface (S) ou de la seule zone I (M).

De façon classique, deux types de configurations d'électrodes peuvent être utilisées : figure 10.35-a ou a' et figure 10.35-b.

Les figures 10.35-a ou a' correspondent à une structure (1) où le PEDOT et les couches actives sont étalés sur toute la surface du substrat, alors que les électrodes constituent des motifs rectangulaires dont le grand côté est selon Oy pour l'ITO, et selon la direction x pour la cathode Al déposée sur le dessus ; la surface « nominale » active correspond à la zone d'intersection (de surchappement) des 2 rectangles (dans le plan des figures a et a'), notée région I sur la figure a'.

La structure (2) est représentée à la figure 10.35-b et la surface active correspond au cercle pour lequel anode ITO et cathode Al sont en regard l'une de l'autre.

La différence entre les deux structures provient du fait que dans la structure (1) il existe les deux régions notées II sur la figure a', pour laquelle le PEDOT et l'Al sont en regard l'un de l'autre avec la couche active prise en sandwich entre les deux (région II pratiquement absente de la structure 2 où seule la ligne (L) très étroite, et donc pratiquement négligeable, reliant le cercle en Al avec la prise de contact de la cathode pourrait correspondre pour partie à cette configuration).

La figure c représente les caractéristiques I(V) d'une cellule OPV de type HJV (hétérojonction de volume) et de structure 1 (figures 10.35-a ou a'), relevées avec un éclairage généré :

- soit sur toute la surface du composant (courbe S en trait continu) ;
- soit à travers un masque ayant la forme exacte de la seule région I (courbe M en tirets).

On voit ainsi que lorsque le composant est éclairé sur toute sa surface, on obtient un courant I_{CC} de 230 μA , alors que pour un éclairage sur la seule zone *a priori* active (zone « nominale » I), le courant I_{CC} n'est plus que de 130 μA ; la différence, soit 100 μA provient en fait de la région II pour laquelle c'est le PEDOT qui joue le rôle d'anode en collectant les trous puis en les transportant jusqu'à l'ITO (résistivité de $10^{-1} \Omega \text{ cm}$) : la région II doit ainsi être considérée comme faisant partie intégrante de la cellule, correspondant à une couche photoactive prise en sandwich entre deux électrodes, Al et PEDOT:PSS. Comme dans les calculs conduisant au rendement on ne tient pas compte de cette région II, il en résulte une surestimation des paramètres photovoltaïques, avec I_{CC} surestimé comme vu (230 μA au lieu de 130 μA), tout comme le rendement énergétique ensuite déduit.

Remarque. Le rôle actif de la zone II dans la collecte du courant peut être mis en évidence en mesurant la distribution locale du photocourant généré à la suite d'un balayage selon Ox par un faisceau incident monochromatique d'intensité voisine de 1 mW/cm^2 et focalisé sur le composant à travers une fente de quelques centièmes de millimètre : [cra 07] a effectué la mesure du photocourant normalisé obtenu par balayage notamment de la zone II selon Ox (la réponse d'une diode Si de référence et de même largeur w que le composant permet de préciser la résolution spatiale de mesure qui est de l'ordre de quelques centaines de microns). Ainsi, les auteurs indiquent qu'un fort effet photovoltaïque est observé dans la région II, avec un photocourant généré et collecté à plusieurs millimètres du bord de la région I supposée classiquement être la zone « nominale » du composant. Il apparaît aussi de façon claire que la région III doit contribuer au photocourant, mais en fait de façon beaucoup plus faible (mais semble-t-il non négligeable pour des composants de quelques centaines de microns) à cause de l'absence d'électrode de collecte des électrons.

Finalement, les effets de l'interface ITO/PEDOT:PSS sont assez bien compris, et indiquent que les composants de petites surfaces et tout particulièrement ceux obtenus en croisant les électrodes (structure 1) doivent être évités (les autres cas de figure ainsi que

le rôle des régions de type III pour la structure 1 méritent une étude plus fine selon la référence [cra 07]). Pour notre part, au chapitre 7, §2.2.2., nous avons apporté une amélioration à la structure 1 critiquée ici, mais effectivement trop largement utilisée sans précautions et conduisant probablement à des surestimations de certains rendements énergétiques publiés.

5.3.2. Les effets de taille, ou pourquoi les cellules testées sont bien souvent de très petite surface (pour renforcer le rendement par un artefact de mesure)

5.3.2.1. Intérêt de l'étude

En règle générale, les meilleurs rendements donnés dans la littérature pour les cellules organiques sont décrits pour des cellules de surface bien inférieure au cm^2 , et en principe de l'ordre du mm^2 ... alors que l'intérêt des cellules « plastiques » devrait être de présenter des surfaces de grande taille : toit d'une maison par exemple. Jusqu'en 2008, l'effet d'altération des performances des cellules OPV lorsque leur dimension augmentait avait été attribué par plusieurs auteurs, en l'absence d'analyse électromagnétique du problème, à une inhomogénéité des propriétés des couches sur une grande surface [ibr 04] ; on va voir que des effets de résistances d'électrodes sont en fait la cause des performances médiocres alors relevées.

De façon préalable, on remarquera que, bien qu'un faible accroissement de la résistance série R_S puisse aussi réduire considérablement le rendement des cellules solaires inorganiques en diminuant le facteur FF de remplissage, la connaissance de la forme du courant dans les cellules solaires à base de silicium ne peut pas être directement transférée au cas des cellules organiques ; en effet, celles en silicium sont suffisamment épaisses (et présentent une conductivité suffisante) pour que la conduction latérale (selon Ox sur la figure 10.36) puisse également avoir lieu dans le volume du semi-conducteur, contrairement au cas des cellules organiques.

On remarquera aussi que l'effet de la résistance série à la cathode est négligeable devant celui de l'anode, compte tenu de la valeur de la résistance carrée des couches cathodiques : pour des cathodes en aluminium ($\sigma \approx 3,77 \cdot 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) d'épaisseur de l'ordre de $e = 60 \text{ nm}$, la résistance carrée est donnée par $R_{\text{Car}} = \rho/e = 1/\sigma e = 0,44 \Omega/$, valeur bien inférieure à celle des couches d'ITO ($R^{\square} \approx 10 \text{ à } 100 \Omega/$).

On notera aussi que cet effet de dimension de surface a été également relevé dans le cas des OLEDs, où pour des surfaces actives variant de $0,25 \text{ à } 9 \text{ cm}^2$, il est observé une chute de la luminance et de la densité de courant avec les surfaces croissances [pil 06]. Cet effet a été attribué à la génération d'un courant de fuite à la surface de l'ITO ; pour limiter les conséquences de cet effet, les auteurs proposent une structuration du substrat ITO avec des bandes aluminium (de faible résistance) parallèles entre elles et présentant un pas Λ ($= 7 \text{ mm}$ pour des diodes de côté $D = 3 \text{ cm}$).

5.3.2.2. Modélisation ([mol 08] et [pan 08])

La diminution des paramètres photovoltaïques en fonction de l'augmentation de la surface provient de la puissance dissipée dans les résistances de contact des dispositifs. D'une manière simple, on peut s'apercevoir (figure 10.36) que la section parallèle au plan de la couche active, à travers laquelle circule le courant photogénéré, est de l'ordre du cm^2 (pour la plupart des cellules de laboratoire), alors que la section, perpendiculaire au plan du composant, de l'électrode (ITO) où circule ce même courant extrait vers le circuit extérieur, est en général 5 à 6 ordres de grandeur inférieure (du fait de la faible

épaisseur de cette électrode en ITO de l'ordre d'une centaine de nanomètres). Il en résulte donc (par application de la conservation du flux de j) une densité de courant j dans l'électrode (ITO) supérieure de 5 à 6 ordres de grandeur à celle existant dans la couche active, avec les problèmes de pertes dissipatives que cela comporte. De plus, on remarquera l'effet cumulatif de la collecte des courants vers les x croissants, avec par conséquent une forte augmentation des courants lorsqu'on se rapproche de la bande de collection DE des courants (figure 10.36-a).

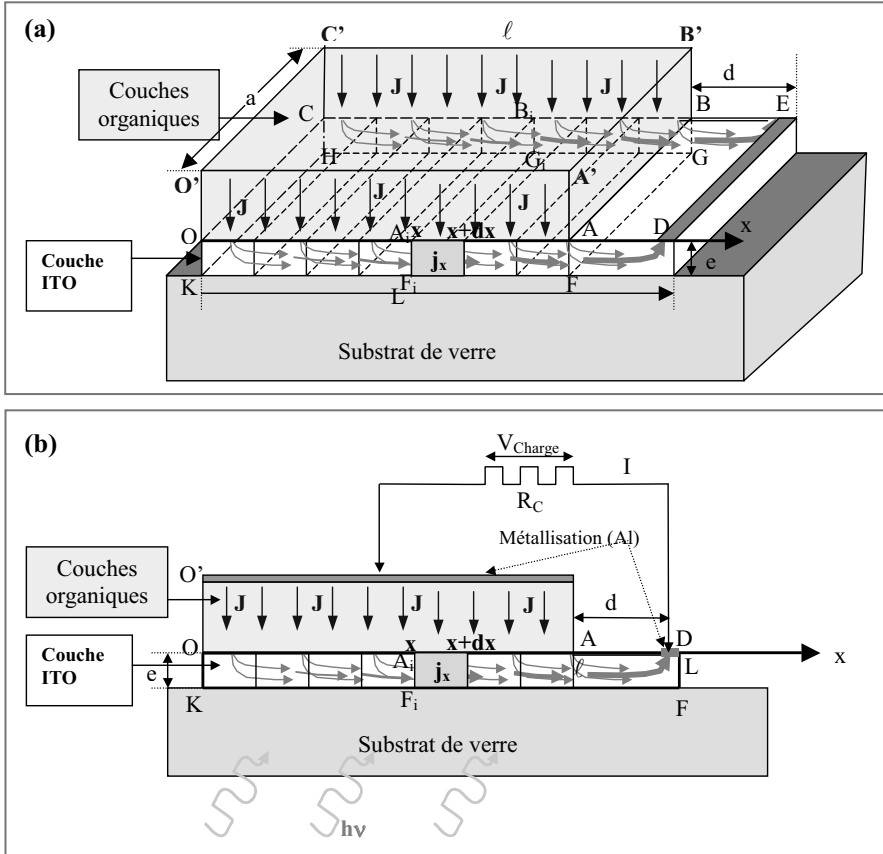


Figure 10.36. (a) *Vue en volume de la géométrie de collecte des courants, la bande DE étant une bande aluminium déposée sur l'anode en ITO, et (b) vue en coupe avec les prises de contact.*

Pour établir la loi d'échelle que doit vérifier la cellule afin que ses performances ne soient pas compromises par ces pertes électriques, on imposera que la puissance dissipée par l'électrode en ITO soit très inférieure à la puissance utile fournie à la résistante de charge R_C . Le calcul va nous montrer que la condition qui en découle est :

$$\frac{R^{\square}}{3} \ell^2 \ll \frac{V_{\max}}{J_{\max}} \quad [\text{pan 08}] ; \text{ cette puissance dissipée dans les contacts sera donc d'autant}$$

plus importante que la largeur « ℓ » de la cellule est grande, alors que sa longueur « a » n’a pas d’influence (voir figure 10.36-a pour la définition de ℓ et de a).

Pour résoudre le problème d’électromagnétisme, écrivons qu’en régime permanent, on a $\text{div} \vec{j} = 0$, ce qui impose que le flux du vecteur \vec{j} se conserve à travers toute section d’un tube de courant. En écrivant donc au niveau des couches organiques (d’épaisseur $O'O$), $\Phi = \iint_{\Sigma} \vec{j}_{\text{entrant}} \cdot \vec{dS} = \iint_{\Sigma} \vec{j}_{\text{sortant}} \cdot \vec{dS} = \text{constante} = J \cdot \Sigma$, où $\Sigma = a \cdot \ell$ représente la section du tube de courant (section uniforme définie par $O'A'B'C'$ pour la surface entrante et par la $OABC$ pour la surface sortante), on en déduit que les lignes de courants sont parallèles à $O'O$ (verticales sur la figure b : plan de coupe), et que la densité de courant est uniforme si bien que $\vec{j} = \text{constante}$: le vecteur densité de courant se conserve donc.

Au niveau de la couche d’ITO, il n’en va pas de même ; en effet, pour le flux entrant, la section du tube de courant est Σ (face $OABC$), alors que pour le flux sortant la section est σ (section $ABFG$ du tube) : en appelant \vec{j} le vecteur densité de courant à la sortie du tube de courant de section σ , la conservation du flux donne en supposant que le vecteur densité de courant est uniforme pour une section donnée (matériaux homogènes et tubes de courants parallélépipédiques) :

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_{\text{entrant}} = \int_{\Sigma} \vec{j} \cdot \vec{dS} = J \Sigma \\ &= \Phi_{\text{sortant}} = \int_{\sigma} \vec{j} \cdot \vec{dS} = j \sigma \end{aligned}$$

Comme $\sigma \neq \Sigma$, on a $j \neq J$ puisqu’en fait :

$$j = J \frac{\Sigma}{\sigma} \tag{1}$$

De plus, ainsi que déjà signalé, dans le tube de courant associé à la couche d’ITO, la densité de courant j_x varie et augmente vers la droite de la figure (effet cumulatif en se déplaçant vers la droite de la figure) : en effet, pour une section du tube de courant située en x sur l’axe Ox , la loi de conservation entre le flux entrant et le flux sortant donne (en notant $\Sigma_x = a \cdot x$ la surface entrante et $\sigma_x = \sigma = a \cdot e$ la surface sortante $A_i B_i F_i G_i$) :

$$\begin{aligned} \Phi_x &= \Phi_{x \text{ entrant}} = \int_{\Sigma_x} \vec{j} \cdot \vec{dS} = J \cdot \Sigma_x \\ &= \Phi_{x \text{ sortant}} = \int_{\sigma} \vec{j}_x \cdot \vec{dS} = j_x \cdot \sigma \end{aligned}$$

On en déduit :

$$j_x = J \frac{\Sigma_x}{\sigma} = J \frac{a \cdot x}{\sigma} = J \frac{x}{e} = j_x(x), \tag{2}$$

tout en remarquant que $j_x = j_x(x) \neq j(x = \ell) \stackrel{\text{définition}}{=} j$.

Comme ℓ est la plus grande valeur prise par x , on a $\ell \geq x$, d’où $j = j(\ell) \geq j(x)$.

Calculons alors la puissance électrique dissipée dans la couche d’ITO en considérant que les lignes de courant y sont dirigées selon Ox . Pour cela, calculons la puissance dP dissipée dans la couche d’épaisseur dx située sur l’axe Ox entre x et $x + dx$; la résistance

dR de cet élément de couche d'ITO peut être exprimée en fonction de la résistance carrée R^{\square} de l'ITO : avec ρ , résistivité de l'ITO, on a :

$$dR = \rho \frac{dx}{e.a} = R^{\square} \frac{dx}{a} . \quad (3)$$

On en déduit la puissance élémentaire dissipée dans la couche élémentaire d'épaisseur dx :

$$dP = I_x^2 dR = I_x^2 R^{\square} \frac{dx}{a} \stackrel{I_x = j_x . a . e}{=} (j_x . a . e)^2 R^{\square} \frac{dx}{a} = J^2 \left(\frac{x}{e} \right)^2 (a.e)^2 R^{\square} \frac{dx}{a} = R^{\square} . J^2 a . x^2 dx \quad (4)$$

On obtient finalement la puissance totale absorbée par la couche d'ITO de longueur L par intégration entre 0 et L :

$$P_{ITO} = \int dP = \int_0^L R^{\square} . J^2 . a . x^2 . dx = R^{\square} J^2 . a . \frac{L^3}{3} . \quad (5)$$

Pour que physiquement la cellule solaire fonctionne correctement, on a vu qu'il fallait supposer que cette puissance P_{ITO} dissipée par la couche d'ITO soit négligeable devant la puissance P_{R_c} fournie au circuit de charge de la cellule, soit :

$$P_{ITO} \ll P_{R_c} . \quad (6)$$

En remarquant que la tension aux bornes de la résistance de charge est de la forme $V_{Charge} = U_{R_c} = R_c . I = R_c . J . \Sigma$, on a :

$$P_{R_c} = U_{R_c} I = V_{Charge} . I \stackrel{I = J . \Sigma}{=} V_{Charge} . J . \Sigma . \quad (7)$$

La condition $P_{ITO} \ll P_{R_c}$ entre les 2 puissances devient après simplification des deux membres par J : $R^{\square} . J . a . \frac{L^3}{3} \ll V_{Charge} . \Sigma$, que l'on peut écrire :

$$\frac{R^{\square}}{3} . \frac{a . L^3}{\Sigma} \ll \frac{V_{Charge}}{J} . \quad (8)$$

En fonctionnement, on a sensiblement : $\frac{V_{Charge}}{J} \approx \frac{V_{max}}{J_{max}}$; de plus, de façon pratique $L \approx \ell$, soit $a . L \approx a . \ell = \Sigma$; il en résulte que (8) peut alors s'écrire :

$$\frac{R^{\square}}{3} \ell^2 \ll \frac{V_{max}}{J_{max}} . \quad (9)$$

Cette condition est indépendante de la largeur a de la cellule, mais dépend en revanche de sa longueur ℓ . On peut également en conclure que si ℓ augmente, R^{\square} doit diminuer pour maintenir la condition.

Numériquement on a typiquement : $\frac{V_{Charge}}{J} \approx \frac{V_{max}}{J_{max}} = \frac{0,4 \text{ V}}{4 \text{ mA/cm}^2} = 100 \Omega \text{cm}^2$,

si bien que la condition (9) précédente devient : $\frac{R^{\square}}{3} \ell^2 \ll 100 \Omega \text{cm}^2$.(10)

Il en résulte que pour $R^{\square} \approx 30\Omega/\square$, on en déduit $\ell^2 \ll 1\text{cm}^2$, c'est-à-dire $\ell \ll 1\text{ cm}$.

Ainsi, tant que cette condition reste vérifiée, les paramètres (FF, η_c) de la cellule ne doivent pas être affectés par la dimension de la cellule.

Remarque : avec $L = \ell + d$, la condition (8) s'écrit :

$$\frac{R^{\square}}{3} \cdot \frac{a \cdot L^3}{\Sigma} = \frac{R^{\square}}{3} \cdot \frac{a \cdot \ell^3}{\Sigma} + \frac{R^{\square}}{3} \cdot \frac{a \cdot d^3}{\Sigma} = \frac{R^{\square}}{3} \ell^2 + \frac{R^{\square}}{3} \cdot \frac{d^3}{\ell} \ll \frac{V_{\text{Charge}}}{J} \approx \frac{V_{\text{max}}}{J_{\text{max}}} \quad (11)$$

Cette condition (11) est pratiquement équivalente à la condition (9) lorsque le terme $\frac{R^{\square}}{3} \cdot \frac{d^3}{\ell}$ est négligeable devant le terme $(R^{\square}/3)\ell^2$, soit $d \ll \ell$.

Expérimentalement on doit veiller à respecter cette condition, d'autant mieux obtenue que ℓ est grand (proche du centimètre alors que d est de l'ordre du millimètre).

5.3.2.3. Vérification expérimentale

Pour illustrer expérimentalement le résultat théorique, considérons des cellules de structure ITO (100 nm)/PEDOT (30 nm)/CuPc (25 nm)/C60 (40 nm)/BCP (2,5 nm)/Al, pour lesquelles on a d'une part $R^{\square} = 130 \Omega / \square$ et d'autre part $V_{\text{max}} = 0,4 \text{ V}$ et $J_{\text{max}} = 4 \text{ mA/cm}^2$.

Il en résulte que la condition (9) : $\frac{R^{\square}}{3} \ell^2 \ll 100 \Omega\text{cm}^2$, peut se traduire simplement par

$$\frac{R^{\square}}{3} \ell^2 \leq 10 \Omega\text{cm}^2 \text{ soit avec } R^{\square} = 130 \Omega / \square : \ell^2 \leq 25 \text{ mm}^2, \text{ d'où } \ell \leq 5 \text{ mm}.$$

On va alors présenter deux séries de résultats :

- une série correspondant uniquement à des cellules de petite taille et vérifiant donc $\ell \leq 5 \text{ mm}$, et pour lesquelles on va vérifier expérimentalement que les paramètres électriques sont sensiblement indépendants de la petite taille correspondante des électrodes ;
- une série correspondant à des cellules de taille croissante autour de $\ell \approx 5 \text{ mm}$, et pour lesquelles on vérifiera que les paramètres photovoltaïques sont affectés pour les trop grandes valeurs de $\ell (> 5 \text{ mm})$.

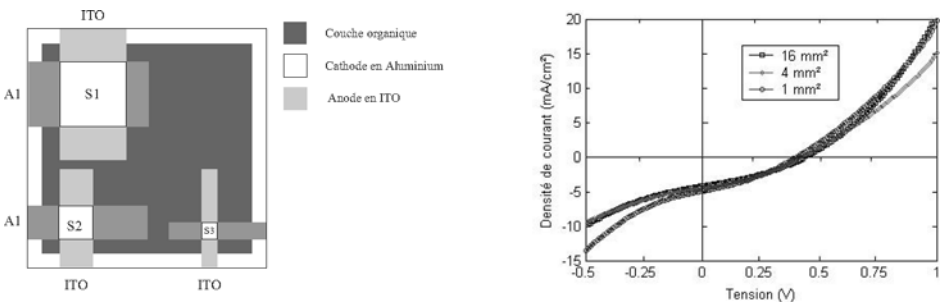


Figure 10.37. Cellules ITO / PEDOT / CuPc/C60/BCP / Al réalisées avec la condition $\ell \leq 5 \text{ mm}$.

Étudiions donc expérimentalement les 2 cas :

- cas où ℓ est inférieure à 5 mm. Dans ce cas, 3 cellules de surfaces respectives 1, 4 et 16 mm² ont été élaborées sur un même substrat et réalisées simultanément pour avoir les mêmes conditions expérimentales ; elles correspondent donc à $\ell = 1, 2$ et 4 mm, et expérimentalement on vérifie bien alors que les caractéristiques $I(V)$ ne sont pratiquement pas décalées, avec des paramètres photovoltaïques (V_{CO} , I_{CC} , η_e) sensiblement identiques (figure 10.37) ;

- cas où ℓ devient supérieure à 5 mm. Pour cette deuxième série de tests, des cellules ont été réalisées en faisant uniquement varier la valeur de ℓ afin de modifier leur surface : figure 10.38-a où $a = 8$ mm = constante, et où $\ell = 2, 4, 6, 7$ mm. Les caractéristiques $I(V)$ montrent que la résistance série (fig. 10.38-b) se dégrade avec l'augmentation de la surface des cellules tout comme les paramètres photovoltaïques FF, J_{CC} et η_e (en passant de la cellule 1 à la cellule 4) : expérimentalement (figure 10.38-c et d) on montre bien que la baisse du rendement est corrélée à la chute du facteur de remplissage et du courant de court circuit au fur et à mesure que ℓ (donc S) augmente (et comme montré théoriquement, cette chute s'effectue avec la seule augmentation de ℓ puisque, ici, on travaille avec a constant).

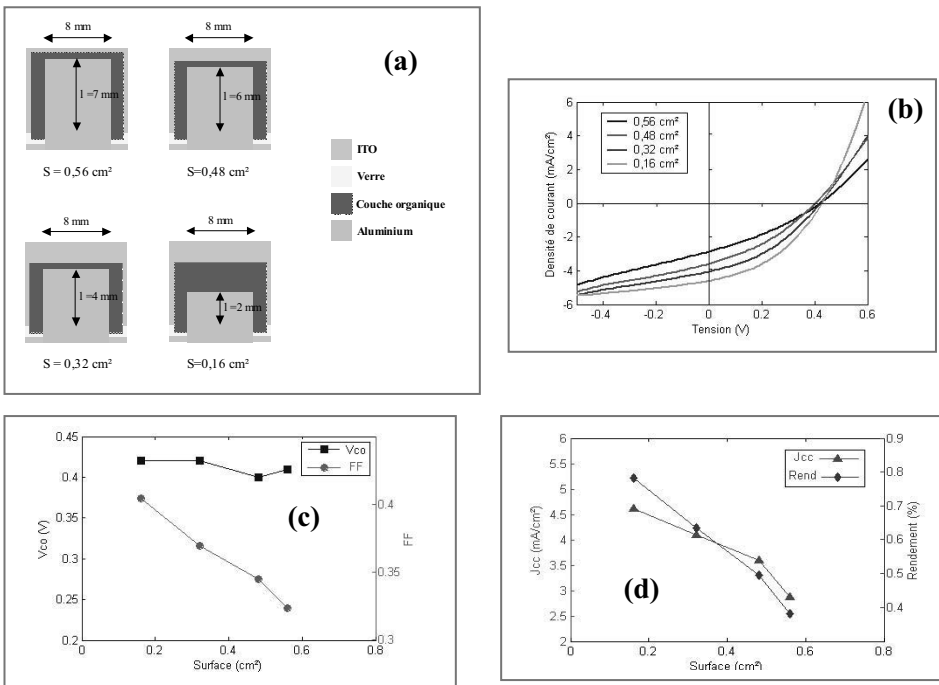


Figure 10.38. Cellules ITO / PEDOT / CuPc / C60/BCP/ Al en fonction (a) de leur paramètre ℓ , et (b) caractéristiques $J(V)$ sous illumination AM1,5 de 100 mW/cm²; (c) variation de V_{CO} et du FF en fonction de la surface; (d) variation de J_{CC} et du rendement en fonction de la surface.

5.3.2.4. Conclusion et conséquence pratique

Pour résoudre l'inconvénient lié à la puissance électrique dissipée dans la couche d'ITO, il est donc nécessaire :

- soit d'utiliser des couches à l'anode avec des oxydes transparents de résistance carrée plus faible que celle obtenue avec l'ITO : couches plus conductrices (exemple : annonce par Saint Gobain de couche de résistance carrée $R_{\text{car}} = 4 \Omega/$) ;
- soit de structurer l'anode avec des bandes conductrices qui assurent la collecte du courant issu de bandes d'ITO dont la largeur ainsi réduite permet de limiter le cumul des lignes de courant, et donc l'intensité et les pertes dissipées l'espacement des bandes collectrices pourra être d'autant plus grand que la résistance carrée des couches d'anode sera faible) : l'étude décrite ici a été reprise à leur compte par deux laboratoires reconnus dans le domaine, et qui confirment tout l'intérêt de la prise en compte de ce problème [choi 09] et [gup 08].

6. Modélisations optiques

6.1. Modélisation du champ optique et des paramètres photovoltaïques (J_{CC} , EQE)

L'ingénierie du champ électromagnétique dans les structures organiques permet de contrôler la répartition, dans l'épaisseur de la cellule, du champ électromagnétique créé par la lumière afin de pouvoir maximiser l'énergie dans la région où a lieu la génération des excitons. En effet, le comportement photovoltaïque dépend fortement des structures électroniques : nature et nombre des couches organiques, mais aussi de leur épaisseur. Dans ce cas, on peut modéliser les interférences optiques et étudier leur effet sur le spectre d'IPCE, par exemple pour optimiser l'épaisseur de ces couches afin que le champ électrique de l'onde optique incidente soit maximum au voisinage de l'interface où l'on veut ensuite produire la dissociation des excitons (champ maximum à une distance de l'interface D-A de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion des excitons).

Dans cette étude, on considère de façon générale que la cellule est constituée de n couches déposées sur un substrat semi-infini (figure 10.39) ; les couches sont supposées isotropes, homogènes et à faces planes parallèles ; chaque couche (milieu) j est caractérisée par son indice complexe ($n_j + ik_j$), son absorption optique α_j , son épaisseur géométrique d_j (avec les indices déterminés par des mesures d'ellipsométrie spectroscopique).

Suite à l'interaction avec une onde supposée harmonique, monodirectionnelle se propageant sur l'axe Oz , le formalisme matriciel classique permet de proche en proche d'obtenir la valeur du champ électromagnétique $E_j(z, \lambda)$ à n'importe quelle profondeur z dans la structure multicouche pour une longueur d'onde donnée ; pour cela on fait intervenir les réflexions et les transmissions successives du faisceau incident aux différentes interfaces (décrites par une matrice I_{jk} à l'interface « jk » représentée à la figure 10.35), ainsi que celles qui ont lieu à la traversée des m couches empilées (matrice L_j pour la couche j où une onde y est absorbée et déphasée).

En fait, le nombre d'états photo-excités en z est directement proportionnel à $Q_j(z)$, puissance moyenne dissipée par le champ électrique ; cette grandeur est donnée par la valeur moyenne du vecteur de Poynting, grandeur pertinente dans les cellules PV.

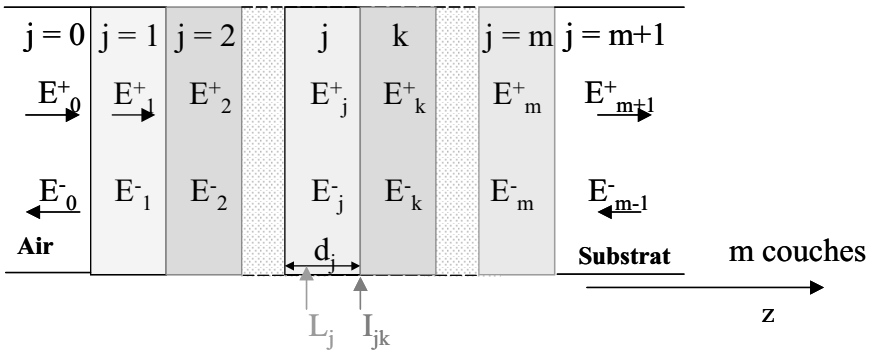


Figure 10.39. Modélisation du système d'interférence dans un système multicouches.

Le calcul montre alors que $Q_j(z, \lambda)$ est donné par (cf. par exemple [mol1 04]) :

$$Q_j(z, \lambda) = \frac{1}{2} c \epsilon_0 \alpha_j(\lambda) n_j |E_j(z)|^2 \propto F^+(z) \cdot F^-(z) \cdot I(z),$$

où le produit est constitué de 3 termes :

- un terme $F^+(z)$ associé à la propagation selon $+z$ (direction du champ incident) ;
- un terme $F^-(z)$ associé à la propagation selon $-z$ (direction opposée à celle du champ incident) ;
- un terme d'interférence $I(z)$: ce terme est particulièrement important dans des couches minces optiques et aussi lorsque les structures présentent des couches réfléchissantes, comme celles associées aux métaux d'électrodes.

On retiendra ainsi que l'énergie (Q) absorbée dans la couche active est proportionnelle au carré du module du champ électrique, à l'indice de réfraction, au coefficient d'absorption. On peut alors représenter la répartition relative de l'énergie absorbée dans la cellule en fonction de la longueur d'onde et visualiser aisément les pertes.

Il est ensuite possible d'accéder au nombre $G_j(z)$ d'excitons générés dans la couche j grâce aux relations suivantes : $G_j(z, \lambda) = \frac{Q_j(z, \lambda)}{\hbar \omega}$, $G_j(z) = \sum_{\lambda=300}^{900} G_j(z, \lambda)$

L'équation de continuité conduit à l'équation de diffusion des excitons ; en régime continu, et dans la couche j cette équation est ainsi : $D_j \frac{\partial^2 N_j}{\partial x^2} + G_j - \frac{N_j}{\tau_j} = 0$, où N_j est

la densité d'excitons, $D_j = L_j^2 / \tau_j$ est le coefficient de diffusion, L_j la longueur de diffusion, τ_j la durée de vie des excitons dans la couche j .

Après une approximation polynomiale $\left[G(z) = \sum_{i=0}^n a_i z^i + b_i e^{(-c_i z)} + e_i + \dots \right]$, la

connaissance du taux de génération (G_j) permet de résoudre l'équation de diffusion dont on déduit ainsi la valeur de N_j ou de sa dérivée, en appliquant les conditions aux limites : $N_j = 0$ pour $z = z_j$ et $z = z_{j+1}$, qui suppose qu'aux interfaces les excitons se dissocient à 100 % par transfert de charge (sinon il faut introduire des rendements $\eta_{CC} \eta_{TC} \neq 1$) ; de

plus, on peut supposer que le gradient d'excitons est nul au voisinage des électrodes, si bien que comme condition limite supplémentaire, on a (en considérant que la couche

$$\text{active s'étend de } z = 0 \text{ à } z = d) : \frac{\partial N(z=0)}{\partial z} = \frac{\partial N(z=d)}{\partial z} = 0 .$$

Dans le cas d'un système bicouche, le photocourant de court-circuit issu de l'interface D-A située en $z = z_j$ est alors donné par :

$$J_{CC} = qD_j \left[\frac{dN_j}{dz} \right]_{z=z_j} .$$

En toute rigueur, si l'accepteur contribue également à l'absorption, l'expression de J_{CC} doit faire intervenir les deux contributions de courant provenant de la dissociation d'excitons générés dans le donneur et dans l'accepteur : on a alors en introduisant des indices D et A pour les contributions des couches donneur D et accepteur A :

$$J_{CC} = qD_D \left[\frac{dN_D}{dz} \right]_{z=z_j} + qD_A \left[\frac{dN_A}{dz} \right]_{z=z_j}$$

Les valeurs de D_D et D_A peuvent être exprimées en fonction des longueurs de diffusion correspondantes, qui en pratique [mon 08] sont ajustées en comparant les valeurs modélisées et expérimentales du rendement quantique externe exprimé sous la forme

$$EQE(\lambda) = \frac{J_{CC}(\lambda)}{qG_0(\lambda)}, \text{ où } G_0(\lambda) \text{ est le nombre de photons incidents par unité de temps et}$$

de surface, et de longueur d'onde λ .

Il est ainsi possible de calculer l'évolution du courant de court-circuit (J_{cc}) en fonction de l'épaisseur de la couche active puis d'en déduire un rendement potentiel des cellules.

6.2. Exemple de modélisation : cas d'une cellule bi-couche CuPc-C₆₀

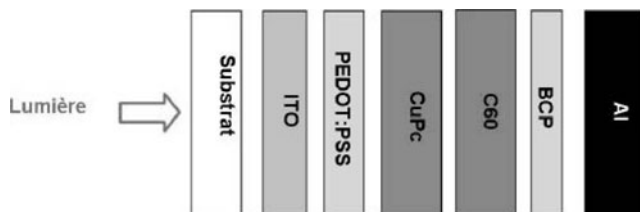


Figure 10.40. Structure modélisée : ITO/PEDOT : PSS/CuPc/C60/BCP/Al.

Considérons la structure schématisée à la figure 10.40 [mon 07] et [mol2 07]. La modélisation optique (effectuée dans le cas présent par l'IM2NP à Marseille) nécessite la détermination des paramètres optiques des matériaux de chaque couche (indice de réfraction $n(\lambda)$ et coefficient d'extinction $\kappa(\lambda)$), ce qui est classiquement réalisé par ellipsométrie dans la gamme des longueurs d'onde du spectre solaire (400 nm-800 nm). Le calcul matriciel décrit précédemment permet ensuite de calculer le profil du carré du module du champ électromagnétique ($|E|^2$) en fonction de la profondeur de pénétration x du champ dans la cellule : figures 10.41 et 10.42. Ces profils ont été déterminés pour

deux épaisseurs de la couche de PEDOT:PSS, et les résultats montrent que les oscillations du champ électromagnétique dépendent non seulement de l'épaisseur de la couche de PEDOT (20 nm ou 100 nm) qui déplace les ventres et nœuds du champ, mais également de la longueur d'onde incidente (500 nm ou 600 nm).

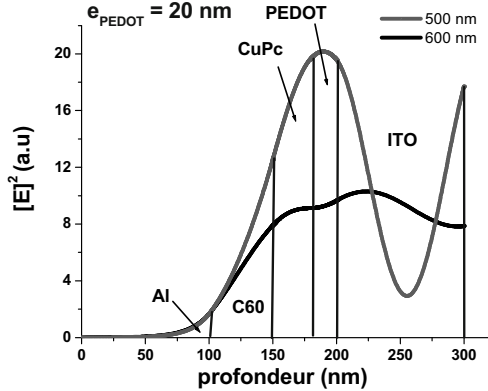


Figure 10.41. Profil du carré du module du champ électromagnétique dans une cellule organique ($\lambda = 500$ nm et 600 nm) pour une épaisseur de PEDOT de 20 nm.

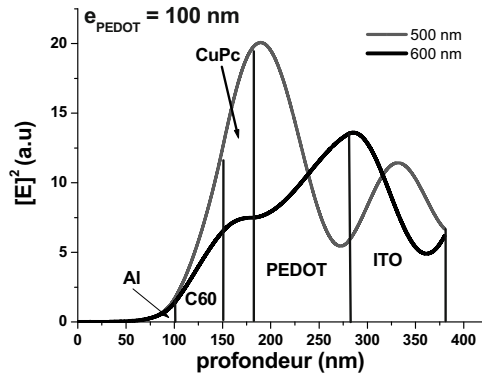


Figure 10.42 idem figure 10.41, mais pour une épaisseur de PEDOT de 100 nm

En ajustant les épaisseurs des différentes couches, il est ainsi possible de maximiser le champ électromagnétique et donc l'énergie absorbée dans la couche active. La seule optimisation de l'épaisseur de la couche de PEDOT (les autres épaisseurs étant fixées à 30 nm pour CuPc et 50 nm pour le C₆₀) change la configuration du champ optique à l'intérieur de la couche active et permet finalement d'optimiser la dissociation excitonique : pour cela, les ventres de champ optique doivent être situés à une distance de l'interface D-A inférieure à la longueur de diffusion des excitons dans chaque couche D et A. Il en résulte que, par ce moyen, il est possible d'augmenter sensiblement le rendement de conversion de la cellule.

De façon pratique, cela est réalisé en déterminant au préalable et au mieux les 2 longueurs de diffusion des excitons dans le CuPc et dans le C60, ce qui est effectué en ajustant les valeurs théoriques du rendement externe aux 2 valeurs expérimentales relevées sur le spectre d'IPCE aux deux longueurs d'onde d'étude (500 et 600 nm) ; par cette méthode, on peut ainsi obtenir des longueurs de diffusion de 37 nm dans le CuPc et de 19 nm dans le C60.

Finalement, on peut tracer (figure 10.43) les courbes des différents paramètres théoriques (V_{CO} , FF, $EQE \equiv \eta_e$, J_{CC}) en fonction de différentes épaisseurs de la couche de PEDOT. Le résultat de cette étude est alors de montrer qu'une épaisseur de couche de PEDOT:PSS de 30 nm permet d'optimiser les performances du type de cellule étudiée (avec un rendement de 1,3 % pour cette structure où les matériaux actifs sont non purifiés).

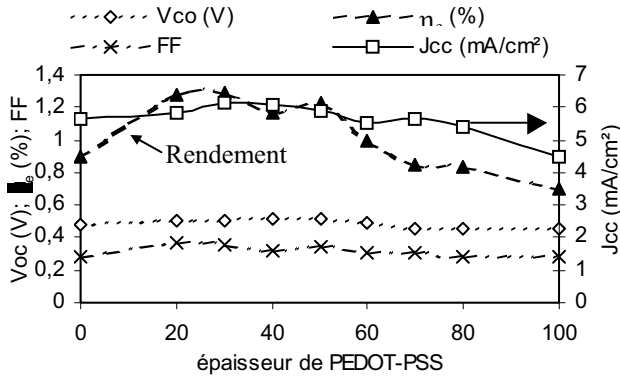


Figure 10.43. Paramètres photovoltaïques ajustés en fonction de l'épaisseur de PEDOT.

6.3. Autres exemples issus de la littérature : rôle d'espaceur optique joué par une couche de ZnO [gil 07]

En croisant calculs théoriques et résultats expérimentaux, l'équipe de R. Janssen [gil 07] a montré que l'insertion d'une couche ZnO entre couche active d'une cellule solaire (figure 10.44) et cathode LiF+Al, place la zone active dans une région où le champ électrique interne (composante électrique de l'onde électromagnétique incidente) est plus intense ; la couche ZnO, transparente et capable de transporter les électrons, est classiquement insérée dans les structures PV pour essayer d'en améliorer les performances.

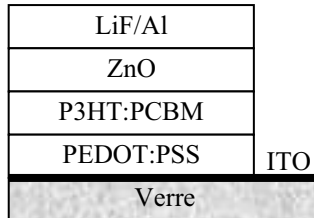


Figure 10.44. Structure électronique de la cellule.

De plus, cette étude montre également que ce rôle de décalage du champ optique (« espaceur » optique) est le seul rôle joué par la couche de ZnO, qui ne joue pas le rôle d'interface supplémentaire de type donneur-accepteur (qui renforcerait le rendement interne) ni sans doute celui de couche de blocage des excitons, comme cela a pu être suggéré dans la littérature (du moins pour d'autres couches, TiOx par exemple).

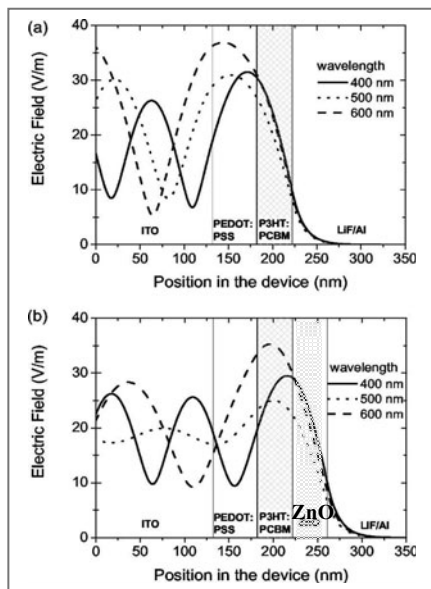


Figure 10.45. Champ électrique sans (a) et avec (b) couche ZnO (39 nm) ([Gil 07] © Clearance center AIP/APL 2010).

Le calcul du champ optique est mené avec le logiciel «ESSENTIAL MACLEOD » (Thin Film center, Inc, Tucson) et les constantes optiques sont issues de la littérature ou de mesures d'ellipsométrie : calcul basé sur le formalisme des matrices de transfert, et coefficient d'absorption, de transmission, de réflexion et déphasage décrits à partir de l'indice complexe. Le résultat pour la structure électronique (de la figure 10.44) est donné à la figure 10.45 pour différentes longueurs d'onde : alors que pour la structure sans ZnO (figure a) le maximum de champ est en dehors de la couche active, on voit à la figure b pour la structure avec une épaisseur de 39 nm de ZnO l'effet positif de cette couche qui est de décaler le maximum du champ optique dans la couche active.

En supposant en outre un rendement de conversion interne (photons en électrons) de 100 %, le courant I_{CC} maximum est calculé en fonction de l'épaisseur d de couche active pour différentes épaisseurs e de ZnO (e variant de 0 à 50 nm). On voit à la figure 10.46-a qu'en l'absence de ZnO le maximum de champ E est situé à 80 et 210 nm ; avec ZnO, les maximums sont déplacés vers des épaisseurs plus faibles de couche active : comme I_{CC} est obligatoirement nul pour une épaisseur d de couche active nulle, l'accroissement initial de I_{CC} avec d est plus rapide en présence de ZnO (croissance d'autant plus rapide que la couche de ZnO est épaisse). Inversement, pour des films très épais (d entre 70 et 130 nm), l'effet de l'insertion de la couche ZnO est négatif car elle décale le maximum du champ (alors initialement dans la couche active) en dehors de la couche active.

Les courbes expérimentales ($I_{CC} = f(d)$ pour $e = 0$ et 40 nm : figure 10.46-b) sont en accord avec les courbes théoriques, avec des maximums pour de mêmes épaisseurs d (à valeurs égales de e). Le décalage entre courbes théoriques et expérimentales vient du fait que dans le calcul théorique le rendement de conversion interne IQE a été surestimé (pris égal à 100 %) ; l'invariance de l'IQE avec l'épaisseur de ZnO et sa valeur au plus égale à celle obtenue sans ZnO montre que ZnO n'induit pas d'effet électronique spécifique (en générant de nouvelles charges : nouvel interface ou couche de blocage d'excitons).

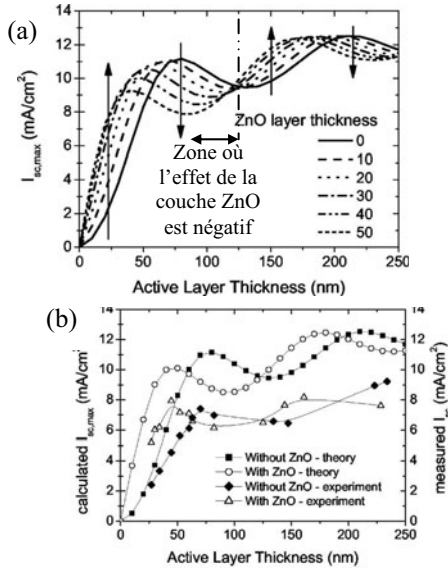


Figure 10.46. (a) Valeur calculée de I_{CC} en fonction de l'épaisseur d de la couche active pour différentes épaisseurs e de ZnO puis (b) variation expérimentale et théorique de I_{CC} pour une structure sans ou avec une couche de 40 nm de ZnO ([Gil 07] © Clearance center AIP/APL 2010).

6.4. Conclusion

Cette technique de modélisation présentée ici avec des structures polymères a été envisagée dès le début du développement de l'OPV [wan 00]. Elle s'est développée par la suite, avec une description assez complète donnée par l'équipe de Forrest dans le cas des systèmes à petites molécules dès 2003 [peu 03]. Les performances de ces derniers systèmes semblant marquer le pas par rapport aux systèmes polymères, nous limiterons bien souvent par la suite, et faute de place, la présentation des différentes voies d'amélioration au cas des systèmes polymères. En France, l'équipe OPTO-PV de l'IM2NP s'est spécialisée dans cette thématique séduisante [mon 07], [mon 08] et [mon2 08], mais le sujet est en fait largement ouvert [gru 05] et [hop 07].

7. Différentes voies pour améliorer les cellules organiques

7.1. Amélioration de la morphologie des composites

7.1.1. Les principales annonces de la période 2003-2005

Pour présenter les voies ayant conduit à l'amélioration de la morphologie des composites constituant la couche active des cellules solaires organiques, nous allons

suivre l'ordre chronologique. Comme déjà introduit au §2.3, le premier système interpénétré conduisant à des résultats significatifs a été testé par Brabec et Sariciftci en 2001 : le mélange du MDMO-PPV avec le PCBM a montré un rendement de 3,3 %. Des progrès importants ont été accomplis en 2005 par deux groupes américains [rey 05] et [ma 05], qui ont alors annoncé des rendements voisins de 5 % : ils ont travaillé sur le composite P3HT:PCBM (cf. niveaux électroniques à la figure 10.48-c), et ont montré dans les deux cas la nécessité d'un recuit à 150 °C du système complet, avec la cathode en Al déposée préalablement au recuit ; en effet :

- des observations par microscopie à transmission (figure 10.47-a) ont montré que, sans recuit, le réseau interpénétré n'est que peu développé, alors qu'un recuit thermique à 150 °C durant 30 min, puis durant 2 h, permet de développer de plus en plus le réseau interpénétré dont les domaines finissent par atteindre une taille caractéristique de 10 nm. Les zones interfaciales présentent alors des dimensions conséquentes pour assurer une bonne séparation des charges ; dans le même temps, la cristallinité est améliorée, avec comme conséquence une amélioration des propriétés de transport (mobilité) des charges jusqu'aux électrodes ;

- des observations par AFM (figure 10.47-b) ont montré que l'effet du recuit est aussi d'accroître la surface de contact entre Al et le réseau organique, ce qui a pour finalité de diminuer la résistance série de contact, et également de renforcer la protection de la couche organique vis-à-vis des attaques par les agents chimiques extérieurs (oxygène notamment). Avec un tel traitement thermique et une telle amélioration de la morphologie, le rendement énergétique est (drastiquement) porté de 2,4 % à 5,2 %.

Une étude plus complète récente vient d'être publiée concernant le rôle de la couche Al : sa présence lors du recuit réduit le développement d'une phase cristalline du P3HT durant ce traitement, et favorise ainsi la formation d'un réseau interpénétré et également la collecte des charges à cette électrode [kim 09].

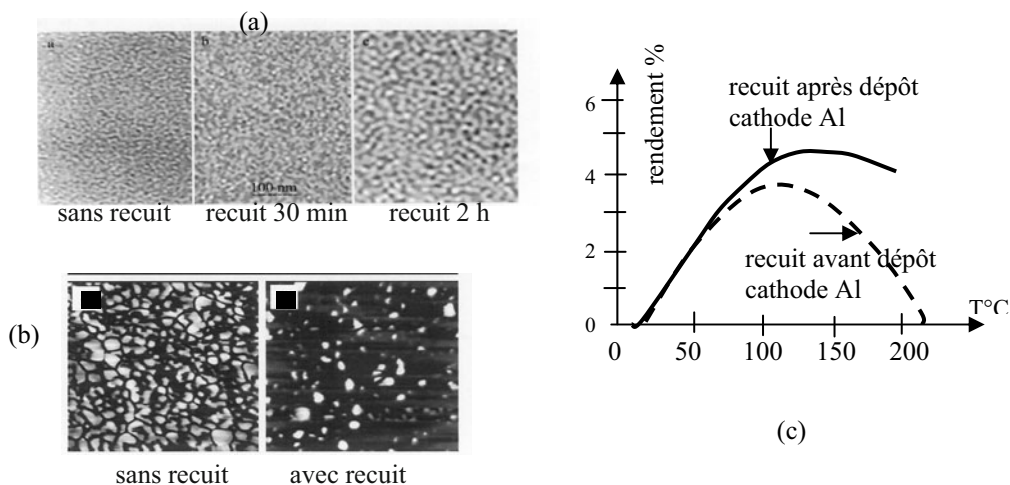


Figure 10.47. Système P3HT:PCBM observé (a) par microscopie à transmission, (b) par AFM et (c) rendements pour un recuit avant ou après dépôt de la cathode aluminium.

Une corrélation a alors été établie entre les propriétés structurales et les propriétés optiques du film composite P3HT:PCBM [erb 05]. En fait, avec des recuits moins bien optimisés que les précédents, il a été montré [chi 04] que l'amélioration des rendements des cellules P3HT:PCBM suite à un recuit proviendrait d'un accroissement de l'absorption optique à la suite de la diffusion du PCBM en dehors de la matrice polymère. La taille et l'orientation des nanodomains de P3HT cristallin ont ensuite été déterminées par XRD (diffraction de RX) : des cristallites de PCBM ne sont pas détectées par XRD dans les films minces. Lors du recuit, la cristallinité du P3HT augmente (figure 10.48), conduisant à un accroissement de l'absorption optique et du photocourant dans la région des photons de basse énergie. Comme conséquence, il en résulte un accroissement du rendement des cellules, et une relation directe rendement-cristallinité du P3HT est démontrée.

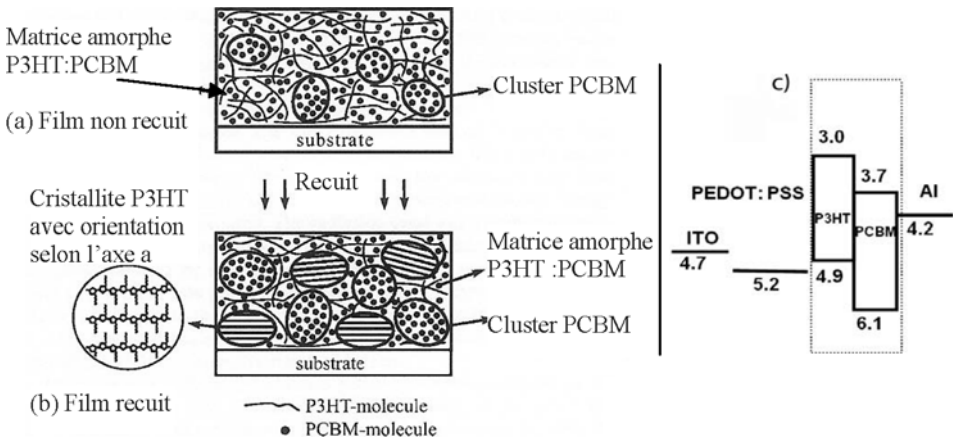


Figure 10.48. (a) et (b) Changement structural des films P3HT/PCBM suite au recuit et (c) Structure électronique de P3HT/PCBM.

7.1.2. Les principales annonces de la période 2006-2007

7.1.2.1. Groupe de Y. Yang. En 2006 le groupe de Y. Yang [shr 06] a étudié le rôle de la vitesse de dépôt sur les performances des cellules solaires en réseau interpénétré : l'effet d'auto-organisation lors d'un dépôt lent est montré par AFM sur des films RR-P3HT:PCBM de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$; l'amélioration de l'état ordonné obtenue à croissance lente génère des domaines de P3HT plus denses et distribués plus uniformément ; les régions entre ces domaines sont constituées soit par des domaines mixtes P3HT-PCBM, soit par des amas de pur PCBM, avec des distances d plus courtes lors des dépôts lents ($d \approx 28 \text{ nm}$) que lors des dépôts rapides ($d \approx 55 \text{ nm}$). L'ajustement à la loi SCLC des caractéristiques $J(V)$ tracées pour le composant lui-même (avec ses vraies dimensions géométriques et non pour des épaisseurs moindres de matériau comme lors de mesures par temps de vol) permet d'évaluer les mobilités des porteurs et montre que la mobilité des trous dans le polymère (P3HT) est augmentée de deux ordres de grandeur, alors que celle des électrons dans le PCBM n'est multipliée que par un facteur 4 : il en résulte un meilleur équilibre entre le courant de trous et le courant d'électrons. Ces effets cumulés avec l'accroissement du taux de génération des excitons (mis en évidence par

l'étude des photocourants) et l'amélioration du rendement de dissociation de la paire électron-trou (qui peut atteindre 80 %, plus haute valeur jusqu'alors relevée), expliquent selon les auteurs l'origine de l'accroissement du courant de court-circuit et du facteur de remplissage.

Le même groupe [yao 06] a également exploité la bonne complémentarité d'absorption entre le polymère pur : le PF-co-DTB (un dioctylfluorène) qui présente deux bandes centrées en 416 et 584 nm, et le C₇₀-PCBM qui a un large spectre d'absorption entre 440 et 530 nm. De plus, des études de morphologie par AFM indiquent une excellente miscibilité entre le polymère et le C₇₀-PCBM : il en résulte un taux élevé de séparation des charges excitoniques, avec un rendement énergétique égal à 2,4 % sous AM 1,5 pour le composite PF-co-DTB:C₇₀-PCBM=1:4 (80% de C₇₀-PCBM). C'est une valeur 50 % plus élevée que celle précédemment obtenue avec le simple PCBM en lieu et place du C₇₀-PCBM qui favorise en fait la bonne miscibilité avec le polymère. Depuis le C₇₀-PCBM a souvent remplacé le simple C₆₀-PCBM.

7.1.2.2. Groupe de Carroll. Ce groupe a proposé en 2007 une autre étude sur le rôle des nanodomains, tout en annonçant au passage qu'un rendement de 6,1 % a été atteint, toujours avec le système P3H :PCBM recuit [kim 07]. Ce groupe part du principe qu'il est raisonnable de penser qu'avec une bonne dispersion initiale de la nanophase (PCBM introduit dans la matrice de polymère: P3HT), le P3HT non recuit dans un composant de type BHJ est moins cristallin que celui qui a subi un recuit dans la même structure (BHJ). L'effet du recuit est de produire un meilleur surchappement $\pi\pi^*$ entre les chaînes principales, avec pour résultat un déplacement vers le rouge du maximum d'absorption du P3HT. Suite au recuit et à la cristallisation du polymère, une séparation de phase se produit entre le P3HT et le PCBM : il se forme des nanodomains de polymère cristallisé et des nano-«moustaches» (nanopelotes) de PCBM comme discuté précédemment [rey 05]. Les domaines cristallins induisent alors 2 effets :

- l'un est d'induire un accroissement de l'absorption optique pour les systèmes recuits : pour une épaisseur donnée de film, plus le polymère est cristallin, plus l'absorption de lumière est grande ;
- l'autre est de produire une amélioration de la séparation des charges et du transport à partir de la photoexcitation du PCBM et du P3HT. Il est notamment montré que les mécanismes de saut sont modifiés dans les systèmes recuits avec des énergies d'activation moindres : cela peut être attribué à la formation de nanodomains à l'intérieur du nanocomposite, ce qui améliore la mobilité des charges et leur équilibre. Le résultat est qu'une plus grande épaisseur de film peut être utilisée avec des films ayant subi un recuit haute température.

Finalement, dans des conditions optimisées pour la couche active :

15 mg de P3HT dissout dans 1 mL de chlorobenzène, filtré avec un filtre de 0,2 μm , mélangé avec du PCBM dans la proportion en masse polymère:PCBM de 1:0,6, et étendu à la tournette sur du PEDOT:PSS à la vitesse de 1 200 t/min, un rendement de 6,1 % est alors publié en 2007.

7.1.3. Une étude complète en 2008

Moulé et Meerholz [mou 08] ont montré que non seulement les domaines du P3HT doivent être cristallins, mais qu'ils doivent aussi :

- être connectés entre eux en réseau pour assurer le transport ;
- être formés durant le processus de dépôt à la tournette, de telle sorte que le PCBM ne

soit pas complètement exclu du réseau agrégé. L'exclusion du PCBM tend à réduire la séparation de charges (dissociation de l'exciton) et diminue le rendement des cellules P3HT:PCBM.

7.1.3.1. Les acquis

Dans le cas des mélanges P3HT-PCBM, lorsque le solvant s'évapore, les domaines donneur-accepteur se séparent en deux (domaines). Il a alors été montré que les performances des cellules OPVs étaient extrêmement dépendantes de la taille, de la composition et de la cristallinité des domaines formés. Jusqu'alors, l'amélioration de la morphologie et des rendements ont été obtenues à la suite de traitements thermiques et de longs recuits (pour éliminer les solvants). Plus récemment [ber 07], une méthode pour accroître la cristallinité du domaine P3HT a consisté à filtrer hors de la solution les nanofibrilles préformées et de disperser ces nanofibres ainsi préparées avec le PCBM pour améliorer les efficacités des composants ainsi fabriqués. Finalement, les meilleures performances ont été obtenues en mélangeant des P3HT amorphes de faible poids moléculaire avec la solution pour diminuer le contenu cristallin de la couche active, et ainsi augmenter la connexion entre domaines cristallins. L'étude de l'impact de la masse moléculaire sur les cellules P3HT:PCBM a par ailleurs montré qu'une grande polydispersité et qu'une masse moléculaire moyenne au-dessus de $19\,000\text{ gmol}^{-1}$ conduit à accroître l'efficacité [hio 06] et [sch 05]. Avec des OFET, il a été montré que l'accroissement de la masse moléculaire conduit à une meilleure formation des connexions entre domaines cristallins [kli 05] et [zen 04].

Les études de morphologie par TEM, AFM, SEM, RMN montrent que le P3HT forme des domaines cristallins alignés, entre lesquels se trouvent des segments amorphes de P3HT et de PCBM. Ces domaines présentent une taille et une cristallinité plus grandes lorsque les températures de traitement sont plus élevées [li 05] et lorsqu'ils ont été longtemps imbibés par le solvant [hua 05]. Les domaines alignés de P3HT ont été vus, selon les techniques, soit comme des fibres, soit comme des masses sans forme.

Les études n'indiquent cependant pas le pourcentage de P3HT aggloméré ou cristallin dans le composant final. Seul le cas de la filtration des nanofibres a permis d'indiquer la quantité de phase cristalline dans le composant ; cependant, selon les auteurs [mou 08], l'inconvénient de cette dernière technique est de compliquer la préparation, et de nécessiter l'ajout aux nanofibres obtenues par filtration d'un domaine amorphe pour connecter entre elles les nano-fibrilles.

L'effet le plus visible que produisent le traitement thermique et le trempage dans le solvant (l'imbibition) sur le composite P3HT:PCBM, est le changement de couleur. Il se produit un décalage vers le rouge, attribué à un accroissement de la planarisation et de la stabilisation des chaînes de P3HT qui accompagnent l'auto-empilement du polymère. Il se produit une connexion en « arrête de hareng » des chaînes alkyles avec une distance d'empilement de $a = 1,6\text{ nm}$ (avec un empilement π - π des chaînes de P3HT dans les cristallites). Le décalage vers le rouge apparaît comme proportionnel au degré d'agglomération du P3HT [bro 03].

7.1.3.2. La méthode de mélange des solvants

Les auteurs présentent ici une méthode simple (méthode de mélange des solvants) pour déterminer le rapport domaine amorphe/domaine cristallin du P3HT, et pour

contrôler la proportion domaine aggloméré/domaine cristallin du P3HT dans le composant final, sans faire appel à des traitements thermiques ultérieurs.

Les auteurs indiquent qu'ils se basent sur le fait que si le polymère seul (P3HT) est « titré/solvaté » par un solvant « inamical/dipolaire » il se produit un effet de solvation qui décale le spectre d'absorption vers le rouge, similaire à l'effet de décalage vers le rouge obtenu lors de la condensation du film. Physiquement, le polymère forme des nanoparticules agrégées dans une mini-émulsion stable.

Une série de spectres UV-vis avec différents rapports de concentration de chlorobenzène (CIB) et de t-butanol ont montré un décalage vers le rouge du spectre du P3HT amorphe, et que pour de fortes concentrations en t-butanol on obtient un système entièrement constitué par des nanoparticules ou du P3HT agrégé. Au pic d'absorption, le P3HT agrégé présente une intensité d'absorption 12 % plus élevée. À partir d'images SEM de nanoparticules de P3HT obtenues par étalement sur ITO d'une dilution ($0,1 \text{ mg mL}^{-1}$) dans une solution de 1:1 chloroforme/méthanol, on peut observer que le P3HT forme un réseau 3D à cause d'une agrégation rapide durant le séchage, avec un pas de réseau qui est de l'ordre de 20 à 30 nm.

Les auteurs appliquent alors le même principe d'effet d'un solvant « inamical/dipolaire » au contrôle de l'agrégation du P3HT dans les mélanges P3HT:PCBM. Dans le composite P3HT:PCBM, la composante en P3HT apparaît dans les deux formes agrégées et amorphes. Ils montrent alors que le rapport de P3HT dans la phase amorphe et agrégée peut être contrôlé par ajout d'un solvant dipolaire (nitrobenzène : NtB) à un solvant classique comme le chlorobenzène (CIB) ; selon que l'ajout a lieu lors de la mise en solution ou lors de l'étalement, il conduit le P3HT à s'agréger soit en nanoparticules, soit en nanodomains respectivement. Les références à des études précédentes indiquent que ces nanoparticules/nanodomains sont au moins partiellement cristallins.

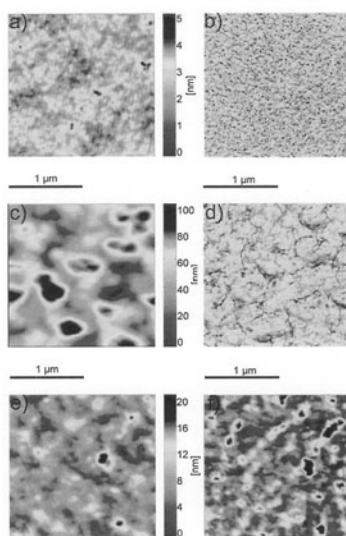


Figure 10.49. AFM en mode tapping avec images de topographie (à gauche) et images de phase (à droite) pour solutions directement étalées avec : (a,b) chlorobenzène. (c, d) chlorobenzène + 4,25 % NtB et (e,f) OX avec nano-fibre P3HT préformée.

La mise en évidence de ce changement entre phase amorphe ou cristalline est obtenue par le changement de forme du spectre UV-visible, et à l'aide d'images AFM des nanostructures ainsi formées (modes tapping et phase pour la figure 10.49).

De façon quantitative, les auteurs ont pu utiliser du P3HT dissout dans un solvant « ami » pour mesurer l'absorption de la phase amorphe ; quand un deuxième solvant de type dipolaire, mais miscible, est ajouté, le P3HT forme des nanoparticules qui conduisent à un spectre de l'état agrégé ou solide. Ainsi, et comme annoncé, par usage du principe d'addition d'un solvant polaire pour contrôler l'agrégation, les auteurs ont montré qu'ils pouvaient fabriquer des cellules solaires par ajout de nitrobenzène (NtB) au solvant primaire (CIB) avec un taux d'agrégation du P3HT entre 59 % (0 % de NtB) et 100 % (6,5 % en volume de NtB) : c'est le pic à 600 nm associé à la phase cristalline du P3HT qui est utilisé pour mettre en évidence ce phénomène. Les couches étalées avec plus de 4 % de NtB, contiennent en fait près de 100 % de P3HT agrégé. L'ajout de NtB produit la formation de domaines P3HT connectés durant le processus de séchage, si bien que des composants avec sensiblement 4 % de rendement sous illumination AM 1,5 peuvent être fabriqués sans des étapes de pré- ou post-traitements, tels que la filtration, le traitement thermique, ou l'imbibition par un solvant.

De façon plus précise, les auteurs ont étudié les caractéristiques (figure 10.50) du composite P3HT:PCBM correspondant au ratio 3:2 qui est selon les auteurs le ratio optimal pour des couches de 80 nm d'épaisseur.

Juste après étalement, les composants obtenus à partir de CIB et OX (o-xylène) amorphes ont des propriétés identiques avec un rendement $\approx 1,2$ % (figure 10.50-a). Avec le composant de type OX-np obtenu à partir d'une solution dans OX à haute température et ensuite agitée plusieurs jours à température ambiante (méthode dite semblable mais concurrente à celle de S. Berson où des nanofibres préformées sont utilisées), un rendement de 3,28 % est obtenu (voisin de celui de la méthode de S. Berson). Le rendement avec CIB/NtB pour un système totalement agrégé est de 3,94 %.

L'effet du traitement thermique est ensuite évalué (figure 10.50-b). Ce sont les composants CIB-amorphe et OX-amorphe qui, avec un traitement thermique à 150 °C pendant 15 min, présentent la plus grande amélioration, avec un rendement final de 4,3 %.

Avec un traitement thermique à 180 °C, la valeur élevée de J_{CC} ne change pas pour l'échantillon CIB/NtB, mais en revanche la V_{OC} augmente pour atteindre 0,66 V, ce qui conduit également à un rendement énergétique de 4,3 %.

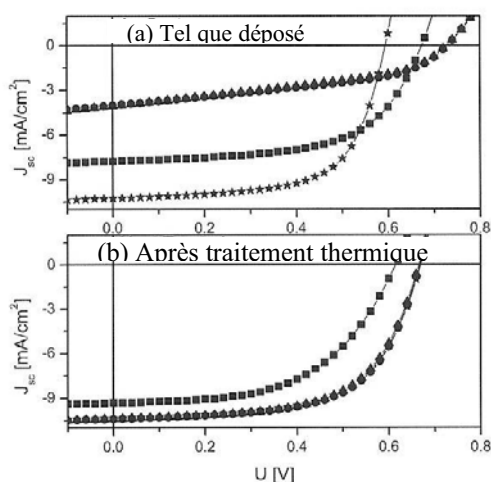


Figure 10.50. Caractéristique J_{CC} pour des composites obtenus (a) sans recuit et (b) avec recuit, et à partir de divers solvants : triangle : CIB amorphe
cercles : OX amorphe
carrés : OX-np (nanoparticules)
étoiles : CIB + NtB

Ainsi, après traitement thermique, les composants étalés à partir d'une solution amorphe de chlorobenzène (CIB) ou de o-xylène (OX), tout comme ceux étalés avec CIB mais contenant 4,25 % de NtB, présentent sensiblement les mêmes caractéristiques J(V).

Outre le relevé et l'étude des caractéristiques J(V) précédentes, des observations ont eu lieu avec des images AFM en mode tapping :

- les images de topographie (figure 10.49-gauche) précisent la rugosité des surfaces, qui apparaît la plus élevée avec le système CIB/NtB ;
- les images de phase (figure 10.49-droite) donnent généralement une image des changements de dureté de la surface.

Ainsi, sur les images de phase, les domaines agrégés de P3HT apparaissent sur la figure 10.49 en rouge-jaune, alors que les zones en PCBM apparaissent en cyan-bleu (si document en couleur). Les images de phase montrent pour le système CIB/NtB (figure 10.49-d) des domaines P3HT de plus grandes tailles avec, comparativement, des veines plus petites riches en PCBM. L'effet du traitement thermique est peu important sur les images AFM.

Dans le cas des films étalés avec OX et dans lesquels des fibres préformées de P3HT ont été incorporées (figure 10.49-e,f), l'accroissement du contenu agrégé accroît la qualité du composant obtenu, mais cela est limité car après traitement thermique la taille des domaines évolue peu à cause de l'exclusion du PCBM des domaines P3HT agrégés. Sur la figure 10.49-f, on voit notamment que le domaine PCBM y est plus important que pour les échantillons CIB-NtB (figure 10.49-d) et CIB-amorphes (figure 10.49-b) ; pour ces derniers, l'effet du traitement thermique est important, avec accroissement de la rugosité et de la taille des domaines.

7.1.4. Interprétation de l'origine de l'amélioration des performances des cellules HJV après recuit

Selon [man 07], l'origine des performances des cellules solaires organiques HJV vient d'une plus grande efficacité de la dissociation e-trous et non d'une amélioration des propriétés de transport. Pour arriver à une telle conclusion, une étude expérimentale a montré séparément pour les trous et les électrons que l'effet d'un recuit n'est pas d'améliorer les propriétés de transport du composite étudié MDMO-PPV:PF1CVTP: les courbes J(V) sous illumination sont pratiquement identiques avant et après recuit pour des composants transportant uniquement soit des trous, soit des électrons, et les caractéristiques J(V) dans le noir sont identiques pour des cellules solaires non recuites et recuites. De plus, les courants de fuite restent identiques, ce ne peut pas être la suppression d'aspérités lors du recuit qui peut expliquer l'amélioration des cellules après recuit. (Ce n'est donc pas un accroissement des valeurs de mobilité qui explique l'amélioration en transportant les charges plus rapidement, ce qui diminuerait les pertes par recombinaison, et favoriserait en contrepartie leur dissociation.)

En utilisant les résultats de transport de charges après recuit précédents, et en exploitant un modèle antérieurement mis au point ([kos 05]) pour déterminer le photocourant, il est finalement montré dans [man 07] que les améliorations du facteur de remplissage et du photocourant proviennent d'un accroissement de la distance a de séparation initiale électron-trou, qui passe de $a = 0,78$ nm (non recuit) à $a = 1,2$ (recuit) (et aussi d'une modification de la constante de recombinaison dont la valeur k_f devrait passer de $1,6 \times 10^3$ s⁻¹ [état non recuit] à $9,5 \times 10^3$ s⁻¹ [état recuit]). L'accroissement de a proviendrait d'un changement de morphologie suite au recuit : avant recuit, les deux polymères sont fortement inter-mixés, ce qui conduit à une forte localisation des électrons et des trous ; suite au recuit, il se produit une plus large séparation de phases, donnant de plus grands domaines de chaque polymère. Les charges n'étant pas confinées par le décalage des états d'énergie entre les 2 polymères, il se produit une plus grande délocalisation de ces dernières : tout en restant initialement liées par des interactions

coulombiennes, leur plus grand éloignement dans l'état recuit facilite alors leur séparation.

L'optimisation des cellules organiques nécessiterait alors des matériaux à permittivité diélectrique plus élevée (pour diminuer l'interaction coulombienne) et à grande mobilité.

7.1.5. Contrôle de la nanomorphologie à partir de la variation de la concentration dans le solvant de chaque composant du composite

Une étude de la nanomorphologie et de son effet sur les paramètres optoélectroniques a été conduite à partir de la mise en évidence de sa dépendance avec les concentrations en matériaux dans les solutions qui servent à réaliser le composite [rad 10]. Ainsi, la proportion entre le P3HT et le PCBM reste fixée à la valeur 1:0,8 pour le rapport en masse X/Y dans P3HT:PCBM, rapport conduisant *a priori* à des composants de qualité ; ce qui varie est la masse X (en mg) de P3HT et Y (en mg) de PCBM dans 1 mL (qui reste donc fixe) de solvant (chlorobenzène) : bien que X et Y varient, le rapport X/Y reste ainsi constant. Les procédures de réalisation du composite restent celles couramment employées (solution de P3HT agitée à 80 °C durant 30 min versée dans la solution de PCBM soumise au préalable 30 min aux ultra-sons ; ensuite filtration du mélange, puis chauffage à 50 °C sous flux d'azote durant 30 min en boîte à gants ; ensuite recuit à 100 °C pendant 10 min).

Il est alors observé que l'absorption optique est plus élevée pour le rapport X : Y = 20 : 16 que pour le rapport 10 :8, et une augmentation de cette absorption avec le recuit est également relevée (analyse à partir des pics à 336 nm caractéristiques du PCBM et à 512 nm caractéristiques du P3HT) ; de plus, les deux faibles pics pour les échantillons non recuits à 554 et 604 nm (caractéristiques d'une re-cristallisation du P3HT) sont déplacés vers le rouge, sont plus intenses et mieux résolus après recuit ; cela est caractéristique d'un taux de cristallinité plus élevé pour les échantillons recuits, avec selon la littérature une diffusion du PCBM dans la matrice P3HT donnant un accroissement de la surface d'interface donneur-accepteur.

Les caractéristiques J(V) sous irradiation (80 mW/cm²) pour X : Y = 20 : 16 montrent que le recuit le plus adéquat est celui effectué à 100 °C (comme annoncé précédemment), avec un rendement énergétique η_e de 3,96 %. Alors que sous l'effet des différents recuits, les spectres IPCE varient relativement peu dans la zone d'absorption du P3HT, ils augmentent considérablement dans la zone (350 – 450 nm) d'absorption du PCBM, y montrant l'amélioration de la conversion photons-électrons avec sans doute une plus grande cristallinité des domaines PCBM. Pour les domaines du P3HT, l'effet du recuit doit plutôt concerner une augmentation de la mobilité des porteurs (croissance de J_{CC} alors que EQE n'augmente que faiblement). Une étude semblable des caractéristiques J(V) a été effectuée pour les échantillons recuits dans les conditions optimales en fonction de différentes valeurs X et Y pour le rapport X : Y maintenu constant : X : Y = 10 : 8 – 20 : 16 – 25 : 20 – 30 : 24 – 35 : 28 – 40 : 32 (mg : mg). Les performances optimales ($\eta_e = 4,25$ %, FF = 0,43) sont obtenues pour X : Y = 30 : 24. Les images AFM ne sont pas très explicites au sujet de l'évolution de la phase du système sous l'influence de la concentration dans les solvants ; cependant il semble probable qu'une augmentation de cette concentration limite l'espace libre dans la phase liquide, retardant alors la décomposition spinodale [kur 87] du composite qui s'effectue probablement avec une cinétique plus rapide lorsque l'espace libre entre cristallites est plus grand : le résultat est que la séparation de phase est augmentée pour les faibles

concentrations (petites valeurs de X et Y). En fait, l'optimisation de la concentration étudiée résulte d'un compromis entre la taille des domaines, qui doit rester de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion des excitons, et la surface de l'interface donneur-accepteur avec une interpénétration des réseaux P3HT et des domaines cristallins PCBM.

7.1.6. Cas particulier de l'hétérojonction P3HT : C₆₀

Les cellules organiques avec comme couche active le donneur P3HT et le C₆₀ comme accepteur ont été très peu étudiées : cela est dû à la plus faible solubilité du C₆₀ que du PCBM dans le P3HT [gei 08]. Les faibles rendements obtenus : 2,2 % pour une structure HJV et 2,6 % pour une structure bi-couche après recuits, sont attribués à une mauvaise morphologie du système : dans le cas du bi-couche non recuit, il apparaît une porosité du P3HT qui permet au C₆₀ de pénétrer et même de traverser la couche P3HT pour atteindre l'anode. Une amélioration de la morphologie du système composite a été proposée en utilisant du C₆₀ solubilisé à l'aide d'additifs : le rendement est alors clairement amélioré en passant d'environ 1 % à environ 2 % pour les structures alors testées [lee2 09].

7.2. Rôle de couches spécifiques

7.2.1. Cas des cellules solaires à base de petites molécules : effet d'une couche tampon (BCP, TPBI) ; couche de blocage d'excitons

Les cellules solaires organiques, notamment celles à base de petites molécules (CuPc/C₆₀), ont leur rendement (notamment) amélioré par la présence d'une couche de BCP (figure 9.19-e) : cette couche semble jouer le rôle de couche de blocage des excitons (EBL), réduit la pénétration des atomes vaporisés à chaud durant le dépôt de la cathode (Al), et protège ainsi les couches organiques durant le dépôt de cette cathode. Des rendements de 5,7 % ont été ainsi obtenus par l'équipe de Forrest [xue 04] pour une structure tandem (cf. § 7.3), mais un groupe de recherche de l'université de Shanghai [wu 07] a relevé que les cellules incluant une couche BCP sont alors particulièrement instables : 20 min à l'air libre suffisent pour diviser le rendement par deux.

Ainsi, sur la figure 10.51-a qui concerne un composant simplifié avec comme couche « active simplifiée » le seul C₆₀, et qui représente la mesure en atmosphère d'oxygène pur du courant en fonction du temps, on note :

- une décroissance du courant durant les 3 premières minutes dans les deux cas (avec ou sans couche de BCP), attribuée à pénétration de l'oxygène dans la couche de C₆₀ : l'oxygène crée dans le C₆₀ des pièges profonds à électrons qui produisent une diminution de la mobilité et du courant ;
- que cette décroissance du courant est largement accrue lorsqu'une couche de BCP est déposée (au bout de 1 800 s le courant est diminué de 58 % avec la couche de BCP alors qu'il ne diminue que de 25 % en l'absence de BCP).

L'instabilité de la BCP apparaît comme responsable de ce comportement : en effet cette couche cristallise facilement, comme le montre la figure 10.51-b (microscopie en lumière polarisée) où les zones claires correspondent aux zones cristallisées de BCP, qui n'existent pas si on remplace la BCP par une nouvelle molécule : le 1,3,5-tris(2-N-phénylbenzimidazolyl) benzène (TPBI). La croissance de la cristallisation de la BCP explique la dégradation des cellules solaires au cours du temps, car alors deux effets néfastes peuvent notamment se produire :

- l'interface entre C60 et la cathode, où est insérée la BCP, est endommagée par la cristallisation, et il est plus difficile aux électrons de traverser cette interface endommagée ;
- les interstices générés par la cristallisation deviennent un canal propice au passage de l'oxygène qui dégrade le C60.

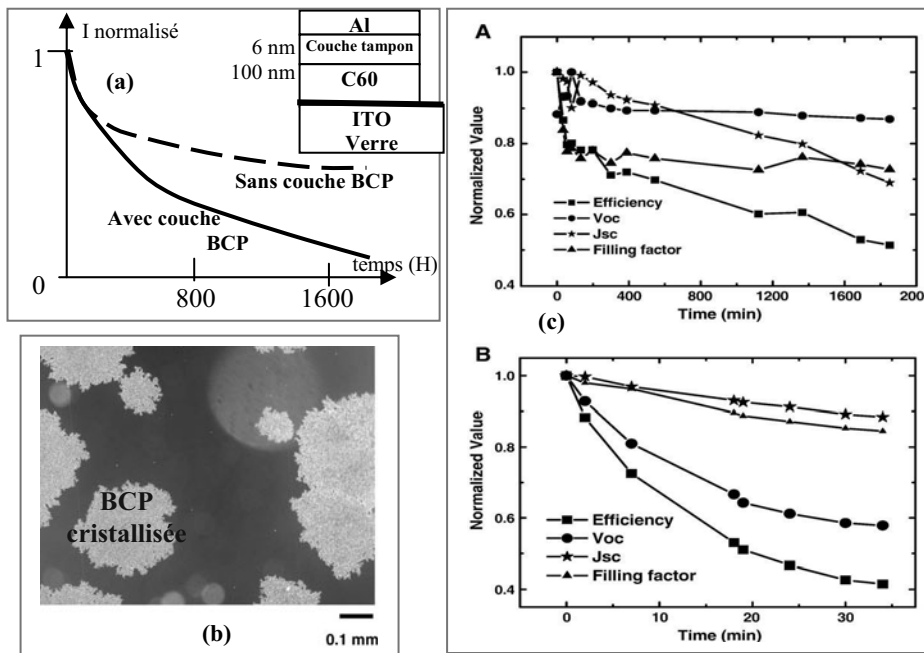


Figure 10.51. (a) Courbes comparatives de décroissance du courant à l'air libre pour un composant avec ou sans couche de BCP, (b) zone BCP cristallisée et (c) évolution des paramètres photovoltaïques en fonction du temps pour la structure ITO/CuPc/C60/Couche tampon/Al lorsque (A) couche tampon \equiv TPBI et (B) couche tampon \equiv BCP (b) et (c) ([wu 07] © Clearance center Elsevier/TSF 2010).

En remplacement du BCP, le groupe de Shangaï a proposé un matériau à large gap et forte mobilité : le TPBI, avec des orbitales LUMO et HOMO à 3,1 eV et 6,2 eV respectivement ; ce matériau joue d'une part un bon rôle en bloquant la diffusion des excitons (EBL) entre le C60 et la cathode, et d'autre part en protégeant la couche organique durant le dépôt des atomes (chauds) d'aluminium, qui généreraient des centres de recombinaison pour les excitons. De plus la forte mobilité des porteurs dans ce matériau y facilite le transport des électrons qui, suite à la dissociation des excitons aux interfaces CuPc/C60, peuvent alors facilement rejoindre la cathode.

Ainsi, à la figure 10.51-c(A), on voit le très bon effet de la couche TPBI lorsqu'elle est incluse comme couche tampon dans une cellule solaire (ITO/CuPc/C60/TPBI/Al) ; à titre comparatif, la figure 10.51-c(B) est relative à la même structure sauf que la BCP remplace le TPBI, et on note alors une diminution beaucoup plus rapide des paramètres optoélectroniques (rendement et tension de circuit ouvert).

Pour une même cellule, avec ou sans couche tampon de TPBI, le rendement énergétique obtenu est respectivement de 2,32 % et 0,34 % : les matériaux organiques de

la couche active (CuPc et C60) utilisés semblent donc être de pureté moyenne (pour obtenir un rendement modeste), et le résultat final (amélioration par la couche TPBI) est sans doute périalisé : cf. remarque suivante.

7.2.2. Remarque : rôle de la pureté des matériaux

Le rôle de la pureté est extrêmement important dans les systèmes OPV à base de petites molécules : c'est ainsi qu'il a été montré avec une double hétérostructure de type : CuPc (20 nm)/PTCBI (25 nm)/BCP (10 nm)/Ag, où les matériaux BCP et PTCBI (un dérivé du pérylène) sont purifiés préalablement aux dépôts, que le rendement peut passer de 0,26 % à 1,4 % avec un seul accroissement du degré de pureté de CuPc [sal 05].

Le comparatif entre résultats (rendements) émanant de différents laboratoires peut ainsi être biaisé : outre les mesures physiques (par exemple plus ou moins bonne utilisation du « mismatch facteur comme nous l'avons vu), l'état de pureté conditionne les résultats. Ainsi, pour la même structure ITO/pentacène/C60/BCP/cathode, les rendements énergétiques annoncés de 2,7 % [yoo 04] et 1,8 % [kin 07] ne peuvent que difficilement être expliqués par l'utilisation respective d'une cathode Al ($W_s = 4,2$ eV) ou d'une cathode Ag ($W_s = 4,3$ eV).

7.2.3. Accroissement de la tension de circuit ouvert des cellules solaires organiques par inclusion d'une mince couche de phtalocyanine métallique [kin 07]

Dans les cellules organiques à base de petites molécules et à hétérojonction de volume, il est difficile de contrôler la formation des zones interpénétrées par le seul procédé de fabrication et les recuits adéquats [bro 04]. De plus, il n'y a pas d'accroissement de la tension de circuit ouvert V_{CO} , d'où la nécessité de développer de nouvelles structures, qui tout en maintenant J_{CC} permettent d'accroître la V_{CO} .

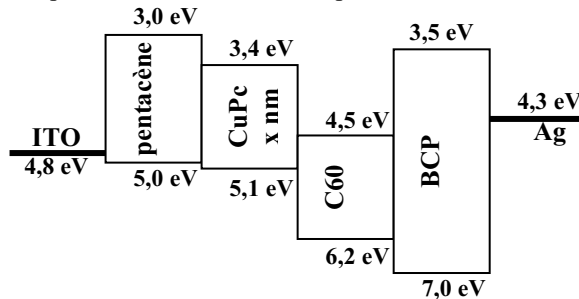


Figure 10.52-a. Structure de bande avec couche CuPc de largeur x variable.

Pour cela, il est possible d'utiliser au niveau de la couche active des multi-interfaces à séparation de charges (MCS) [kin 07] : considérons la structure (figure 10.52-a) ITO/pentacène/ CuPc/C60/BCP/Ag où le pentacène et une phtalocyanine (CuPc ou ZnPc) sont utilisés comme matériau de type p pour former une jonction p-n avec le C60 (accepteur). La HOMO du pentacène étant située à 5,0 eV et celle de la phtalocyanine à 5,1 eV, l'insertion d'une phtalocyanine entre le pentacène et le C60 accroît (mais de 0,1 V seulement) la différence d'énergie entre la LUMO de l'accepteur (située à 4,5 eV pour le matériau n de type C₆₀) et la HOMO du donneur (matériau p) : il devrait en résulter un accroissement de la V_{CO} .

Expérimentalement le composant étudié est de type ITO/pentacène (50 nm)/CuPc(x nm)/C60 (40 nm)/BCP (20 nm)/Ag (100 nm), avec x , épaisseur de la couche CuPc,

variant de 0 à 10 nm. La variation de V_{CO} et J_{CC} qui en résulte peut alors être attribuée à un changement de l'interface de séparation qui passe graduellement de l'interface pentacène-C60 à l'interface CuPc-C60 ; dans le même temps, la V_{CO} passe de 0,37 V (interface pentacène-C60) à 0,47 V (interface CuPc-C60) alors que J_{CC} présente un plateau pour x variant de 0 à 2 nm, puis décroît. Il en résulte un rendement maximum autour de $x = 2$ nm, valeur pour laquelle on peut considérer qu'on a simultanément une interface pentacène-C60 et une interface CuPc-C60, avec par conséquent la coexistence de deux interfaces de séparation, comme le confirment les spectres d'IPCE sur lesquels on voit apparaître simultanément les deux contributions (du pentacène et de la CuPc). Le meilleur rendement ne dépasse cependant guère les 2 %.

7.2.4. Réalisation d'une jonction polymère de type p-i-n pour accroître la tension de circuit ouvert (V_{CO})

Pour transcrire en électronique organique les principes du photovoltaïque inorganique, des chercheurs [zha 07] ont eu recours à des diodes électrochimiques dans lesquelles le matériau organique peut être dopé n ou p in situ par application d'une tension de polarisation (entre 150 et 400 V pour des films de 1,5 mm). Ici le matériau est un composite de polymère luminescent (le MEH-PPV ou mieux un colorant) avec un polymère ionique solvatant. La jonction planaire pn alors formée est visualisée par illumination UV en exploitant le fait que les zones fortement dopées p sont noires suite à l'extinction de la lumière par les centres dopants. Avant relaxation thermique, la jonction pn présente sous éclairage (300 mW/cm²) une tension de circuit ouvert (V_{CO}) relativement faible (0,48 V) et un courant de court-circuit faible ($I_{CC} \approx 90$ nA).

Après relaxation thermique (« chauffage » à 270 K puis refroidissement à 180 K), il se produit une « relaxation du dopage » avec apparition d'une structure électronique p-i-n : sous éclairage, la V_{CO} (et dans une moindre mesure I_{CC}) est accrue (plus que triplée avec $V_{CO} = 1,57$ V). Cela est attribué à l'expansion de la région de déplétion où le champ interne est généré, et à l'augmentation de la largeur du gap optique dans la région dé-dopée.

7.2.5. Augmentation du rendement par dopage optique des couches actives

Pour illustrer cet effet, nous allons considérer le cas de la structure D-A de type CuPc/C₆₀, où le dopant optique est le rubrène [cha 07] : le rendement global (§4.1.1) est $\eta_{\text{résultant}} = \eta_A \cdot \eta_{\text{diff}} \cdot \eta_{\text{TC}} \cdot \eta_{\text{tr}} \cdot \eta_{\text{cc}}$, et sur le plan pratique, dans les cellules HJV, ce sont surtout les rendements η_A (rendement optique) et η_{TC} (rendement de dissociation des excitons) que l'on peut chercher à améliorer. En effet, et comme nous l'avons longuement vu, seuls les photons absorbés sur une épaisseur de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion des excitons peuvent conduire de façon efficace à la photogénération des charges. Il en résulte que les épaisseurs des cellules bi-couches sont souvent insuffisantes pour absorber convenablement le rayonnement solaire, alors que les cellules HJV limitent cet inconvénient en proposant sur toute l'épaisseur des films des interfaces de dissociation : dans ce cas-là $\eta_{\text{diff}} \approx 100$ % peut être envisagé [cha 07], et il reste alors à augmenter η_A et η_{TC} , ce qui ici est réalisé en incluant le rubrène (tétraphénylanphacène) successivement dans la couche de :

- CuPC (figure 10.52-b) :

structure ITO/CuPC(10 nm)/rubrène :CuPc (10 nm/C60(40 nm) /BPhen(5 nm)/Al ;

- puis dans la couche C60 :

structure ITO/CuPC(20 nm)/rubrène : C60(10 nm) /C60 (30 nm)/BPhen(5 nm)/Al ;

- et finalement dans les 2 couches : structure ITO/CuPc (10 nm)/50 % rubrène : CuPc(10 nm)/ 50 % rubrène : C60 (10 nm) /C60 (30 nm) BPhen (5 nm)/Al.

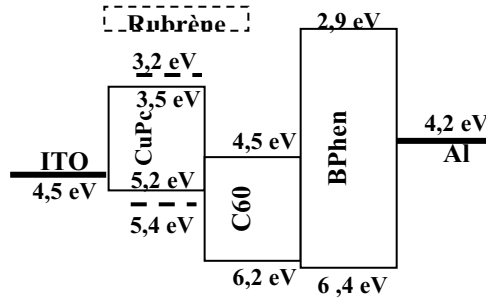


Figure 10.52-b. Structure avec dopage optique de type rubrène.

Expérimentalement, on relève la contribution à l'absorption optique du rubrène (pics à 465, 495, 529 nm), et on remarque aussi que des trop fortes concentrations (70 %) de rubrène pénalisent la contribution de la CuPc à l'absorption.

Pour la première structure, les paramètres photovoltaïques en fonction de la concentration indiquent que le meilleur rendement obtenu est de 4,72 % pour une concentration de 50 % en rubrène : l'amélioration par rapport aux structures vierges en rubrène provient, comme dans les HJV, d'une amélioration de η_{TC} en créant des interfaces dans le volume, et aussi d'un accroissement de η_A . La décroissance observée du facteur de remplissage est attribuée à la présence de pièges profonds dans le rubrène qui réduit la mobilité des trous dans le composite CuPc : rubrène, d'où un accroissement de la résistance série R_s . L'accroissement de V_{CO} est attribué à la présence d'interfaces rubrène/C60 : ils sont tels que leur contribution à V_{CO} apporte des écarts plus importants (entre le niveau HOMO du rubrène et la LUMO du C60) que les écarts dus à la contribution des seuls interfaces CuPc/C60 qui existeraient si la couche n'était pas dopée (écarts HOMO de la CuPc et LUMO du C60).

Pour la 2^e structure, le rendement maximum (obtenu pour une concentration de 50 % de rubrène) est de 3,89 %, avec un facteur de remplissage qui décroît pour des raisons similaires au cas de la structure 1 (mobilité des électrons inférieure de quatre ordres de grandeur dans le rubrène par rapport au C60).

Finalement en dopant les deux couches actives (CuPc et C60) chacune avec 50 % de rubrène on obtient un rendement de 5,58 %, avec $V_{CO} = 0,58$ V, $J_{SC} = 30,1$ mA/cm² et $FF = 0,32$, ce qui double le rendement par rapport à un composant sans dopage des couches actives par le colorant rubrène.

En conclusion, l'amélioration est attribuée à l'accroissement de η_{TC} et à une meilleure couverture du spectre solaire (en termes d'absorption) ; des améliorations futures peuvent être envisagées par l'usage de colorants avec des mobilités plus élevées.

Remarque : la structure rubrène-C60 a été étudiée, et il a été montré qu'elle pouvait bien fonctionner comme un composant à double fonction : génération de lumière et de courant. En OPV, un rendement énergétique de 3 % a même été trouvé, ce qui est assez remarquable compte tenu du fait que l'un des constituants de la couche active est luminescent (ce qui, relèvent les auteurs de l'étude [pan 09], n'est pas contradictoire, car le taux de recombinaison est proportionnel au produit des concentrations d'électrons et de trous à la jonction, et que ce taux est plus faible

sous exposition au rayonnement solaire (avec un courant de l'ordre de 5 mA/cm^2) qu'en régime d'injection (courant de l'ordre de 10 mA/cm^2).

7.2.6. Intérêt des couches de type TiO_x

De façon classique, les couches de TiO_2 ont été identifiées comme étant des couches de transport d'électrons ; en fait, les niveaux LUMO et HOMO sont respectivement positionnés (par rapport au vide) à 4,4 et 8,1 eV, si bien que la bande de conduction de TiO_2 est proche du niveau de Fermi de Al. Aussi, avec sa large bande interdite, TiO_2 peut se comporter comme une couche de blocage des trous et des excitons ; de plus, en l'insérant entre la couche active et l'électrode Al, cette couche TiO_2 peut protéger la couche active d'une dégradation. Un autre effet bénéfique d'une couche de TiO_x est celui d'« espaceur » optique [kim 06]. Cependant, en jouant sur une préparation de la couche TiO_x différente de celle ayant conduit à ce seul rôle d'espaceur optique, nous allons voir qu'il est possible de faire jouer à cette couche TiO_x le rôle de couche de blocage de trous à l'interface avec le composite organique [hay 07].

7.2.6.1. Comportement comme couche de blocage de trous (HBL)

Le composant étudié [hay 07] est ITO ($5 \Omega/$)/PEDOT-P NHC/P3HT:PCBM (recuit 4 min à 140°C)/ TiO_x /Al, avec TiO_x déposé à la tournette sans traitement thermique ($\text{Ti}[\text{OC}_3\text{H}_7]_4$ est en fait hydrolysé) ; le composite de couche active est obtenu après dissolution dans le chlorobenzène. L'épaisseur de la couche de TiO_x dépend de la concentration de Ti dans la solution ; le rendement des cellules dépend fortement de l'épaisseur de la couche TiO_x et de la présence ou non de cette couche : en son absence, le rendement varie entre 1,4 et 2 % ; avec une épaisseur de TiO_x variant de 5 à 11 nm le rendement maximum atteint environ 4 % (figure 10.53) ; une épaisseur plus grande de TiO_x abaisse le rendement suite à un accroissement de la résistance série.

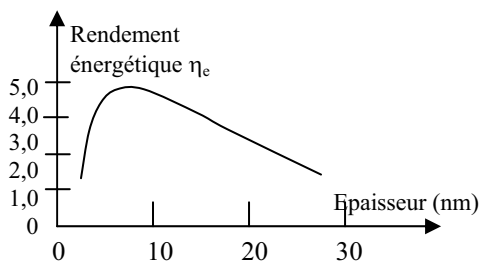


Figure 10.53. Exemple d'évolution du rendement énergétique en fonction de l'épaisseur de TiO_x .

Dans le même temps (et pour cette épaisseur de TiO_x comprise entre 5 et 11 nm), d'autres paramètres optoélectroniques sont également grandement améliorés : FF passe de 0,5 à 0,7 et V_{CO} de 0,4 à 0,6 V ; I_{CC} est amélioré mais en proportion moindre (comportement différent de celui relevé par [kim 06] où c'était ce paramètre I_{CC} qui était essentiellement amélioré... mais pour d'autres raisons).

Les tracés de R_s et R_p en fonction de l'épaisseur montrent que c'est essentiellement R_p qui est améliorée (augmentation d'un facteur 5) : l'accroissement de V_{CO} et FF est ainsi attribué à l'amélioration de R_p . Des épaisseurs plus grandes de TiO_x diminuent la conductivité de cette couche : division par 5 en passant de 10 à 50 nm ; il en résulte pour ces épaisseurs un accroissement de R_s et un abaissement de I_{CC} , V_{CO} et FF (figure 10.23).

Le facteur de rectification (rapport du module des courants d'obscurité à + 2 et - 2 V) est aussi significativement augmenté par la présence de la couche TiO_x .

De plus, la stabilité de la cellule est améliorée par la présence de cette couche de TiO_x : en présence de cette couche, le courant I_{CC} normalisé décroît de 1 à 0,94 au bout de 100 h d'exposition de la cellule au spectre solaire ; en l'absence de cette couche, la décroissance est de 1 à pratiquement 0. Il apparaît aussi un photoblanchiment : l'absorbance à 500 nm (égale environ à 0,5 juste après fabrication des structures) passe au bout de 150 h à 0,25 ou 0,1 en présence ou non de la couche TiO_x . La couche de TiO_x limite ainsi l'oxydation des couches mais ne bloque pas totalement l'oxygène de l'air ; selon [hay 07], elle doit alors jouer un autre rôle important en bloquant la diffusion de Al et en prévenant sa réaction avec les couches organiques.

7.2.6.2. Couche de TiO_x comme couche de protection pour produire des cellules stables à l'air libre

Le laboratoire de A. Heeger a montré en 2007 [lee 07] l'intérêt général des couches d'oxyde de titane (TiO_x) en électronique organique pour :

- d'une part, protéger les minces couches organiques (100 nm) de la diffusion de l'oxygène et de la vapeur d'eau, ce qui accroît considérablement la durée de vie des composants organiques, OLEDs ou cellules photovoltaïques organiques comme les résultats décrits ci-dessous vont le prouver ;
- d'autre part, renforcer l'injection ou l'extraction des électrons au contact de la cathode, ce qui augmente les performances optoélectroniques. Le rôle d'espaceur optique dans les cellules photovoltaïques est aussi possible (comme déjà vu).

La structure testée dans la référence [lee 07] est de type verre/ITO/PEDOT:PSS/couche active/ TiO_x /Al : plutôt que d'utiliser des couches TiO_2 classiquement obtenues à des températures supérieures à 450 °C qui détruiraient les matériaux organiques, les auteurs proposent l'utilisation de couches TiO_x obtenues par un processus sol-gel, directement déposées sur les couches actives de polymère. Dans TiO_x les sites déficients en oxygène agissent comme donneurs d'électrons, ce qui produit une densité relativement élevée de porteurs électroniques avec un transport de type n ; de plus, bien que le matériau apparaisse comme amorphe, la mobilité y est élevée, de l'ordre de $1,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$, ce qui est plus élevé que dans les films d'oxyde amorphes généralement obtenus par les procédés sol-gel.

L'effet de protection et de récupération de l'oxygène/vapeur d'eau (dans les sites déficients en oxygène) des couches TiO_x est mis en évidence par comparaison des spectres de photoluminescence du polyfluorène (PF) protégé ou non par une telle couche de TiO_x : après recuit pendant 15 h à 150 °C, en l'absence de cette couche il apparaît entre 500 et 600 nm une large bande d'émission (décalage de l'émission du bleu vers le vert) caractéristique de la dégradation du polyfluorène. Le rôle protecteur (et récupérateur) de la couche de TiO_x est montré aussi bien dans la configuration verre/ TiO_x /PF que verre/PF/ TiO_x . La spectroscopie XPS permet d'obtenir le rapport relatif $[\text{O}_{1s}]/[\text{C}_{1s}]$, dont la valeur est considérablement réduite par la présence de la couche TiO_x .

L'effet des couches TiO_x sur l'amélioration des durées de vie est mis en évidence aussi bien dans le cas des OLEDs que des cellules photovoltaïques organiques : dans ce dernier cas la densité de courant de court-circuit J_{cc} reste stable suite à une exposition de 5 h à l'air pour une cellule avec couche de TiO_x alors que la densité J_{cc} est diminuée par un facteur 2 avec une cellule sans couche de TiO_x ; il en résulte (figure 10.54-a) un fort

accroissement de la durée de vie, également relevé dans le cas des OLEDs (figure 10.54b).

En accord avec ces résultats, il peut être conclu que la couche de TiO_x suffit, à l'exclusion d'autres couches d'encapsulation, pour produire des composants électroniques plastiques, flexibles et imprimables avec une durée de vie « suffisante ».

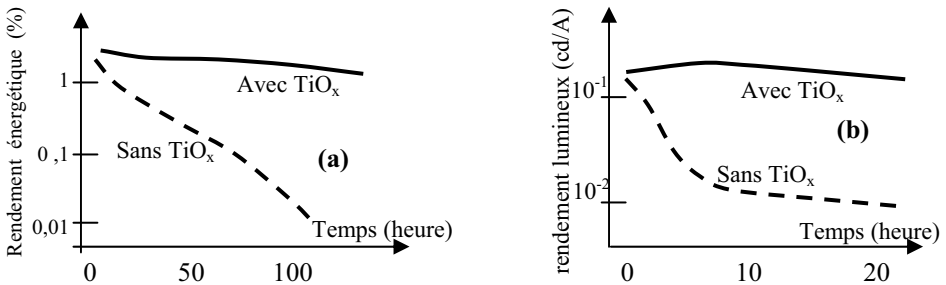


Figure 10.54. Exemple de durée de vie avec ou sans couche TiO_x (a) d'une cellule photovoltaïque organique et (b) d'une OLED.

7.3 Cellules solaires organiques tandem (de type multi-jonctions)

7.3.1. Leur intérêt et leur principe de fonctionnement

En OPV, les faibles mobilités des électrons et des trous conjuguées avec un spectre d'absorption relativement étroit des organiques conduisent à des performances relativement faibles des cellules solaires puisque, jusqu'en 2008, les rendements typiquement obtenus sont de l'ordre de 4 à 6 %, ce qui limite les applications pratiques. Nous avons vu certaines voies d'amélioration, et nous en détaillerons une autre au paragraphe 8 concernant l'optimisation de la position des niveaux HOM et LUMO du couple D-A. Toutefois, et quoi qu'il en soit, pour améliorer l'absorption du rayonnement solaire, des matériaux à large bande d'absorption doivent être développés. Ainsi différents absorbants à bande étroite peuvent être empilés dans des jonctions multiples : quand 2 (ou plus) matériaux donneurs avec des spectres d'absorption qui ne se recouvrent pas sont utilisés dans une cellule tandem (ou multiple), une plus grande largeur du spectre solaire (domaine visible et partiellement IR) peut être absorbée.

Finalement, les cellules tandem ont été développées pour contourner les limitations en absorption des cellules minces, avec notamment l'avantage d'obtenir soit une tension de circuit ouvert qui peut être multipliée par deux avec deux cellules en série, soit un courant J_{CC} augmenté par addition des courants dans une configuration de cellules parallèles (figure 10.55-a).

Le diagramme d'énergie pour des cellules de type $Ag/CuPc/PTCBI/Ag$ prend alors la forme de la figure 10.55-b, où on voit clairement l'effet d'addition des V_{CO} en configuration série. En contrepartie, il existe malheureusement des inconvénients :

- la mince couche d'or [d'épaisseur $\gg 100$ nm] qui doit être insérée entre les deux cellules limite la lumière incidente sur la deuxième cellule ;
- la résistance série se trouve augmentée ;
- bien souvent, on peut alors observer un abaissement du rendement énergétique.

La solution généralement retenue est alors de remplacer la couche d'or entre les deux cellules par l'incorporation d'un cluster d'Ag de la taille du nanomètre.

De façon pratique, différentes approches ont eu lieu ces dernières années, qui dépendent du type de matériaux impliqués ainsi que du type des couches de séparation/recombinaison. Les cellules tandem/multiples peuvent alors être rangées en trois classes [had 08] : 1. cellules tandem (ou multiples) où ce sont des matériaux moléculaires qui sont utilisés aussi bien pour la jonction basse (du dessous) que pour la jonction haute (du dessus) ;

2. cellules hybrides où ce sont des semi-conducteurs polymères déposés à la tournette qui forment la jonction du dessous, alors que ce sont des matériaux moléculaires déposés par évaporation sous vide qui constituent la jonction du dessus ;

3. cellules obtenues par voie humide où ce sont des matériaux solubles (polymères déposés à la tournette à partir d'une solution) qui sont utilisés aussi bien pour la jonction du dessous que pour la jonction du dessus (avec tous les problèmes de compatibilités de solvants que cela entraîne).

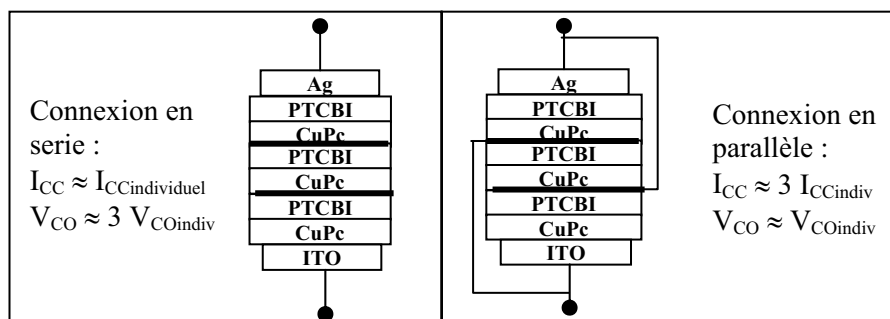


Figure 10.55-a. Multijonctions en configuration série (à gauche) ou parallèle (à droite).

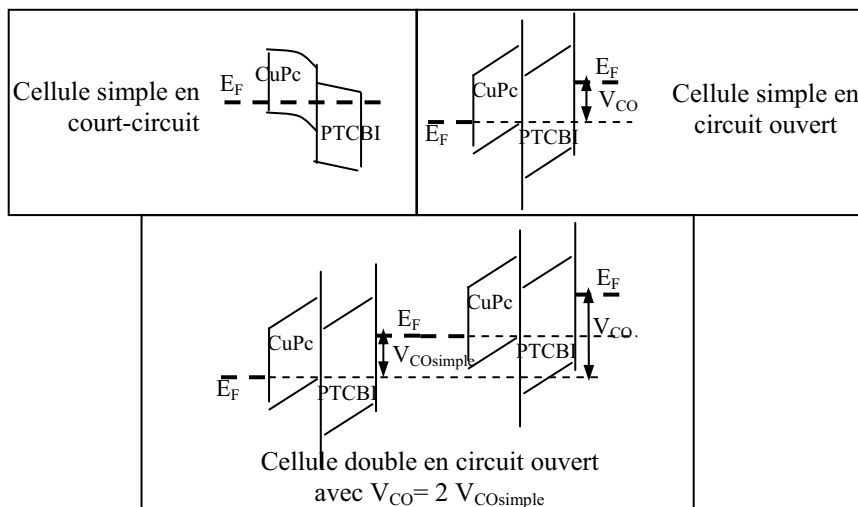


Figure 10.55-b. Diagrammes d'énergie montrant que pour une cellule série $V_{CO} = 2 V_{CO\text{simple}}$.

7.3.2. Cellules tandem/multiples à base de petites molécules

Leur avantage est que différentes couches de donneurs et accepteurs peuvent être déposées/codéposées par voie sèche avec des interfaces abruptes entre elles ; l'inconvénient est la durée relativement longue du dépôt, ce qui est pénalisant pour réaliser de grandes surfaces.

Au niveau de la structure électronique, on a la configuration des figures 10.55, où le donneur est une phthalocyanine de cuivre (CuPc) et l'accepteur est un dérivé du pérylène (PTCBI). Une mince couche de cluster d'argent (0,5 nm) a été d'abord utilisée pour permettre la recombinaison des charges à l'interface entre les 2 cellules [yak 02].

Cependant, la mise en série des deux simples hétérojonctions juxtaposées conduit à la formation d'une hétérojonction inverse (entre le donneur de la cellule du dessus et l'accepteur de celle du dessous), et c'est pour supprimer/limiter cet effet, que la couche de cluster (couche mince et discontinue) d'argent est déposée. Son épaisseur doit être limitée à 0,5 nm car au-delà la couche métallique devient absorbante et pénalise le courant délivré par la cellule supérieure ; le courant pour cette structure tandem série étant fixé par la cellule qui débite le moins, il en résulte que le courant de court-circuit est plutôt diminué par rapport à une simple jonction ; les performances optimisées sont $V_{CO} = 2 \times 0,45 \text{ V} = 0,9 \text{ V}$ et $J_{CC} = 6,3 \text{ mA/cm}^2$.

L'utilisation de cellules multiples (empilement de 3 puis 4 simples hétérojonctions) n'a pas permis d'améliorer les performances de la cellule tandem, qui au mieux donne un rendement de 2,5 %. Cela est dû au fait que si une des cellules débite plus de courant que sa voisine, il en résulte au niveau de l'interface une accumulation d'un type de charge (non compensé/annihilé par la cellule voisine moins performante) qui pénalise la tension effective aux bornes de cette cellule voisine.

Remarque : on notera que la longueur de diffusion d'un exciton étant généralement de l'ordre de 10 à 20 nm (épaisseur requise pour la couche de donneur afin que les excitons puissent atteindre l'interface D-A), cette longueur est bien moindre que l'épaisseur nécessaire (150 nm) pour absorber le rayonnement solaire ; il en résulte que les structures multi-jonctions contribuent à contourner ce problème.

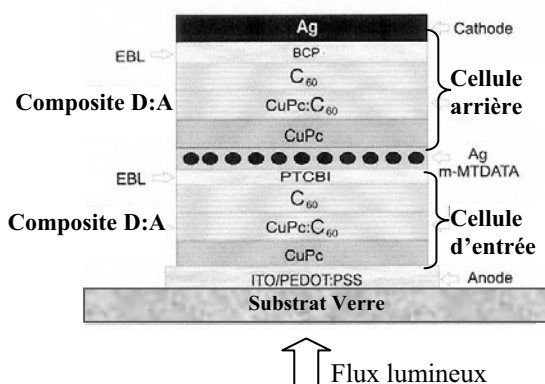


Figure 10.56. Structure hybride plane-composite.

Différentes améliorations ont été apportées pour conduire à la configuration de la figure 10.56, dite cellule hybride plane et composite [xue 04] :

- remplacement du PTCBI par le C60 pour lequel la longueur de diffusion des excitons est plus grande (40 nm) ;
- ajout d'une hétéro-jonction de volume CuPc:C60 prise en sandwich entre donneur (CuPc) et accepteur (C60) ;
- utilisation de couches de blocage des excitons : BCP pour la cellule du dessus et PTCBI pour la cellule du dessous (avec aussi un rôle d'espaceur optique).

L'optimisation des épaisseurs des différentes couches a permis d'obtenir au mieux un rendement de 5,7 %.

7.3.3. Cellules tandem hybrides petites molécules-polymères

Dans l'exemple schématisé à la figure 10.57, la cellule d'entrée est une cellule P3HT/PCBM avec une couche de transport d'électron en C60 ; ici P3HT est dissout dans le chlorobenzène puis déposé à la tournette, suivi de l'étalement du PCBM dissout dans le dichlorométhane ; ensuite le C60 est déposé par évaporation sous vide. La cellule arrière est une cellule « petite molécule » déposée par évaporation sous vide, ce qui évite tout risque de détérioration de la cellule d'entrée par des solvants. La couche d'or intermédiaire (1 nm) renforce la recombinaison entre électrons et trous provenant des deux cellules. La cellule du dessous absorbe dans le domaine 600-800 nm alors que celle du dessus absorbe entre 375 et 630 nm, ce qui couvre l'ensemble du spectre visible.

Alors que le fonctionnement en série de cette cellule tandem est bien confirmé par l'addition des potentiels internes, avec une V_{CO} atteignant 1,02 V, les densités de courant J_{CC} de la cellule tandem sont relativement faibles avec des valeurs non ridicules uniquement lorsque les cellules individuelles fonctionnent correctement (4,8 mA/cm² pour la cellule tandem lorsqu'on obtient 8,5 mA/cm² pour la cellule d'entrée et 9,3 mA/cm² pour la cellule arrière).

Finalement, le rendement de la cellule tandem 2,3 % n'est pas amélioré puisque la cellule d'entrée donne 2,6 % de rendement et que la cellule arrière donne 2,2 % [den 06].

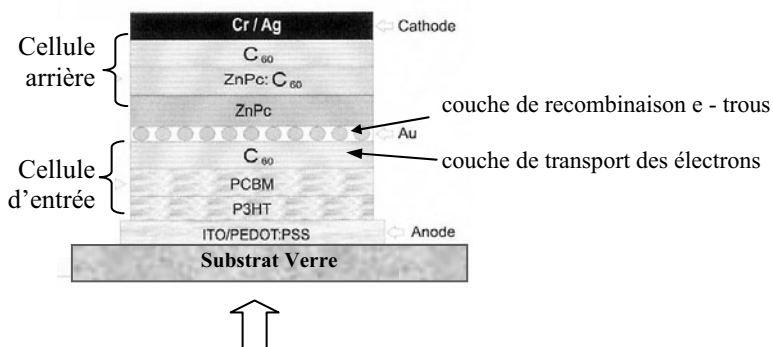


Figure 10.57. Cellule tandem hybride petite molécule-polymère.

7.3.4. Cellules tandem obtenues par voie humide

A priori c'est le meilleur procédé pour réaliser des grandes surfaces, mais avec l'inconvénient que la première cellule déposée voit sa structure affectée par les solvants servant à l'étalement de la deuxième cellule, tout particulièrement lorsque de bons solvants comme le chloroforme ou le chlorobenzène sont utilisés. Aussi une couche de

séparation/protection à mi-structure doit être utilisée, avec une épaisseur suffisante. En même temps le contact du milieu doit être suffisamment transparent pour que la deuxième cellule reçoive bien sa part d'éclairement. Différentes solutions ont été évaluées :

(1) : Cellules tandem avec des couches actives identiques dans les sous-cellules

Une cellule tandem de ce type a été obtenue en connectant en dehors du composant la cellule d'entrée et arrière ; chaque cellule a une couche active de type MEH – PPV:PCBM. L'amélioration par augmentation de l'absorption cumulée à travers les 2 sous-cellules est malheureusement compensée par l'absorption de la cathode de la cellule d'entrée et il est simplement trouvé que le rendement de la cellule tandem (2,5 %) est identique à celui d'une cellule simple dont la couche active est égale à la somme des épaisseurs des couches actives de chaque cellule composant la cellule tandem [shr1 06].

Une autre cellule tandem utilisant dans chaque cellule élémentaire la même couche active, maintenant MDMO-PPV:PCBM, a été aussi proposée [kaw 06]: c'est une couche ITO déposée par pulvérisation magnétron qui est utilisée comme couche de séparation, avec comme seul avantage que c'est une technique de dépôt décrite comme non destructive pour les couches organiques. Cependant, le fort travail de sortie de l'ITO ($\approx 4,8 - 5,0$ eV) limite la V_{CO} de la cellule d'entrée, si bien qu'en connexion série la V_{CO} (1,34 V) n'est pas le double de celle d'une cellule élémentaire (0,84 V). Une amélioration du rendement est cependant noté (3,1 % contre 2,3 % pour une cellule individuelle).

(2) : Cellule tandem avec 2 couches actives complémentaires en absorption, et avec un composite métallique comme couche intermédiaire

La couche active de la cellule d'entrée est du type PFDTBT:PCBM où le PFDTBT (un polyfluorène) est un polymère à plus grand gap (1,95 eV) que le PTBEHT, si bien que le composite de la cellule arrière est choisi pour absorber les rayonnements de plus faible énergie : composite PTBEHT:PCBM [had 06]. De plus, les deux cellules élémentaires sont séparées par une double couche LiF(0,5 nm)/Al (0,5 nm) et Au (15 nm)/PEDOT:PSS (60 nm) si bien que l'anode de chaque cellule est du même type (Au/PEDOT) tout comme chaque cathode (LiF/Al). La couche intermédiaire a alors 3 rôles : couche de recombinaison, couche de protection de la cellule inférieure lors du dépôt de la cellule supérieure, couche semi-réfléchissante ; ce dernier effet permet de créer une cavité optique afin d'ajuster l'épaisseur de la couche active de la cellule d'entrée de telle sorte que sa transmission optique vers la cellule arrière soit optimisée aux longueurs d'onde d'absorption de cette dernière. Pour une épaisseur optimisée de 110 nm de PFDTBT:PCBM, les performances de la cellule tandem sont 1,6 fois plus élevées que celles de la cellule d'entrée, et 2,5 fois plus élevées que celles de la cellule arrière. L'usage d'un espaceur optique pour ajuster une bonne absorption optique entre les deux sous-cellules n'a pas conduit à des résultats significatifs, car les performances électriques des sous-cellules s'en trouvent affectées.

En utilisant comme composite de cellule arrière du pBBTDPP2 :PCBM et comme couches intermédiaires ZnO/PEDOT, [gil 09] indique un rendement de 4,9 %.

(3) : Cellules avec des couches intermédiaires en TiOx

Dans ce cas (figure 10.58), la couche intermédiaire est une couche TiOx fabriquée par voie sol gel à partir de l'étalement d'une solution dans le méthanol [kimj 07]. Le gros avantage de couches intermédiaires de type ZnO ou TiOx est d'obtenir des couches

parfaitement transparentes, tout en étant insolubles dans les solvants utilisés pour déposer les autres couches organiques. De façon plus précise, la couche TiOx remplit en fait cinq rôles :

- couche de séparation hydrophile séparant le PEDOT:PSS de la couche sous-jacente PCPDTBT:PCBM elle-même hydrophobe ;
- permet de générer la V_{CO} de la cellule d'entrée ;
- fonctionnement en couche de transport électronique ;
- fonctionnement en couche de blocage des trous : le schéma des niveaux électroniques montre que TiOx est suffisamment électronégatif (8,1 eV) pour bloquer les trous ;
- rôle d'espaceur optique pour la couche TiOx déposée au sommet de la cellule arrière, permettant d'optimiser cette dernière.

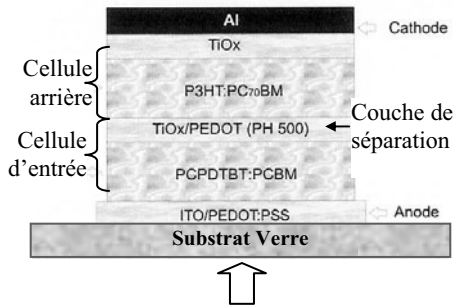


Figure 10.58. Cellule tandem avec couches TiO_x.

Finalement, avec des spectres complémentaires d'absorption pour les deux composites insérés dans la cellule d'entrée et la cellule arrière, un rendement de 6,3 % est obtenu sous 100 mW/cm² (6,7 % sous 20 mW/cm²) [kimj 07].

7.4. Modélisation électrique et applications

7.4.1. Modèle prédictif des propriétés OPV à partir de la structure

Buxton et Clarke [bux 06] ont développé un modèle prédictif des propriétés photovoltaïques pour différentes morphologies, le système interpénétré n'étant pas forcément idéal selon eux, car il y existe des goulets d'étranglement résistifs qui servent de cul-de-sac aux charges qui ne peuvent pas ainsi atteindre les électrodes (figure 10.59-a). Des structures améliorées peuvent être envisagées avec des morphologies correspondant à des phases alignées perpendiculaires au substrat, mais avec la seule phase de conduction appropriée qui soit connectée à la bonne électrode (10.59-b).

Ici les auteurs choisissent comme matériau d'étude un dibloc copolymères susceptibles d'être alignés (par champ électrique). La méthode de simulation (des dérives et diffusions) permet d'obtenir par un procédé auto-cohérent le potentiel électrostatique, les densités d'électrons, de trous et d'excitons, dont les courbes globales I(V) peuvent être déduites de façon assez compliquée (avec des hypothèses sur les lois de transport, de mobilité, de photogénération des excitons...).

Finalement, les auteurs prouvent quantitativement qu'un ordre de surface combiné avec un alignement induit par champ électrique conduisent à une morphologie idéale pour les applications photovoltaïques.

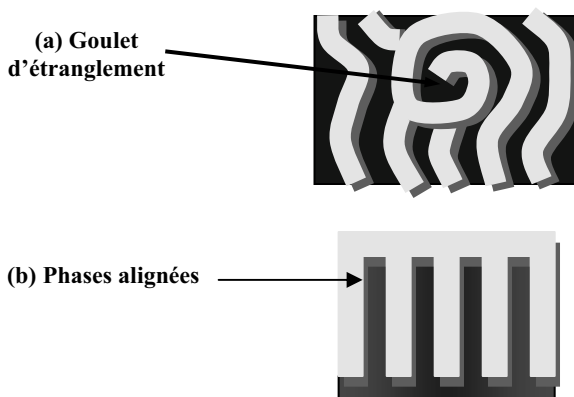


Figure 10.59. Morphologies correspondant à (a) une structure désordonnée à éviter en OPV et (b) structure idéale en OPV.

7.4.2. Utilisation de NTC (nanotubes de carbone) pour favoriser la collecte des charges

Une attention particulière à la collection des charges électriques dans les systèmes HJV peut être menée à l'aide de systèmes nanotubes inclus dans un composite D:A : en effet, les nanotubes de carbone (NTCs) se prêtent bien *a priori* à une insertion dans des systèmes de taille nanométrique. Grâce à leur structure et en essayant de bénéficier des potentialités d'orientation des NTCs au sein d'une matrice [kym 06], on peut espérer se rapprocher du schéma de morphologie idéale proposée au paragraphe précédent.

C'est ainsi qu'on peut imaginer une structure idéale comme celle représentée à la figure 10.60-a, dans laquelle on pourrait profiter, d'une part des aptitudes à l'orientation des NTCs, et d'autre part de leur caractère ambipolaire pour transporter les électrons et les trous issus d'une dissociation excitonique respectivement à la cathode et à l'anode. L'obtention originale du composite peut alors être basée sur un effet d'encapsulation des NTCs au sein d'un polymère, réalisée grâce à des interactions π entre le NTC et le dit polymère (produisant ce qui est appelé le « π -stacking »). De plus, l'amélioration de cet empilement/encapsulation est capable de produire aussi une augmentation de la longueur de diffusion excitonique, qui conduit alors à un accroissement du rendement quantique et du rendement énergétique [rim 07].

De façon concrète, la figure 10.60-b nous montre (en SEM) l'effet d'un champ électrique alternatif (10 MHz, d'amplitude 10V pic à pic) appliqué à un milieu composite P3HT:NTC placé entre deux électrodes en structure de peigne : une des électrodes (en or) apparaît en gris clair et l'autre (en aluminium) apparaît en gris foncé ; les NTC sont alors orientés (en paquets gris foncés normaux aux électrodes) dans le milieu polymère (P3HT isolant qui apparaît gris très clair). L'orientation résulte d'un couplage entre le champ électrique et le dipôle résultant dirigé selon l'axe du NTC ; l'application supplémentaire d'un champ continu peut en plus déplacer préférentiellement les NTCs vers une électrode.

L'étude de l'inclusion de NTCs mono-parois dans le composite P3HT:PCBM a été menée dans le cadre du programme Conaposol de l'ANR. Aussi, ici, on se limitera à tirer les conclusions suivantes [rad2 10] :

- l'inclusion à faible concentration des NTCs (0,1 % de la masse du composite de couche active) dans une cellule P3HT:PCBM optimisée n'apporte pas d'amélioration des performances photovoltaïques, voire une détérioration de ces performances pour une concentration élevée ;
- si l'on effectue une orientation des NTCs sous champ électrique alternatif et pendant l'étape de recuit à 100 °C, on améliore significativement les performances de la cellule solaire qui passe d'un rendement de 4,12 % sans NTC à un rendement de 4,41 % (concentration de 0,5 % de NTC) ou de 4,53 % (concentration de 0,1 % de NTC) ;
- si l'on effectue une migration des NTC par application d'un champ électrique continu pendant l'étape de recuit à 100 °C, on améliore aussi les performances de la cellule solaire qui passe d'un rendement de 4,12 % sans NTC à un rendement de 4,23 % (concentration de 0,1 % de NTC).

Ces résultats montrent l'intérêt de cette démarche qui ouvre en fait un large champ d'investigation pour amplifier l'amélioration apportée par la contribution des NTCs.

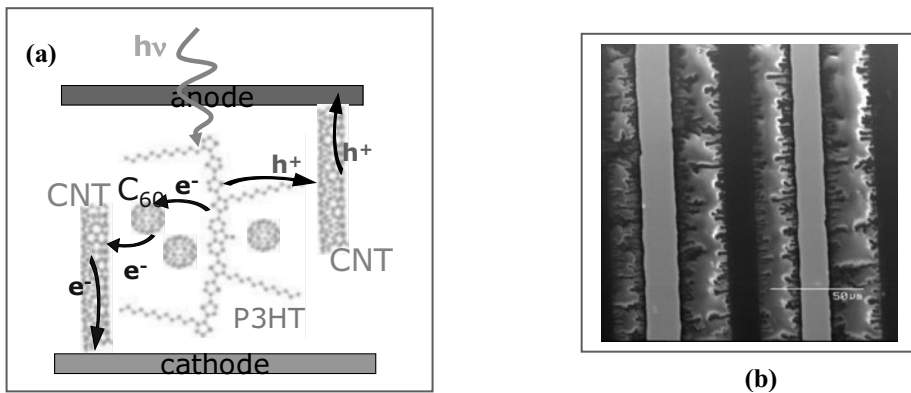


Figure 10.60. (a) Structure idéale se rapprochant de [bux 06] que l'on peut imaginer pour drainer électrons et trous aux électrodes et (b) orientation de NTC après application d'un champ électrique (CNT \equiv NTC selon les abréviations anglaises ou françaises).

8. Analyse de la structure de bande conduisant aux meilleurs résultats en OPV

8.1. Structure de bande pour les systèmes à petites molécules ; origine de V_{CO}

Comme nous l'avons vu (notamment §7.2), l'étude des systèmes D-A de type phtalocyanines métalliques (CuPc, ZnPc) – C₆₀ a été largement menée, avec au début des années 2000 des performances au moins équivalentes, pour ne pas dire meilleures, à celles des systèmes polymères. Cependant, il faut bien reconnaître qu'au cours des dernières années, les systèmes polymères ont montré des progrès qui n'ont pas d'équivalent du côté des systèmes à petite molécule. Le meilleur résultat publié pour ces derniers systèmes reste celui de l'équipe de Forrest en 2004 avec une cellule tandem [xue 04], et l'apport des systèmes interpénétrés dans le cas des petites molécules s'est révélé rapidement décevant [hoj 06] ; en plus la co-déposition semble poser problème car elle produit la formation d'agrégats de C₆₀, et dès 2004, nous avons préconisé plutôt un dépôt alterné de donneur et d'accepteur pour former la couche « composite » [bro 04]. Des études récentes viennent d'être conduites aussi bien pour le système

CuPc – C60 que pour le système ZnPc – C60, et montrent toutes les deux que le meilleur système est en fait du type ITO/D/D:A/A/cathode.

Dans le cas du système CuPc – C60 où les étapes de dépôt sont bien précisées [ng 09], on doit relever qu'il est bien indiqué que les dépôts sont effectués par étapes alternées, ce qui semble exclure la codéposition D-A pour la réalisation du composite. Les résultats sont les suivants (tableau 10.2), montrant que la meilleure structure est de façon évidente la structure donneur/composite/accepteur :

	J_{CC} (mA/cm ²)	V_{CO} (V)	η (%)
Bi-couche ITO/CuPc/C60/Al	2,88	0,38	0,48
Simple composite ITO/CuPc:C60/Al	8,83	0,45	1,29
Structure complexe D/composite/A ITO/CuPc/CuPc:C60/C60/Al	11,4	0,47	2,19

Tableau 10.2

L'explication de ce résultat a été recherchée notamment dans l'origine de la variation de V_{CO} qui a été attribuée, aussi bien avec CuPc [ng 09] qu'avec ZnPc [par 10] à un effet de dopage induit par le donneur de type p ou l'accepteur de type n. Nous allons décrire un peu plus précisément l'explication dans le cas du système ZnPc, où initialement, pour la structure avec le seul composite ZnP:C60, les rendements obtenus varient entre 1,2 et 3,6 %, avec une V_{CO} entre 0,44 et 0,57 V. Rappelons simplement que le couple ZnPc – C60 présente un intérêt en OPV du fait que le gap de ZnPc est de 1,90 eV et celui de C60 de 2,30 eV, valeurs se prêtant bien à l'absorption des photons du rayonnement solaire.

La structure électronique interfaciale ZnPc/C60 présente (cf. figure 10.61-a, [par 10]), suite à un transfert de charge, une courbure de bande due à la formation d'une couche de déplétion dans ZnPc et d'accumulation dans C60 : courbure de bande (vers le haut) de 0,30 eV dans ZnPc et de 0,43 eV (vers le bas) dans C60. À cette interface, le dipôle interfacial est petit ($\Delta W_d = 0,06$ eV), et à partir des largeurs de bande interdite des deux matériaux d'interface, la différence Δ entre HOMO du donneur et LUMO de l'accepteur peut être évaluée à $\Delta = 0,75$ eV, et $\Delta \equiv V_{CO}$.

Pour sa part, le système ZnPc/ZnPc:C60/C60 est étudié de la même façon. La différence Δ_C entre HOMO du donneur et LUMO de l'accepteur est alors trouvée égale à 1,04 eV, soit une valeur environ 40 % fois plus grande que dans le cas de la simple structure ZnPc/C60. L'origine de cette différence HOMO-LUMO qui s'accroît avec l'insertion de la couche composite peut être attribuée à une plus faible courbure de bande à l'interface avec le composite que dans le cas de la simple structure bi-couche, et ce à cause d'un effet de dopage.

En effet, la densité d'électrons est plus faible dans la couche ZnPc:C60 que dans la couche pure de C60 car dans le composite, ZnPc de type p compense les porteurs électroniques. Ainsi la couche d'accumulation se forme plus faiblement, et une plus

faible courbure de bande en résulte à l'interface. La conséquence du dopage est donc une plus faible courbure de bande à l'interface ZnPc/ZnPC:C60, avec un déplacement relativement plus petit entre la HOMO du ZnPc et la LUMO du C60 (ce qui accroît en fait le dipôle interfacial μ : figure 10.61-b). La $V_{CO} = \Delta_C$ étant alors plus grande, les paires électron-trous peuvent ainsi être plus facilement séparées dans la structure composite qu'à l'interface du bicouche, ce qui explique l'amélioration des paramètres photovoltaïques dans les structures à composites.

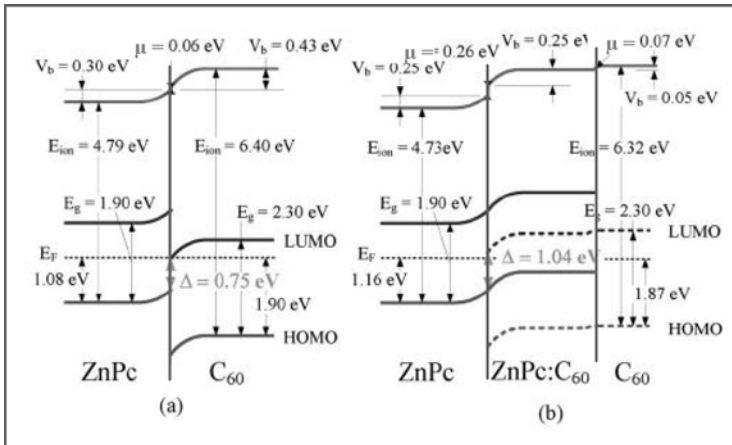


Figure 10.61. Schéma des bandes d'énergie du système (a) bi-couche ZnPc/C60 et (b) système avec dopage pour la structure ZnPc/ZnPC:C60/C60.

On regrettera simplement que l'article que l'on vient d'analyser ne donne pas de valeurs expérimentales (V_{CO} , η_e) pour une cellule (ITO/ZnPc/ZnPC:C60/C60/Al) optimisée. On peut cependant se contenter des résultats expérimentaux du tableau 1 relatif à CuPc, avec une explication de l'amélioration semblable dans les grandes lignes [ng 09] : mêmes méthodes de détermination des structures de bande par UPS. Pour une structure ZnPc:C60 entourée de dopants de provenance Novaled et ayant en plus la particularité attractive d'être semi-transparente (transmission de 30 à 40 % dans le visible), des rendements de 2,1 à 2,2 % ont été atteints [mei 09].

8.2. Comment atteindre les 10 %, voire plus !... (cas des polymères)

Différents groupes se sont attachés à analyser les facteurs limitant les rendements relativement bas obtenus en OPV, et surtout à comprendre sur quels paramètres il est essentiel d'agir pour tendre vers des rendements exploitables sur le plan de la rentabilité économique. Tout d'abord, des simulations numériques relatives à des structures en couches ou interpénétrées ont montré que des rendements de l'ordre de 10 % pourraient être atteints [hae 05] ; ensuite, deux articles ont largement conforté de façon plus concrète cet espoir de rendements autour des 10 %.

8.2.1. Travaux de Koster *et al.* Dans [kos 06], les auteurs appliquent une modélisation déjà établie des caractéristiques tension-photocourant [kos 05] au cas de l'hétérojonction de volume classique P3HT:PCBM (PEDOT 60 nm/ P3HT:PCBM/LiF 1 nm/Al 100 nm). Les courbes $I(V)$ sont ainsi déduites d'un modèle numérique incluant les courants de

dérive et de diffusion des charges, l'effet de la charge d'espace sur le champ électrique, et un taux de génération des charges dépendant de la température et du champ électrique ; ce modèle décrit alors de façon satisfaisante la dépendance de V_{CO} et de J_{CC} avec l'intensité lumineuse, et la dépendance du photocourant avec le champ et la température.

L'effet de différents paramètres sur l'amélioration du rendement est ensuite étudié ; deux effets en particulier sont pris en compte :

1. L'effet de la minimisation des pertes d'énergie lors du transfert d'un électron du donneur à l'accepteur est trouvé comme étant d'une grande importance, avec un rendement prédit de 8,4 % pour $\left(E_{LUMO}^{Donneur} - E_{LUMO}^{Accepteur}\right) = 0,5 \text{ eV}$: cela montre clairement l'influence sur le rendement énergétique du décalage entre la LUMO du donneur et de l'accepteur (qui ici est considéré comme ne pouvant être inférieur à 0,5 eV pour assurer un transfert de charge électronique efficace du polymère au PCBM).
2. Ensuite, l'effet de la diminution du gap du polymère sur le rendement est étudié (la position du niveau HOMO du polymère donneur est maintenue constante, et l'accepteur reste le PCBM si bien que la V_{CO} doit rester inchangée) : la largeur de gap n'est pas diminuée en deçà de 1,5 eV pour conserver un décalage réaliste d'au moins 0,5 eV entre les niveaux LUMO de l'accepteur et du donneur. Pour cette valeur de gap de 1,5 eV, le rendement énergétique devient égal à 6,6 %.

Les auteurs en concluent que l'ajustement de la différence des niveaux LUMO :

$\left(E_{LUMO}^{Donneur} - E_{LUMO}^{Accepteur}\right)$ est plus bénéfique (en termes de rendement) que celui de la diminution du gap de l'accepteur.

L'étude de l'effet combiné des deux modifications de paramètres, variation du gap du polymère et ajustement des niveaux LUMO (accepteur) et LUMO (donneur) à la valeur fixe de 0,5 eV est ensuite menée : elle montre que pour : $\left(E_{LUMO}^{Donneur} - E_{LUMO}^{Accepteur}\right) = 0,5 \text{ eV} = \text{constante}$, la croissance du gap du polymère jusqu'à 1,9 – 2,0 eV conduit maintenant à une amélioration du rendement (jusqu'à 8,6 %) bien que l'absorption soit réduite ; cela peut être interprété par le fait que si le gap du polymère augmente alors que $\left(E_{LUMO}^{Donneur} - E_{LUMO}^{Accepteur}\right)$ reste constant, la tension V_{CO} croît aussi en induisant une contribution à la croissance du rendement plus importante (en valeur absolue) que la décroissance du rendement qui résulte de la diminution du gap du polymère.

Une optimisation du système polymère:PCBM est finalement conduite : en faisant intervenir des trous de mobilité semblable à celle des électrons, le rendement attendu est de 9,2 % ; il pourrait atteindre 10,8 % en ajustant l'épaisseur du composite à 200 nm, valeur calculée pour obtenir une absorption maximum compte tenu du rôle réflecteur de la cathode Al.

Finalement, la conclusion est que, si à première vue l'usage d'un polymère à faible gap semble bénéfique (avec une meilleure absorption du fait d'un meilleur recouvrement de l'énergie de ce gap avec le spectre solaire), avec des rendements supérieurs à 6 %, il est montré, que une fois que la perte d'énergie lors du transfert électronique D : A est minimisée, les cellules solaires les plus performantes sont obtenues avec un gap d'énergie voisin de 2 eV, valeur qui ne correspond pas à un petit gap.

Cela peut être interprété par le fait que, dans ces cellules, un abaissement du gap est accompagné par une décroissance de la tension de circuit ouvert, qui annule en fait l'effet bénéfique de la diminution du gap.

8.2.2. Travaux de Scharber *et al.* Dans le même temps que le précédent, un article encore plus convaincant a été publié ; basé sur une analyse réaliste qui dégage les lignes de conduite à suivre pour améliorer les performances de l'OPV, il montre que raisonnablement un rendement énergétique de 10 % peut être atteint [sch 06].

Comme bien souvent, la réflexion est focalisée sur l'analyse de l'optimisation de la tension en circuit ouvert V_{CO} qui intervient dans l'expression du rendement énergétique η_e donné par (relation 13 du §3.4) :

$$\eta_e = \frac{P_{\max}}{\Phi_e} = \frac{FF \times I_{CC} \times V_{CO}}{\Phi_e} = FF \times V_{CO} \times \frac{J_{cc}}{E_e}. \quad (1)$$

La valeur relativement faible de cette tension V_{CO} pénalise en particulier le rendement en OPV (et la forme de cette V_{CO} était mal identifiée en 2006 dans les systèmes interpénétrés : notre §5.1.3 n'était pas connu en 2006, et c'est notamment la présente discussion qui l'a historiquement généré). La valeur de V_{CO} a alors été analysée pour 26 systèmes donneurs-accepteurs différents (où seul le polymère donneur varie, l'accepteur étant toujours le PCBM) : figure 10.62 représentant V_{CO} mesurée en fonction du niveau de la bande HOMO du polymère donneur.

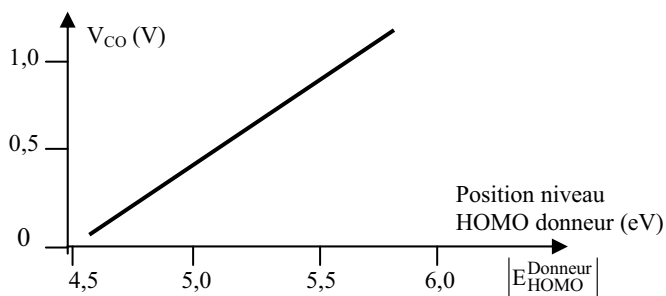


Figure 10.62. V_{CO} mesuré dans un système interpénétré avec le PCBM comme accepteur en fonction du niveau HOMO du polymère donneur ou de son potentiel d'oxydation.

La représentation linéaire obtenue avec une pente de 1, et une valeur de $E_{HOMO}^{Donneur} = -4,6$ eV pour $V_{CO} = 0$ V, conduit à une expression pour V_{CO} de la forme (où le facteur 0,3 V est donc un facteur empirique déduit de l'observation expérimentale où $E_{LUMO}^{PCBM} = -4,3$ eV) :

$$V_{CO} = (1/q) (|E_{HOMO}^{Donneur}| - |E_{LUMO}^{PCBM}|) - 0,3 \text{ V}. \quad (2)$$

En admettant que pour des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur du gap E_G du donneur (seul matériau supposé absorber les photons ce qui revient à négliger l'absorption de l'accepteur) le rendement quantique externe EQE et le facteur de remplissage FF sont de l'ordre de 65 %, les valeurs de η_e déduites de (1) peuvent être déterminées, en utilisant d'une part (2) pour V_{CO} et d'autre part en déduisant J_{cc} de EQE relié à J_{cc} par la relation de définition de EQE (§3.4.2) :

$$0,65 = \text{EQE} = \frac{n_{e^- \text{générés}}}{n_{\text{photons inc}}} = \frac{J_{\text{cc}}/q}{\int_{h\nu > E_G} d n_\lambda}, \text{ soit : } J_{\text{cc}} = 0,65q \int_{(hc/\lambda) > E_G} d n_\lambda$$

(où les valeurs n sont des densités d'électrons ou de photons par unité de temps).

De plus dans l'expression (2) de V_{CO} , le niveau $E_{\text{HOMO}}^{\text{Donneur}}$ peut être écrit sous la forme :

$$E_{\text{HOMO}}^{\text{Donneur}} = E_{\text{LUMO}}^{\text{Donneur}} - E_G,$$

d'où l'introduction de ces 2 paramètres $E_{\text{LUMO}}^{\text{Donneur}}$ et E_G dans la représentation qui suit (puisque η_e peut être simplement déduit de $E_{\text{LUMO}}^{\text{Donneur}}$ et de E_G pour $E_{\text{LUMO}}^{\text{PCBM}}$ donné).

Ainsi, le résultat (figure 10.63) a été représenté dans un système d'axe x-y, où sur l'axe des x sont reportées les largeurs de bande interdite E_G du donneur et sur l'axe des y les niveaux LUMO de ce donneur, alors que les lignes de contour (de niveau) délimitent les zones d'équi-rendement énergétique.

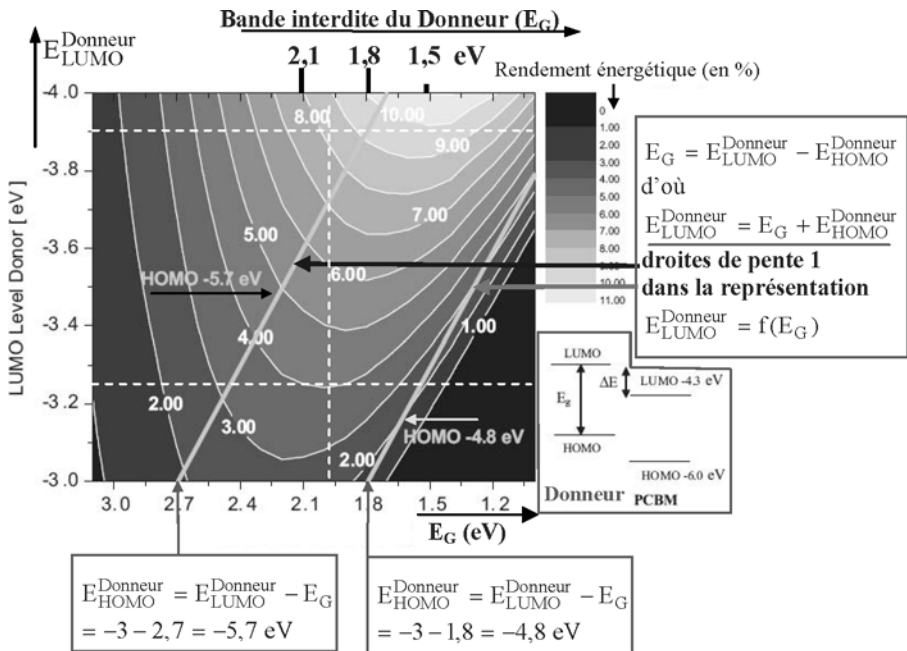


Figure 10.63. Lignes de niveau d'équi-rendement énergétique du composite donneur:PCBM en fonction du gap (axe x) et du niveau LUMO du donneur polymère (axe y) (adaptation déduite de [sch 06]).

En sachant que la structure de bande du PCBM est comme indiquée figure 10.64-a (cf. aussi en bas à droite sur la figure 10.63), et que l'écart d'énergie minimum pour assurer la séparation (à l'interface donneur-accepteur) des charges de l'exciton est estimé à $E_{\text{LUMO}}^{\text{Donneur}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{PCBM}} = \Delta E = 0,3 \text{ eV}$, le niveau minimum LUMO du donneur doit être

localisé à -4 eV (puisque $E_{\text{LUMO}}^{\text{PCBM}} = -4,3$ eV), si bien que le domaine de variation d'étude pour $E_{\text{LUMO}}^{\text{Donneur}}$ est choisi de -4 eV à -3 eV.

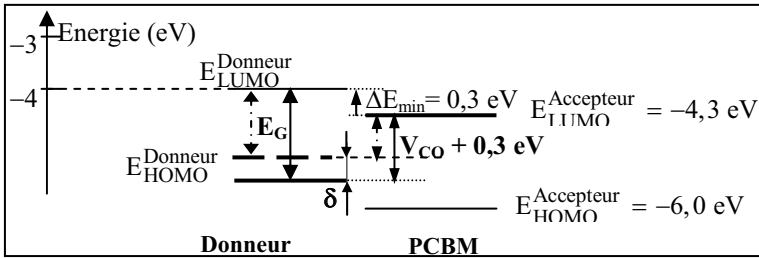


Figure 10.64-a. Niveaux d'énergie du système donneur-accepteur (PCBM), qui montrent que si on réduit E_G de δ on réduit aussi la V_{CO} de cette même valeur δ .

Sachant que $E_{\text{HOMO}}^{\text{Donneur}} = E_{\text{LUMO}}^{\text{Donneur}} - E_G$, et que l'on a posé $y = E_{\text{LUMO}}^{\text{Donneur}}$ et $x = E_G$, dans le plan (x, y) on a :

- d'une part que $y = x + E_{\text{LUMO}}^{\text{Donneur}}$, si bien que la représentation $y = f(x)$ est une droite de pente 1 (dont deux exemples sont tracés sur la figure 10.63) ;
- d'autre part, $E_{\text{HOMO}}^{\text{Donneur}} = y - x$: ainsi, si pour $y = -3$ eV on se donne $x = E_G$, la droite de pente 1 issue de cette valeur de x sur l'axe des abscisses correspondra à $E_{\text{HOMO}}^{\text{Donneur}} = y - x = -3$ eV $- E_G$.

Par exemple, pour $x = E_G = 2,7$ eV on a ainsi $E_{\text{HOMO}}^{\text{Donneur}} = -5,7$ eV, alors que pour $x = E_G = 1,8$ eV, on aura $E_{\text{HOMO}}^{\text{Donneur}} = -4,8$ eV (les deux droites de pente 1 tracées sur la figure 10.63).

En définitive, cette figure 10.63 montre que la variation du rendement est assez peu sensible à la variation du gap E_G du donneur alors qu'elle est beaucoup plus sensible à la variation $E_{\text{LUMO}}^{\text{Donneur}}$ du niveau LUMO du donneur :

pour $E_{\text{LUMO}}^{\text{Donneur}} = -3,9$ eV, le rendement reste pratiquement constant pour un gap variant de $\Delta E_G = 0,7$ eV en passant de 2 eV à 1,3 eV. Plus quantitativement encore, les courbes montrent par exemple qu'une variation $\Delta E_G = 0,65$ eV produit une modeste variation de 1 % du rendement (qui passe de 5,8 à 6,7 % pour $E_{\text{LUMO}}^{\text{Donneur}} = -3,6$ eV), alors qu'inversement, pour $E_{\text{LUMO}}^{\text{Donneur}}$ variant de 0,65 eV en passant de $-3,9$ eV à $-3,25$ eV, on obtient une variation de 4 % du rendement (qui passe de 8 à 4 %) lorsque $E_G \approx 2,0$ eV : suivre les droites en tirets blancs sur la figure 10.63.

Par ailleurs, dans [sch 06] il est noté qu'un rendement supérieur à 10 % nécessiterait un matériau avec un gap inférieur à 1,74 eV et un niveau $E_{\text{LUMO}}^{\text{Donneur}} < -3,92$ eV (ou $|E_{\text{LUMO}}^{\text{Donneur}}| > 3,92$ eV).

Aussi, outre par la réduction du gap, les matériaux donneurs doivent surtout être optimisés au niveau de $E_{LUMO}^{Donneur}$ qui conditionne en fait le rendement des cellules solaires : le niveau $E_{LUMO}^{Donneur}$ doit se rapprocher au plus près du niveau $E_{LUMO}^{Accepteur}$, sans pour autant que l'écart $E_{LUMO}^{Donneur} - E_{LUMO}^{PCBM} = \Delta E$ puisse être inférieur à 0,3 eV.

Remarque : Des travaux plus récents [ser 09] ont confirmé cette condition : en effet, ces auteurs ont pu établir la courbe $\eta_e = f(\Delta E_{LL})$ (où ΔE_{LL} est l'écart d'énergie entre les niveaux LUMO donneur-accepteur), qui montre que η_e ne peut dépasser les 10 % que si $\Delta E_{LL} \leq 0,3$ à 0,4 eV.

Comme on peut s'en rendre compte, l'intérêt de l'annonce un peu provocatrice de l'article [sch 06] qui vient de nous servir de base à l'analyse des facteurs permettant d'augmenter les rendements en OPV réside essentiellement dans la relation (2) donnant V_{CO} et dans la figure 10.63 que nous avons essayé d'analyser à notre façon. D'autres remarques ont été formulées, mais sans réelle innovation à notre sens.

C'est ainsi qu'il est mentionné qu'en plus de l'optimisation de V_{CO} la mobilité des électrons et des trous doit être suffisamment élevée pour leur assurer une extraction efficace aux électrodes et pour obtenir $FF = 0,65$. Selon [sch 06], l'écart (de 300 mV selon la relation (1)) de V_{CO} à la tension classique de diffusion $V_{bi} = (1/q) (E_{LUMO}^{Donneur} - E_{LUMO}^{PCBM})$ doit être relié au principe de fonctionnement des hétérojonctions de volume, et fait intervenir deux facteurs : le facteur d'idéalité des diodes dans le noir (pour environ 200 mV), et pour une plus faible part (100 mV) la mobilité trop faible des porteurs (des mobilités plus élevées rapprochent V_{bi} de V_{CO} : ainsi V_{CO} peut être maximisé (optimisé) en optimisant les matériaux, l'épaisseur de la couche active et la mobilité des charges. Il est également noté que V_{CO} n'est pas influencé par les travaux de sortie des métaux d'électrode.

Les auteurs indiquent aussi que pour aller au-delà d'un rendement de 10 %, on doit essayer d'augmenter le facteur EQE en améliorant l'interaction avec le rayonnement et/ou en améliorant le facteur FF en optimisant la configuration électrique. De plus, en réduisant la différence d'énergie requise entre les niveaux LUMO du donneur et de l'accepteur (c'est-à-dire en développant des matériaux avec des énergies de liaison excitoniques très faibles), le rendement de conversion des cellules interpénétrées pourrait approcher celui des cellules solaires à simple gap.

En conclusion, l'information principale de cette analyse se trouve dans la formule (2) donnant la V_{CO} : $V_{CO} = (1/q) (|E_{HOMO}^{Donneur}| - |E_{LUMO}^{PCBM}|) - 0,3$ V. On constate alors que si on abaisse la position de $E_{LUMO}^{Donneur}$, par contre-coup et pour un même gap du donneur (qui doit malgré tout rester petit pour absorber le plus grand nombre de photons possible) on abaisse la position de $E_{HOMO}^{Donneur}$, c'est-à-dire que in fine on augmente bien la V_{CO} (et donc le rendement). Inversement, cette formule montre qu'une réduction de δ du gap ne produit pas nécessairement une amélioration du rendement : ce qui est gagné en nombre de photons collectés peut être perdu dans l'abaissement de δ de la V_{CO} qui s'en suit (figure 10.64-a).

L'autre information que l'on peut aussi retenir est que, pour un accepteur connu (comme le PCBM), il est possible de déterminer numériquement le rendement d'une cellule en fonction de la largeur de la bande interdite E_G du donneur et de son niveau LUMO ($E_{LUMO}^{Donneur}$) : cela est possible à condition de se donner l'ordre de grandeur (0,65) du facteur FF et de l'EQE (les valeurs possibles de $E_{G(donneur)}$ et $E_{LUMO}^{Donneur}$ pour

$E_{LUMO}^{Accepteur}$ donné peuvent être évaluées à partir de la figure 10.64-b (d'après [mon 08]) ; plus simplement, cette figure permet en fait d'obtenir directement la différence $[|E_{HOMO}^{Donneur}| - |E_{LUMO}^{Accepteur}|]$ qui intervient dans (2)).

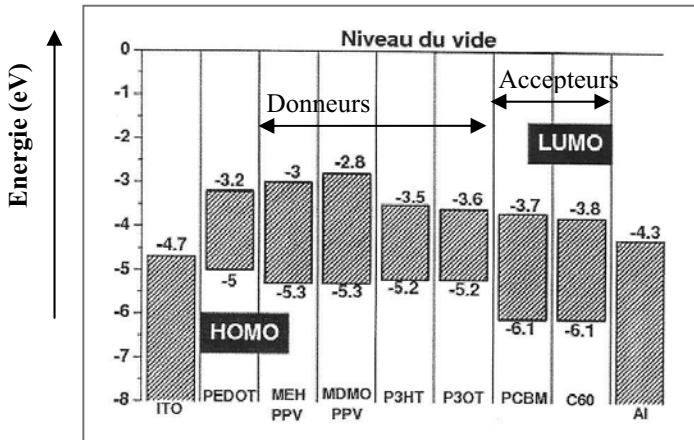


Figure 10.64-b. Niveaux HOMO des donneurs et LUMO des accepteurs les plus courants.

Cependant, à l'heure actuelle, l'intérêt de l'analyse (qui peut paraître simpliste) de [cra 07] ne doit pas être sous-estimée à mon sens (cf. §5.1.3)... et ce qui est un peu surprenant, c'est que cette publication ne soit pas citée dans l'article de 2008 émanant sensiblement du même groupe que celui dont on vient d'analyser le travail (C.J. Brabec, C. Waldauf) : [den 08]. En effet, dans cet article [den 08], les auteurs continuent à considérer comme empirique le facteur correctif $-0,3$ V introduit dans l'expression de V_{CO} , et ce sans aucun commentaire (positif ou négatif) sur l'essai d'interprétation de [cra 07]. En revanche, ils étendent les méthodes précédentes de calcul du rendement à la structure de cellules tandem : ils tendent alors à montrer que si le matériau donneur ne conduit qu'à des performances bien en deçà de ses possibilités, alors l'usage d'une structure tandem (cellules en série) pourrait se révéler très bénéfique. En utilisant une représentation dans le plan x, y où sont portés sur chaque axe les limites de variation (entre 1 et 3 eV) du gap du donneur de la cellule d'entrée (axe x) et du gap de la cellule arrière (axe y), il est montré que les rendements pourraient tendre vers 15 % avec un couple de donneurs optimisé... l'annonce la plus optimiste à ce jour.

8.3. Les meilleurs rendements obtenus jusqu' alors

8.3.1. Résultats émanant de Konarka [den 09]

Sur la base du choix à faire en accord avec la forme de V_{CO} , différents matériaux ont été envisagés (avec les niveaux HOMO du donneur et LUMO de l'accepteur reportés sur la figure 10.64-b pour ce qui concerne les accepteurs et donneurs les plus courants). Dans le couple donneur-accepteur D-A, l'accepteur PCBM (avec sa variante en C_{70}) semble rester incontournable pour l'instant, même si un matériau avec un niveau LUMO plus haut de 600 mV que celui du PCBM semble annoncé [den 09].

Différents donneurs sont envisagés, et en couple avec en général le PCBM, on a reporté les performances des cellules solaires de type HJV (tableau 10.3).

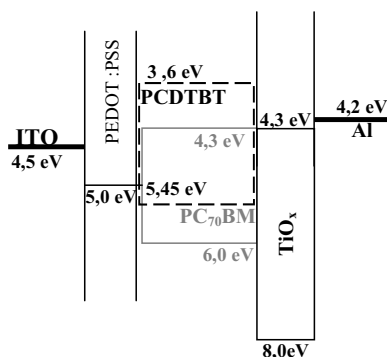
	V_{CO} (V)	J_{CC} mA/cm ²	EQE (%)	IQE (%)	FF (%)	η_e (%)	Ref.
Copolymères de type polyfluorène (PF) (avec E_G petit)	1	7,7	60	75		4,2	[slo 07]
Copolymère avec des polysilafluorènes (PsiF-DBT) avec μ_t grand : 10^{-3} cm ² /V.s	0,90	9,5	70		50	5,4	[wan 08]
Copolymères de carbazole	0,89				63	3,6	[blo 08]
Cyclopenta-dithiophène (PCPDTBT) $E_G = 1,45$ eV	0,575	15	63	85	61	5,2	konarka
Polymère conjugué contenant un « métal » (Pt)			87			5	[won 07]

Tableau 10.3

8.3.2. Les dernières annonces

8.3.2.1. IQE proche de 100 % dans une cellule HJV avec du PCDTBT (mai 2009) ; universités de Santa Barbara (Californie), de Laval (Québec), de Gwanju (Corée du Sud).

Un copolymère de type polycarbazole (PCDTBT : cf. figure 2.11, 8.40), polymère à faible gap (1,85 eV), est ici testé après qu'un rendement de 3,6 % (avec $V_{CO} \approx 0,9$ V) ait déjà été atteint avec ce type de donneur [blo 07]. Ici l'accepteur est le PC₇₀BM [par 09].

Figure 10.65. Niveaux d'énergie de la structure ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT:PC₇₀BM/TiO_x/Al.

Pour améliorer le courant de court-circuit par rapport à la première étude, l'IQE est amélioré en utilisant :

- un solvant approprié (dichlorobenzène) qui permet d'obtenir un composite avec des domaines à l'échelle manométrique permettant une bonne diffusion des excitons aux interfaces D-A ;
- une bonne concentration D-A du composite PCDTBT:PC₇₀BM (1:4) : une bonne percolation du réseau est ainsi obtenue avec peu de sites pièges.

De plus, l'usage d'un espaceur optique (TiO_x positionné entre le composite et la cathode) renforce l'absorption optique (en supprimant les interférences destructives entre lumière incidente et réfléchie).

Le résultat sous irradiation AM 1,5, sans aucun traitement physique ou chimique (recuit, filtration...), est un rendement énergétique certifié de 5,96 % (mesuré quelque temps après la fabrication de la cellule) ; le rendement juste après la fabrication est de 6,1 %, avec $J_{CC} = 10,6 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0,66$ et IQE approchant pratiquement les 100 % (ce qui montre que pratiquement tous les porteurs photogénérés sont bien collectés aux électrodes).

Au moment de la publication, ce résultat était le meilleur encore jamais atteint ; les chercheurs du groupe concerné indiquent dans leur article espérer atteindre des rendements entre 10 et 15 % avec des HJV à base de polycarbazoles semi-conducteurs qui auraient des plus faibles gaps pour absorber encore plus en profondeur dans l'infrarouge... mais peut-être qu'il serait aussi utile de se préoccuper de l'échauffement qui en résulterait pour le composite : dans ce cas, beaucoup de photons auront une grande partie de leur énergie non utilisée dans le processus de transition optique, et la thermalisation des électrons « chauds » ainsi générés risque de pénaliser alors la durée de vie du composant.

8.3.2.2. Cellule solaire organique avec un record de rendement énergétique : 7,4 % ([lia 10], université de Chicago et Solarmer Energy Inc.)

Ici, une série de nouveaux semi-conducteurs polymères donneurs est exploitée : unités d'ester alterné substitué thienol [3,4-b]thiophène et benzodithiophène ; en beaucoup plus simple polymère PTB (cf. figure 10.66), de faible gap : $E_G = 1,6 \text{ eV}$. L'introduction de fluorure dans le [3,4-b]thiophène génère dans le polymère un niveau HOMO particulièrement bas. De plus, la bonne conformation des chaînes du polymère avec le substrat est plus favorable à un transport efficace que dans le cas d'autres donneurs comme P3HT. Avec le polymère donneur noté PTB7 (figure 10.66) associé avec l'accepteur PC_{71}BM dans le composite PTB7: PC_{71}BM , on obtient une absorption dans le large spectre 300-800 nm (cf. figure 10.66). Finalement, avec la structure ITO/PEDOT:PSS/PTB7: PC_{71}BM /Ca/Al, les auteurs obtiennent un rendement énergétique voisin de 7,4 %... la première cellule à plus de 7 %... le record actuellement publié (février 2010).

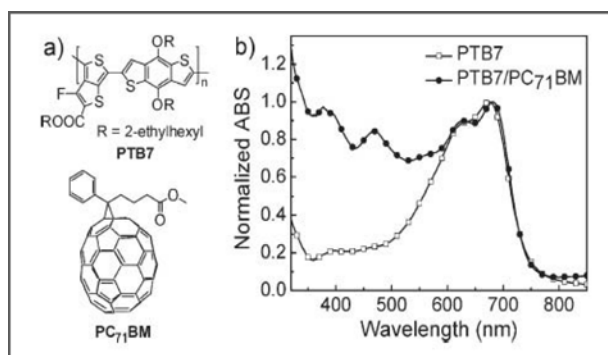


Figure 10.66. (a) Le polymère donneur PTB7 et l'accepteur PC_{71}BM , et (b) les spectres d'absorption bien complémentaires des deux matériaux.

Pour atteindre un tel rendement, le composite doit être obtenu avec des solvants appropriés : chlorobenzène (CB) + 1,8-diiodoctane (DIO) qui conduisent à une bonne morphologie du film. Contrairement aux composites réalisés avec le seul chlorobenzène (composites où apparaissent de grands domaines de 100 à 200 nm de diamètre où la diffusion des excitons jusqu'aux interfaces est ainsi réduite), la morphologie des films composites préparés à partir du solvant CB/DIO est beaucoup plus uniforme et sans grands domaines de séparation de phase. Un IQE aussi élevé que 90 % est atteint, avec un EQE maximum de 68 % à 630 nm.

Finalement, les paramètres de la cellule (déterminés à l'aide d'un détecteur silicium calibré NREL) sont : $\eta_e \approx 7,4 \%$, $FF \approx 69 \%$, $J_{CC} \approx 14,50 \text{ ma/cm}^2$, $V_{CO} \approx 0,74 \text{ V}$.

9. Conclusion

Le photovoltaïque organique se rapproche indiscutablement de performances pouvant conduire à la commercialisation. Dans ce chapitre, nous n'avons pas abordé les problèmes de stabilité et d'encapsulation, puisque nous les avons traités sous leur forme actuellement aboutie dans le chapitre 7 dédié aux technologies. Les procédés de fabrication en laboratoire et industriels y sont également décrits.

Au niveau des applications actuelles ou dans un proche futur, quatre sociétés semblent s'être positionnées à l'heure actuelle (cf. chapitre 7) :

- Plextronics qui s'est spécialisé dans les cellules solaires imprimées : avec les encres Plexcore[®] PV, la société a annoncé avoir réalisé une cellule de rendement énergétique 5,4 % certifié NREL (figure 7.47-c) ;
- Konarka propose pour sa part des films OPV en rouleau (figure 10.67-a) qui ont une épaisseur très faible (épaisseur du matériau : 0,5 mm \pm 0,05 mm), et qui fonctionnent entre $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $+65 \text{ }^\circ\text{C}$. Les utilisations en configurations attirantes ont bien été ciblées : recharge de téléphone portable (figure 10.67-b) fonctionnant même sous le seul éclairage intérieur, cellules intégrées au sein des matériaux de couverture de toits (figure 10.67-c).

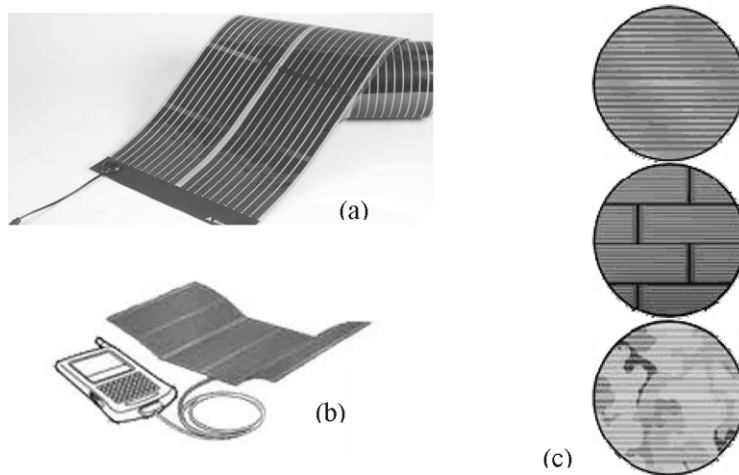


Figure 10.67. (a) Rouleaux plastiques Konarka, (b) représentation de ces rouleaux pour recharge de téléphone portable, et (c) éléments de toit intégrant des cellules solaires plastiques
(© Konarka, site <http://www.konarka.com>).

Les rouleaux (souples par définition) sont en fait des modules constitués d'une part de sous-modules réalisés en mettant en série les cellules individuelles dont les tensions s'additionnent (séries 10, 20 et 40), et d'autre part des sous-modules précédents montés en parallèle ce qui conditionne en définitive la longueur finale du rouleau proposé.

- Solarmer (société américaine qui est une émanation de UCLA) indique sur son site (solarmer.com) que des panneaux solaires plastiques seront disponibles dans la seconde moitié de l'année 2010 pour alimenter différents appareils de l'électronique portable : téléphone cellulaire, lecteur MP3, PDAs, appareil photo numérique, jouets, systèmes de navigation GPS, appareils Bluetooth.

Dans la première partie de l'année 2011, Solarmer indique que des panneaux plastiques solaires seront disponibles pour être intégrés aux immeubles : BIP (Building-Integrated photovoltaics).

Fin 2010, devraient être disponibles aussi des panneaux solaires pour équiper des surfaces souples, textiles notamment : stores, tentes, voiles, sacs, valises, pochettes, vestes ou blousons...

- Helitask, qui est une start-up émanant de l'IAPP de l'université de Dresde et qui développe la filière petite molécule : un rendement de 6,07 % certifié par le Fraunhofer a été annoncé en 2009 : il s'agit d'une cellule tandem constituée par deux cellules p-i-n à absorptions complémentaires, mais que l'on a, à l'heure actuelle, du mal à imaginer du type grande surface et à bas coût.

Il n'en demeure pas moins vrai que le marché annoncé pour le photovoltaïque est très prometteur : mieux que tout commentaire, on peut se reporter à la figure 10.68 (dont les estimations indiquées sont en grande partie déduites des prévisions de OLAE (Organic & Large Area Electronics in Europe), qui laisse augurer des lendemains plutôt favorables aux chercheurs et industriels du domaine.

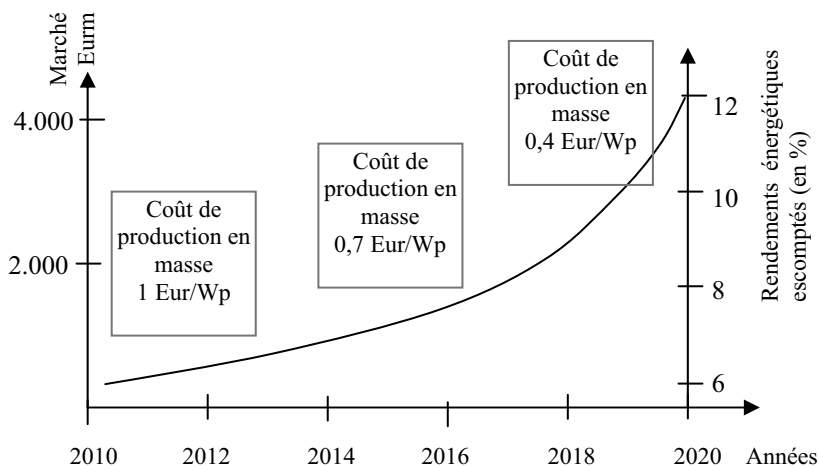


Figure 10.68. Estimation du marché de la technologie OPV, et prévisions prix/performances de l'OPV (prix en euro par Watt crête).

Bibliographie

- [aer 08] T. Aernouts, T. Aleksandrov, C. Girotto, J. Genoe, J. Poortmans, APL, 92, 033306 (2008)
- [ald 89] M. Aldissi, Inherently conducting polymers, Noyes, 1989, p. 46
- [and 58] P.W. Anderson, « Absence of diffusion in certain random lattices », Phys. Rev. B109, (1958), 1492
- [and 66] J. Anderson, Les diélectriques, Dunod, 1966
- [and 92] J.J. André, « Physique élémentaire du transport dans les milieux organiques ; applications aux polymères conducteurs » ; vol. 9 (Propriétés électriques des polymères et applications) de la série Initiation à la chimie et la physicochimie macromoléculaires publiée par le GFP (groupe français d'études et d'applications des polymères), 67083 Strasbourg
- [ant 94] H. Antoniadis et al., Synth. Met. 62 (1994) 265
- [ant 98] R. Antony, « Réalisation et caractérisations optoélectroniques de diodes électroluminescentes à base de polymères électroactifs et de matériaux moléculaires déposés avec l'assistance d'un faisceau d'ions », Thèse de l'université de Limoges, juin 1998
- [ant 00] Antony R., Moliton A., Ratier B., « Effect of various ions on organic light-emitting diodes obtained by ion-beam-assisted deposition », Appl. Phys. B71, (2000), 33-41
- [ark 03] V. Arkhipov et al., APL, 82 (2003) 3245
- [ark 06] V. Arkhipov, H. Bässler, chapitre 8 de Thin Film solar cells, Ed. J. Poortmans et V. Arkhipov, Wiley, 2006
- [arn 91] P. Arnaud, Cours de chimie physique, Dunod, 1991
- [ath 96] L. Athouël, G. Froyer, M.T. Riou, M. Schott, « Structural studies of paraxiphenyl thin films: importance of the deposition parameters », Thin Solid Films, 274, 1996, 35
- [atk 00] P.W. Atkins, Chimie Physique, De Boeck Université, 2000
- [att 1 862] A.J. Attias, Traité Électronique ; Techniques de l'Ingénieur. E 1 1 862
- [aut 89] Congrès JPC 89 à Autrans (janvier 1989) ; interventions E. Geniès et A. Moliton
- [bal 00] M.A. Baldo, M.E. Thomson, S.R. Forrest, « High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer », Nature, 403, (2000), 750
- [bal 99] M.A. Baldo, D.F. O'Brien, M.E. Thomson, S.R. Forrest, « Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film », Phys. Rev. B, 66(20), 1999, 14422

- [bao 99] Z. Bao, J.A. Rogers, A. Dodabalapur et al., « Polymer light emitting diodes: new materials and devices », *Optical Materials*, 12 (1999) 177
- [bar 00] S. Barth, P. Müller, H. Riel, P.F. Seidler, W. Riess, H. Vestweber, U. Wolf et H. Bässler, *Synth. Met.*, 111-112 (2000) 327
- [bar 00a] P. Le Barny, C.M. Bouché, G. Vériot, « Matériaux organiques électroluminescents », *Techniques de l'ingénieur*, E1-830 (2000), p. 1 à 24
- [bar 00b] P. Le Barny et al., « Application of organic electroluminescent materials in visualisation », *C.R. Acad. Sci. Paris*, t.1, Série IV (2000), 493
- [bar 03] J.A. Barker, C. Ramsdale, N. Grenham, *Phys. Rev. B*, 67 (2003) 075205
- [bäs 93] H. Bässler, « Charge transport in disordered organic photoconductors, a Monte Carlo simulation study », *Phys. Stat. Sol. B*175 (1993), 15-56
- [bel 99] J. Bell « Organic groups excite rare-earth emissions ». *Opto & Laser Europe*, 60 (1999), 21
- [ben 91] J.J. Benayoun, R. Maynard, « Physique de la matière condensée », InterEditions, Paris (1991), p. 140
- [ber 01a] R. Van den Berg, OLE, « Flexible display is suitable for mass production », 85, June 2001, p. 7
- [ber 01b] R. Van den Berg, « The future looks bright for flexible organic displays », *OLE mars* 2001, 82 (2001), 29-31
- [ber 07] S. Berson, R. De Bettignies, S. Bailly et S. Guillerez, « P3HT fibers for photovoltaic applications », *Adv. Funct. Mat.* 17 (2007), 1377
- [ber 68] D.J. Berets, D.S. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, 64 (1968), 823. On peut aussi consulter Liang-Tsé, M. Jozefowicz, R. Buvet, « Conductivité électronique des composés macromoléculaires conjugués », dans *Chimie macromoléculaire*, tome I, p. 570, publié sous la direction de G. Champetier, Hermann, Paris, 1970
- [bha 98] J. Bharathan, Y. Yang, « Polymer electroluminescent devices processed by inkjet printing: polymer light-emitting logo », *Appl. Phys. Lett.*, 72(21), 1998, 2660-2662
- [bil 7] J. Billard, *Les états intermédiaires de la matière*, Revue du Palais de la Découverte, vol. 7, n°66, p. 19
- [bla 67] A. Blanc – Lapierre, *Mécanique statistique*, Masson, 1967
- [blo 96] P.W. Blom, M.J. de Jong, J.J. Vleggar, *APL*, 68 (96) 3308
- [blo 97] P.W. Blom, M.J. de Jong, S. Breedijk, *APL*, 71 (1997) 930
- [blo 97a] P.W. Blom, M.J. de Jong, C.T. Liedenbaum, J.J. Vleggar, « Device characteristics of polymer light-emitting diodes », *Synth. Metals*, 85 (1997) 1287
- [blo 97b] P.W.M. Blom, M.J. de Jong, M.G. van Munster, « Electric field and temperature dependence of the hole mobility in PPV », *Phys Rev B* 55(2), (1997), R656
- [blo 98] P.W.M. Blom, M.J. de Jong, « Electrical characterization of polymer light-emitting diodes », *IEE J. in Quantum Electronics*, 4(1) (1998), 1077

- [blo 07] N. Blouin et al., *Adv. Mater.*, 19 (2007) 2295
- [blo 08] N. Blouin et al., *J. Am. Chem.*, 130 (2008) 732
- [blom 07] P. Blom et al., chapitre 9 dans *Semiconducting Polymers*, Ed. G. Hadziioannou et C. Malliaras, Wiley-VCH, 2007
- [bou 10] J. Boucle, communication personnelle
- [bra 96] D.D.C. Bradley, « Electroluminescent polymers: materials, physics and device engineering », *Current opinion in Solid State & Materials science*, 1, 1996, 789
- [bra 01] C.J. Brabec et al., *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001)374
- [bra 01a] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, « Plastic solar cells », *Adv. Funct. Mater.*, 11,1 (2001), 15
- [bra 01b] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, « Recent developments in conjugated polymer based plastic solar cells », in *Electroactive Materials*, Ed. J.O. Besenhard, W. Sitte, F. Stelzer, H. Gamsjäger, Springer, Wien, 2001
- [bré 82a] J.L. Brédas, R.R. Chance, R. Silbey, G. Nicolas et P. Durand, *J. Chem. Phys.*, 77 (1982), 371
- [bré 82b] J.L. Brédas, R.R. Chance, R. Silbey, « Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: polarons in polyacetylene and polyparaphenylene », *Phys. Rev. B*, 26(10) (1982), 5843
- [bre 99] K.V. Brennan, *The physics of semiconductors with applications to optoelectronic devices*, Cambridge University Press (1999)
- [bri 06] A.L. Briseno et al., *Adv. Mater.* 18 (2006) 2320
- [bro 01] D.J. Broer, J.A. Van Haaren, C.W. Bastiaansen, « Progress in information displays based on functional polymers », *European polymer federation (epf)*, special issue, june 2001, p. 34-43
- [bro 03] P.J. Brown et al. *Phys. Rev. B* 67 (2003) 064203
- [bro 04] B. Brousse, « Réalisation et caractérisation de cellules photovoltaïques organiques obtenues par dépôt physique ». Thèse de l'Université de Limoges, soutenue le 15 décembre 2004
- [brou 01] B. Brousse, « Caractérisations de films de polyimide fluoré obtenus par VDP en vue de la réalisation de guides optiques », *Rapport de stage DEA. Univ. Limoges*. 2001
- [bul 01] V. Bulovic, M.A. Baldo, S.R. Forrest, « Excitons and energy transfer in doped luminescent molecular organic materials », chapitre 11 de *Organic Electronic Materials*, Ed. R. Farchioni et G. Grosso, Springer Series in Materials Science, Springer, Berlin, 2001
- [bur 88] J.H. Burroughes, C.A. Jones, R.H. Friend, *Nature*, 335 n° 6186 (1988) 137
- [bur 90] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K.D. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes, « Light-emitting diodes based on conjugated polymers », *Nature*, 347 (1990), 539-541
- [bur 91] J.H. Burroughes & R.H. Friend, « The semiconductor device Physics », in *Conjugated Polymers*, ed. J.L. Brédas & R. Silbey, Kluwer, 1991, p. 555-622

- [bur 94] P.E. Burrows & S.R. Forrest, « Electroluminescence from trap-limited current transport in vacuum deposited light emitting devices », *Appl. Phys. Lett.*, 64(17), 1994, 2285-2287
- [bur 96] P.E. Burrows et al., « Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices », *J. Appl. Phys.*, 79, 1996, p. 7991-8006
- [bur 97] P.E. Burrows, S.R. Forrest, M.E. Thomson, « Prospects and application for organic light-emitting devices », *Current Opinion in solid state & materials science*, vol. 2, 1997, p. 236-243
- [bus 94] M.N. Bussac, L. Zuppiroli, « Stability of transverse bipolarons in conducting polymers », *Phys. Rev. B*, 49(9) (1994), 5876
- [bux 06] G.A. Buxton et N. Clarke, *Phy. Rev. B* 74 (2006) 085207
- [cag 71] B. Cagnac, J.C. Pebay-Peyroula, *Physique atomique*, Dunod, 1971
- [cam 98] A.J. Campbell, D.D.C. Bradley, D.G. Lidzey, « Space-charge limited conduction with traps in PPV light emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, 82(12) (1997), 6326
- [cam 98b] A.J. Campbell, M.S. Weaver, D.G. Lidzey, D.D.C. Bradley, E. Werner, W. Brütting et M. Schwoerer, « Conduction and trapping in electroluminescent polymer », *Proceeding conf. SPIE, San Diego*, vol. 3476, 1998, p. 98-110
- [cam 99] I.H. Campbell et D.L. Smith, « Shottky energy barrier and charge injection in metal/Al/metal structure », *Appl. Phys. Lett.*, 74(4), 1999, 561
- [car 84] E. Cartier, « Des écrans plats à cristaux liquides pour les terminaux », *Électronique industrielle*, 78 (1984), 99
- [caz 96] J. Cazaux, *Initiation à la physique du solide*, Masson, Paris, 1996 (cf. exercice V-4, p. 340)
- [cha 98] S.C. Chang et al., « Dual-color polymer light emitting pixels processed by hybrid inkjet printing », *Appl. Phys. Lett.*, 73(18), 1998, 2561
- [cha 06] M. Chakaroun, R. Antony, R. Demadrille et A. Moliton, dans « *Organic Optoelectronics and Photonics II* », *Proc. of SPIE*, vol. 6192, 619221-1, édité par P.L. Heremans, M. Muccini et E.A. Meulenamps (2006)
- [cha 07] M.Y. Chan, S.L. Lai, M.K. Fung, C.S. Lee, S.T. Lee, *APL*, 90 (2007) 023504
- [cha 08] M. Chakaroun, « Composants optoélectroniques organiques : étude des effets de l'assistance ionique sur la cathode ». Thèse de l'université de Limoges, soutenue le 30 septembre 2008
- [char 06] C. Charton, N. Schiller, M. Fahland, A. Höllander, A. Wedel, K. Noller, *Thin solid films*, 502 (2006) 99
- [che 05] Si-Guang Chen, P. Stradins et B.A. Gregg, *J. Phys. Chem.*, 109 (2005) 13451
- [chi 77] C.K. Chiang et al., *Electrical conductivity in doped polyacétylène*, *PRL*, 39(17) (1977) 153

- [chi 04] D. Chirvase, J. Parisi, J.C. Hummelen, V. Dyakonov, *Nanotechnology*, 15 (2004) 1317
- [cho 07] H. Choukri et al., *Synth. Met.*, 157 (2007) 198
- [cho 08] H. Choukri, Thèse de l'Université de Paris 13, soutenue le 26 sept. 2008
- [cho 09] S Cho, J.H. Seo, S.H. Park, S. Beaupré, M. Leclerc, A.J. Heeger, *Adv. Mat.*, 21 (2009) 1
- [cho 10] N. Chopra, *IEEE trans. on electron devices*, 57 (1) (2010) 101
- [choi 09] S. Choi, W. Potscavage et B. Kippelen, *JAP*, 106 (2009) 054507
- [chu 05] L.L. Chua et al., *Nature*, 434 (2005) 194
- [cla 87] C. Clarisse, brevet couvrant la synthèse des diphtalocyanines de terres rares, brevet n° 8401164, et fiche CNET-IMP 87/5632. Également C. Clarisse et al., *Electronics Lett.* 24 (1988) 674
- [coh 73] C. Cohen Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique*, Herman, 1973
- [com 85] P.G. Le Comber, W.E. Spear, « Doped Amorphous Semiconductors », in *Amorphous Semiconductors*, Ed. M.H. Brodsky, Springer, Berlin, 1985, p. 251
- [con 97] E.M. Conwell, « Transport in conducting polymers », in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Ed. Hari Singh Nalwa, J. Wiley, vol. 4, chapitre 1, 1997
- [cor 01] C. Cornic, B. Lucas, A. Moliton, B. Colombeau, R. Mercier, « Elaboration and characterization of 6FDA/MPDA polyimide-based optical waveguide », *Synth. Metals*, paper R/P 44 (2001)
- [cor 07] V. Coropceanu et al., Charge transport in organic semiconductors, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 926
- [cox 87] P.A. Cox, *The electronic structure and chemistry of solids*, Oxford University Press, Oxford, 1987
- [cra 07] A. Cravino, P. Schilinsky et C.J. Brabec, *Advanced functional Materials*, 17 (2007) 390
- [cra a-07] A. Cravino, *APL*, 91 (2007) 243502
- [cro 61] G.A. Crosby, R.E. Whan, R.M. Alire, « Intramolecular Energy Transfert in Rare Earth Chelates. Role of the triplet State », *J. Chem. Phys.*, 34(3) (1961), 743
- [cur 56] M. Curie et D. Curie, *Questions actuelles en luminescence cristalline*, Ed. revue d'optique théorique et instrumentale, Paris (1956)
- [cur 60] D. Curie, *Luminescence cristalline*, Dunod (1960), p. 160
- [den 00] V. Dentan, M. Vergnolle, H. Facchetti, G. Vériot, « Progress in molecular electroluminescent materials », *C.R. Acad. Sci. Paris*, t.1, Série IV (2000), 425
- [den 06] G. Dennler, H.J. Prall, R. Koeppe, M. Egginger, R. Autenberger, N.S. Sariciftci, *APL* 89 (2006) 073502
- [den 07] G. Dennler, N.S. Sariciftci et C. Brabec, chapitre 11 de *Semiconducting Polymers*, Ed. G. Hadziioannou et C. Malliaras, Wiley-VCH, 2007

- [den 08] G. Dennler et al., *Adv. Mater.*, 20 (2008) 579
- [dep 83] S. Depp et W. Howard, *Les écrans plats*, Science, 187 (1993), 78
- [des 91] F. Desvigne, *Rayonnements optiques. Radiométrie – Photométrie*. Masson. Paris, 1991
- [dim 02] C.D. Dimitrakopoulos, P. Malenfant, *Adv. Mat.*, 14(2) (2002) 99
- [din 06] F. Dinelli et al., *Adv. Mater.*, 18 (2006) 1416
- [ebel 92] K.J. Ebeling, *Integrated optoelectronics*, Springer, 1992
- [ela 08] A. El Amrani, Thèse de l'université de Limoges, soutenue le 30 octobre 2008
- [ela2 08] A. El Amrani, B. Lucas, A. Moliton, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 41 1 (2008) 19-28
- [elj 09] B. El Jazairi, Thèse de l'université de Limoges, soutenue le 13 novembre 2009
- [ell 90] S.R. Elliott, *Physics of amorphous materials*, Second edition, Longman, 1990
- [ell 98] S.R. Elliott, *The physics and chemistry of solids*, J. Wiley, 1998
- [emi 86] D. Emin, « Basic issue of electronic transport in insulating polymers », *Handbook of Conducting Polymers*, T.A. Skotheim Ed., M. Dekker, vol. 2, chapitre 26, 1986
- [erb 05] T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Raleva, B. Stühn, P. Schilinsky, C. Waldauf, C.J. Brabec, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1193
- [ese 08] O. Esenturk, J.S. Melinger, E.J. Heilweil, *JAP*, 103 (2008) 023102
- [fac 05] A. Facchetti, M.H. Yoon, T.J. Marks, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1705
- [fav 01] J.L. Fave et M. Schott, communication personnelle
- [fic 00] D. Fichou, « Structural order in conjugated oligothiophenes and its implications on opto-electronic devices », *J. Mater. Chem.*, 10 (2000), 571
- [fis 88] G. Fishman, *Energie et fonction d'onde des semiconducteurs*, Monographie de physique, Les éditions de Physique, 91944 Les Ulis (1988)
- [för 65] Th. Förster, « Delocalized Excitation and Excitation Transfer », in *Modern Quantum Chemistry*, Ed. O. Sinanoglu, Part. III: Action of light and organic crystals, Academic Press, 1965
- [for 98] E.W. Forsythe, D.C. Morton, C.W. Tang, et Y. Gao, « Trap states in Alq3 using thermally stimulated luminescence », *Proceeding conf. SPIE, San Diego*, vol. 3476, 1998, p. 123-130
- [fre 60] R. Freymann et M. Soutif, *La spectroscopie hertzienne*, Dunod, 1960
- [fri 85] S. Fridrikhov et S. Movnine, *Bases physiques de la technique électronique*, Ed. Mir, Moscou (1985)
- [fri 92] R.H. Friend, D.D.C. Bradley, A. Holmes, « Polymer LEDs », *Physics world*, Nov. 1992, p. 42-44
- [fri 98] R.H. Friend, N.C. Greenham, « Electroluminescence in conjugated polymers », in *Handbook of conducting polymers*, Dekker, chapitre 29, 1998

- [gar 95] F. Garnier, La Recherche, Le transistor tout plastique, janvier 1985
- [gar 87] F. Garnier, La Recherche, Les polymères conducteurs, novembre 1987
- [gau 96] E. Gautier, J.M. Nunzi, C. Sentein, A. Lorin, P. Raimond, « Blue light-emitting diodes with doped polymers », *Synth. Met.*, 81 (1996), 197-200
- [gef 06] B. Geffroy, P. le Roy, C. Prat, *Polym. Int.*, 55 (2006) 572
- [gef 09] B. Geffroy, A. Moliton, S. Chesnais et J. Zyss, *Horizons de l'Optique*, Lille, juillet 2009
- [gehe 00] M.D. Mc Gehee, A.J. Heeger, *Adv. Mater.*, 12(22) (2000) 1655
- [gei 08] A. Geiser et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, doi:10.1016/j.solmat.2007.11.001
- [ger 97] M. Gerl et J.P. Issi, *Physique des matériaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997
- [gho 74] A.K. Ghosh, D.L. Morel, T. Feng, R.F. Shaw, C.A. Rowe, « Photovoltaic and rectification properties of Al/Mg-phthalocyanine/Ag Schottky barrier cells », *J. Appl. Phys.*, 45 (1974), 230
- [gil 72] W.D. Gill, « Drift mobilities in amorphous charge-transfer complex of trinitrofluorene and poly-n-vinylcarbazole », *J. Appl. Phys.*, 43(12) (1972), 5033
- [gil 99] W.P. Gillin et R.J. Curry, « Erbium (III) tris(8-hydroxyquinoline) (ErQ): a potential material for silicon compatible 1.5 μm emitters ». *Appl. Phys. Lett.* 74, 798 (1999)
- [gil 07] J. Gilot, I. Barbu, M.M. Wienk et René A.J. Janssen, *APL* 91 (2007) 113520
- [gil 09] J. Gilot, M.M. Wienk, R.A. Janssen, *Adv. Mater.*, 21 (2009) E1
- [gom 93] P. Gomes da Costa, R.G. Dandrea, E.M. Conwell, « First-principles calculation of the three-dimensional band structure of PPV », *Phys. Rev.*, 47(4) (1993), 1800
- [gra 98] M. Granström et al., *Nature*, 395 (1998) 257
- [gra 07] C.G. Granqvist, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 1529
- [gra 01] M. Grätzel, *Nature*, 414 (2001) 338 – 334
- [gra 91] B. O'Reagan et M. Graetzel, « A low cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films », *Nature*, vol. 353, 24 oct. 1991
- [gre 94] N.C. Greenham, R.H. Friend, D.D.C. Bradley, « Angular dependence of the emission from a conjugated polymer light-emitting diode: implication for efficiency calculations », *Adv. Materials*, 6 (1994), 491
- [gre 95] N.C. Greenham, R.H. Friend, *Semiconductor Device Physics of Conjugated Polymers*, ed. H. Ehrenreich, Academic Press (1995)
- [gre 08] R. Green, A. Morfa, A.J. Ferguson, N. Kopidakis, G. Rumbles, S.E. Shaheen, *APL* 92 (2008) 033301
- [gru 05] D.P. Gruber, G. Meinhardt, W. Papusek, *Solar Energy*, 79 (2005) 697
- [gup 08] D. Gupta, M. Bag et K.S. Naryan, *APL*, 93 (2008) 163301
- [had 86] R.C. Haddon, L.E. Brus, K. Raghavachari, « Electronic structure and bonding in Icosahedral C_{60} , *Chem. Phys. Lett.*, 125(5,6) (1986), 459

- [had 00] G. Hadziioannou, P.F. van Hutten, *Semiconducting Polymers*, « A model oligomer approach to semiconducting polymers », Wiley VCH (2000)
- [had 06] A. Hadipour, B. de Boer et al. *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 1897
- [had 08] A. Hadipour, B. de Boer et P.W.M. Bloom, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 169
- [hal 95] J.J. Hall et al., *Nature* 376 (1995) 498
- [ham 96] P.J. Hamer, K. Pichler, M.G. Harisson, R.H. Friend, B. Ratier, A. Moliton, S.C. Moratti, A.B. Holmes, « Optical studies of chemical doping achieved by ion implantation in PPV », *Phil. Mag B*, 73(2) (1996), 367-382
- [ham 97] Y. Hamada, « Chelate Metal Complexes as organic electroluminescent materials », in *Organic Electroluminescent materials and devices*, Ed. S. Miyata, Gordon, chapitre 9, 1997
- [ham1 04] M.C. Hamilton, J. Kanicki, *IEEE Transactions on electron devices* 51 (2004) 877
- [ham2 04] M.C. Hamilton, J. Kanicki, *IEEE J. of selected topics in quantum electronics* 10 (2004) 840
- [har 78] V. Hartel, E. Haseloff, G. Jahn, G. Suhrke. « Optoelectronics theory and practice », edited by A. Chappell, McGraw-Hill book Compagny (1978)
- [hay 87] S. Hayachi, K. Kaneto, K. Yoshino, « Quenching of photoluminescence in poly(thiophene) films by electrochemical doping », *Solid State Comm.*, 61(4), (1987), 249-251
- [hay 07] A. Hayakawa, O. Yoshikawa, T. Fujieda, *Appl. Phys. Lett.* 90, 163517 (2007)
- [he 04] G. He et al., *JAP*, 95(10) (2004) 5773
- [hee 88] A.J. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer, W.P. Su, « Solitons in conducting polymers », *Reviews of Modern Physics*, 60 (1988), 781
- [hei 01] H. Heil et al., *JAP*, 89 (2001) 420
- [hel 67] W. Helfrich, « Space-charge-limited and volume-controlled currents in organic solids », in *Physics and chemistry of organic solid state*, Wiley 3, 1967, 1-65
- [hep 03] A. Hepp et al., *PRL*, 91 (2003) 157406
- [hio 06] R. Hiorns et al. *Adv. Funct. Mat* 16 (2006) 2263,
- [hoj 06] W. Hojeij et al., *Nonlinear Optics and Quantum Optics*, 37(1,3) (2007), 145
- [hoj 07] W. Hojeij, « Réalisation et caractérisations optoélectroniques de cellules photovoltaïques organiques ». Thèse de l'Université de Limoges, soutenue le 15 octobre 2007
- [hol 59] T. Holstein, « Studies of Polaron Motion », *Annals of Physics*, 8 (1959), 325
- [hop 07] H. Hoppe, S. Shokovets, G. Gobsch, *Phys. Stat. Sol. (RRL)* 1 (2007) R40
- [hor 90] G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, F. Garnier, « The oligothiophene-based field-effect transistor: how it works and how to improve it », *JAP*, 67 (1990) 528

- [hor 00] G. Horowitz, « Physics of organic Field-Effect Transistor », in *Semiconducting Polymers*, Ed. G. Hadziioannou, P.F. van Hutten, Wiley VCH, chapitre 14, (2000)
- [hor 07] G. Horowitz, chapitre 12 de *Semiconducting Polymers*, Ed. G. Hadziioannou et C. Malliaras, Wiley-VCH, 2007
- [hua 02] J. Huang et al., *APL*, 80 (2002) 139
- [hua 03] J. Huang et al., *APL*, 93 (2003) 838
- [hua 05] J.S. Huang, *APL* 87(2005)112105
- [hut 01] P.F. van Hutten, G. Hadziioannou, « The role of interfaces in photovoltaic devices », in *Molecular Materials and functional polymers*, Ed. W. J. Blau, P. Lianos, U. Schubert, Springer, 2001, p. 129
- [ibr 04] M. Al-Ibrahim, H.K. Roth et S. Sensfuss, *APL* 85 (2004) 1481
- [ioa 98] A. Ioannidis, E. Forsythe, Y. Gao, M.W. Wu, E.M. Conwell, « Current-voltage characteristic of organic light emitting diodes », *Apl. Phys. Lett.*, 72, 1998, 3038
- [iof 60] A.F. Ioffe, A.R. Regel, « Non crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors », *Progress in Semiconductors*, vol. 4, Heywood and Co LTD, London, 1960
- [jen 08] S.A. Jenekhe, *Nature Materials*, 7 (2008) 354
- [jeo 01] Y.S. Jeong, B. Ratier, A. Moliton, L. Guyard, « UV-Visible and infrared characterization of poly(p-xylylène) films for waveguide applications and OLED encapsulation », *Synth. Metals*, 9135 (2001), 1-5
- [jeo 01b] Y.S. Jeong, D. Troadec, A. Moliton, B. Ratier, R. Antony, « Dielectric studies of Alq₃ and transport mechanisms », *Synth. Metals*, 9136 (2001) 1-6
- [jol 97] P. Jolinat, « Étude et réalisation de diodes électroluminescentes organiques ; réalisation de diodes blanches ». Thèse Université P. Sabatier, Toulouse, décembre 1997
- [jon 83] A.K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids*, Chelsea Dielectric Press, London 1983
- [jon 99] C. Jones, « The evolution of liquid-crystal displays », *Opto & Laser Europe*, 69, (1999), 41
- [jur 08] O.D. Jurchescu et al., *APL*, 92 (2008) 132103
- [jus 00] G. Juska, K. Arlauskas, M. Viliunas, J. Kocka, *PRL*, 84(21) (2000) 4946, et G. Juska et al., *Phys Rev. B*, 62(24) (2000) R 16235
- [kam 09] K.T. Kamtekar et al., *Adv. Mater.*, 21 (2009) 1
- [kan 06] H. Kanno, N.C. Giebink, Y. Sun, et S.R. Forrest, *APL*, 89 (2006) 023503
- [kao 81] K.C. Kao, W. Hwang, *Electrical transport in solids*, Pergamon Press, 1981
- [kar 97] S. Karg, M. Meier, W. Riess, « Light-emitting diodes based on poly-p-phenylene-vinylene: I. Charge-carrier injection and transport », *J. Appl. Phys.* 82 (1997), 1951
- [kaw 06] K. Kawano, N. Ito, T. Nishimori, J. Sakai, *APL* 88 (2006) 073514
- [kea 58] D. Kearns et M. Calvin, *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 950

- [kel 92] M.K. Kelly, P. Etchegoin, D. Fuchs, W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, « Optical transitions of C₆₀ films in the visible and ultraviolet from spectroscopic ellipsometry », *Phys. Rev. B*, 46(8), (1992), 4963
- [keo 98] N.B. McKeon, *Phthalocyanines Materials*, Cambridge University Press, 1998.
- [kep 95] R.G. Kepler, P.M. Beeson, S.J. Jacobs, R.A. Anderson, M.B. Sinclair, V.S. Valencia, P.A. Cahill, *Appl. Phys. Lett.*, 66, (1995) 3618
- [kil 71] H. Killesreister et H. Bässler, « Exciton reaction at an anthracene / metal interface: charge transfer », *Chem. Phys. Lett.*, 11 (1971), 411
- [kim 98] J.S. Kim, M. Granström, R.H. Friend, N. Johanson, W.R. Salaneck, R. Daik, W.J. Feast, F. Cacialli et al., « Indium tin oxide treatments for single and double PLEDs », *J. Appl. Phys.* 84(12) (1998), 6859
- [kim 00] Kim et al., *Thin Solid Films*, 377 (2000) 81
- [kim 06] J.Y. Kim et al., *Adv. Mat.*, 18, 572, 2006
- [kim 07] K. Kim, J. Liu, A.G. Nambhothiry et D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 163511 (2007)
- [kim 09] H.J. Kim et al. *Organic Electronics*, 10 (2009) 1505
- [kimj 07] J.Y. Kim, K. Lee, N.E. Coates, D. Moses, T.Q. Nguyen, M. Dante, A.J. Heeger, *Science*, 317 (2007) 222
- [kims 07] Seok-Soon Kim, Seok-In Na, Jang Jo, Giyoong Tae, Dong-Yu Kim, *Advanced Materials*, 19, (2007), 4410
- [kin 07] Y. Kinoshita, T. Hasube, H Murat, *APL* 91 (2007) 083518
- [kiv 88] S. Kivelson, A.J. Heeger, « Intrinsic conductivity of conducting polymers », *Synth. Met.*, 22 (1988), 371
- [kli 05] R.J. Kline et al., *Macromolecules* 38 (2005) 3312
- [kos 05] L.J.A. Koster et al., Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells, *Phys Rev. B*, 72 (2005) 085205
- [kos 06] L.J.A. Koster, V.D. Mihailetschi, P.W.M. Blom, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 093511
- [kra 98] A. Kraft, A.C. Grimsdale, A.B. Holmes, « Electroluminescent conjugated polymers- Seeing polymers in a new light », *Angewandte Chem.*, 37 (1998), 402-428
- [kur 87] W. Kurz, J.P. Mercier, G. Zambelli, *Introduction à la science des matériaux*, Presses polytechniques Romandes, 1987, p. 208
- [kym 06] E. Kymakis et al., *J. Phys. D Appl. Phys.* 39 (2006) 1058
- [lam 70] M.A. Lampert, P. Mark, *Current injection in solids*, Academic Press, London, 1970
- [lav 87] J.L. Lavallard, *Naissance du transistor organique*, *Science et Avenir*, 487 (1987) 64

- [law 92] Del R. Lawson, D.L. Feldheim, C.A. Foss, P.K. Dorhout, C.M. Elliott, C.R. Martin, B. Parkinson, « Near-IR absorption spectra for the Buckminsterfullerene anions: an experimental and theoretical study », *J. Electrochem. Soc.*, 139(7) (1992), L68
- [lee 07] K. Lee, J.Y. Kim, S.H. Park, S.H. Kim, S. Cho et A.J. Heeger, *Adv. Mater.* 2007, 19, 2445
- [lee 09] H. Lee, G. Yoo, J.S. Yoo, J. Kanicki, *JAP*, 105 (2009) 124522
- [lee1 09] J. Lee et al., *APL*, 95 (2009) 253304
- [lee2 09] J.K. Lee et al., *Organic Electronics*, 10 (2009) 1223
- [lei 98] G. Leising, S. Tasch, W. Graupner, « Fundamentals of electroluminescence in paraphenylene type conjugated polymers and oligomers », *Handbook of conducting polymers*, Dekker, chapitre 30 (1998)
- [lem 95] U. Lemmer et al., « Aggregate fluorescence in conjugated polymers », *Chem. Phys. Letters*, 240 (1995) 373-378
- [lev 68] S.N. Levine, *Électronique quantique*, Masson, 1968
- [li 05] G. Li et al., *JAP* 98(2005)043704
- [lia 10] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, s-T Tsai, Y. Wu, G. LI, C. Ray et L. Yu, *Adv. Mater.*, 22 (2010) 1, DOI 10.1002/adma.200903528
- [liu 09] Y. Liu, T. Lee, H. Katz, D. Reich, *JAP*, 105 (2009) 07C708
- [lun 00] M. Lundstrom, « Fundamentals of carrier transport », second edition, Cambridge University Press, 2000
- [ma 05] W. Ma, C. Yang, K. Lee, A.J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, 15 (2005) 1617
- [ma 08] L. Ma, W.H. Lee, Y. Don Park, J.S. Kim, H.S. Lee et K. Cho, *APL*, 92 (2008) 063310
- [man 07] M.M. Mandoc, W. Veurman, J. Sweelssen, M.M. Koetse, P.W.M. Blom, *APL* 91 (2007) 073518
- [mar 94] R.N. Marks, J.J.M. Halls, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, A.B. Holmes, *J. Phys. Condens. Matter.* 6 (1994) 1379
- [mar 06] N. Marjanovic et al., *Organic Electronics* 7 (2006) 188-194
- [mat 98] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, Masson, (1998)
- [may 96] M. May, A.M. Cazabat, *Optique*, Dunod, 1996
- [mei 06] R.M. Meixner, H. Göbel, F.A. Yildirim, W. Bauhofer, W. Krautschneider, *APL*, 89 (2006) 092110
- [mei 09] J. Meiss et al., *APL*, 95 (2009) 213306
- [men 93] Reghu Menon, C.O. Yoon, D. Moses, A.J. Heeger, « Transport in polyaniline near the critical regime of the metal – insulator transition », *Phys Rev B*, 48, 1993, 17685
- [men 98] Reghu Menon, C.O. Yoon, D. Moses, A.J. Heeger, « Metal-Insulator transition in doped conducting polymers », chapitre 2 du *Handbook of conducting Polymers*, Second edition, Ed. T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, M. Dekker, New York, 1998

- [mer 95] J.P. Mercier, P. Godard, Chimie organique, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1995
- [mes 03] T. Ben Messaoud, Thèse soutenue à l'ENS Cachan, 5 décembre 2003
- [mig 01] E. Mignard, « Synthèse et caractérisation de nouveaux copolymères en étoile à cœur de fullerène comportant des séquences de poly(1,4-phénylène) », Thèse de l'Université de Pau, mai 2001
- [mih 03] V.D. Mihailetchi et al., Adv. Funct. Mat. 13 (2003) 43
- [mih 05] V.D. Mihailetchi et al., Adv. Funct. Mat. 15 (2005) 795
- [mil 60] A. Miller et E. Abrahams, « Impurity conduction at low concentrations », Phys. Rev., 120 (1960) 745
- [miy 97] S. Miyata et S. Nalwa, Organic electroluminescent materials and devices, Gordon and Breach (1997)
- [mol 81] A. Moliton. Cours polycopié de physique atomique. Université de Limoges ; (1981)
- [mol 87] A. Moliton et J.L. Duroux, Brevet n° 8609204 déposé au nom de l'Université de Limoges – « Procédé de réalisation de semi-conducteurs polymères », 25 juin 1986 - Bulletin Officiel Ppté Indus., (1987), 53, B.F. n° 2, 600-820.
J.L. Duroux, A. Moliton, G. Froyer, « Influence of implantation parameters on poly(paraphenylene) electrical conductivity », Nucl. Inst. and Meth., série B (1988), B 34, 450-453
- [mol1 88] A. Moliton, J.L. Duroux, G. Froyer, « Aspects théoriques et expérimentaux du dopage physique des polymères électroactifs ». Ann. Phys. Fr., 13 (1988), 261
- [mol2 88] A. Moliton, J.L. Duroux, B. Ratier, G. Froyer, « PN⁺ junction in an implanted electroactive polymer: poly(paraphenylene) », Electronics letters (1988), 24-7, 383-385
- [mol 91] A. Moliton et al., « Propriétés électroniques et schémas de bandes dans les semiconducteurs amorphes » :
I – « Concepts fondamentaux », A. Moliton, B. Ratier, Ann. Phys. Fr., 16 (1991), 261
II – « Etude des phénomènes de transport », A. Moliton, B. Ratier, Ann. Phys. Fr., 16 (1991), 305
III – « Les mécanismes de transport par saut faisant appel aux modèles des paires et à la conduction par polarons », A. Moliton, B. Lucas, Ann. Phys. Fr., 19 (1994), 299-352
- [mol 94] A. Moliton, B. Lucas, C. Moreau, R.H. Friend, B. François, « Ion implantation in conjugated polymers: mechanisms for generation of charge carriers », Phil. Mag. B, 69(6) (1994), 1155-1171
- [mol 98] A. Moliton, « Ion implantation doping of electroactive polymers and device fabrication », Handbook of conducting polymers, Dekker, chapitre 21 (1998)

- [mol 00] A. Moliton, R. Antony, D. Troadec, B. Ratier, « Ion beam assisted deposition of organic molecules: a physical way to realize OLED structures », C.R. Acad. Sci. Paris, t. 1, série IV, (2000), p. 437-446
- [mol 03] A. Moliton, Optoélectronique moléculaire et polymère, Springer France, 2003
- [mol 04] A. Moliton, Application de l'électromagnétisme dans les milieux matériels, Hermès, 2004
- [mol1 04] A. Moliton, Bases de l'électromagnétisme dans les milieux matériels, Hermès, 2004
- [mol2 04] A. Moliton, Applications de l'électromagnétisme dans les milieux matériels, Hermès, 2004
- [mol 05] A. Moliton, W. Rammal, B. Lucas, Euro Physics Letters, 72(5) (2005), 754-759
- [mol 07] A. Moliton, Physique des matériaux pour l'électronique, Hermès, 2007 (noté aussi Phys-Mat_AM dans les deux premiers chapitres)
- [mol2 07] A. Moliton et al., Revue de l'électricité et de l'électronique (REE), 8 (2007) 66
- [mol 08] A. Moliton, rapport final ANR Nanorgasol, 2008
- [mol1 09] A. Moliton, Électronique et photoélectronique des matériaux et composants, tome 1, Hermès 2009
- [mol2 09] A. Moliton, Électronique et photoélectronique des matériaux et composants, tome 2, Hermès 2009
- [mom 95] B. Mombelli, Processus optiques dans les solides, Masson, 1995
- [mon 07] F. Monestier et al., Solar energy materials & solar cells, 91, 2007
- [mon 08] F. Monestier, Thèse de doctorat de l'Université Paul Cézanne, soutenue le 10 avril 2008, Marseille
- [mon2 08] F. Monestier et al., Applied Optics, 47(13) (2008) C251-256
- [moo 93] E. Mooser, Introduction à la physique des solides, Presses polytechniques romandes, 1993
- [mor 78] D.L. Morel, A.K. Ghosh, T. Feng, E.L. Stogryn, P.E. Durwin, R.F. Shaw, C. Fishman, Appl. Phys. Lett., 32 (1978), 495-497
- [mor 97] C. Moreau, R. Antony, A. Moliton, B. François, « Sensitive Thermoelectric power and conductivity measurements on implanted PPP films », Adv. Mat. for Optics and Electronics, 7, 281 (1997)
- [mot 71] N.F. Mott, E.A. Davis, Electronic processes in non-crystalline materials, Clarendon press, 1971
- [mot 79] N.F. Mott, E.A. Davis, Electronic processes in non-crystalline materials, Second edition, Clarendon press, 1971
- [mot 93] N.F. Mott, Conduction in non-crystalline materials, Oxford Science Publications, 1993
- [mou 08] A.J. Moulé et K. Meerholz, « Controlling morphology in polymer-fullerene mixture », Adv. Mater., 20 (2008) 240

- [moz 06] A. J. Mozer et N.S. Sariciftci, chapitre 10 de *Thin Film solar cells*, Ed. J.Poortmans et V. Arkhipov, Wiley, 2006
- [muc 06] M. Muccini, *Nature Materials*, 5 (2006) 605
- [mül 89] K.H. Müller, « Film growth modification by concurrent ion bombardment: theory and simulation », chapitre 13 in *Handbook of Ion Beam Processing Technology*, Ed. J.J. Cuomo, S.M. Rossnagel et H.R. Kaufman, Noyes Pub., (1989). Voir aussi K.H. Müller, « Model for ion-assisted thin film densification », *J. Appl. Phys.*, 59(8), 1986, 2803
- [nag 97] K. Nagayama, T. Yahagi, H. Nakada, T.Tohma, T. Watanabe, K. Yoshida, S. Miyaguchi, « Micropatterning method for the cathode of the organic electroluminescent device », *Japan J. Appl. Phys.*, 36, (1997), L 1555 – L 1557
- [nak 05] J. Nakamura, K. Murata et K. Takahaschi, *APL*, 87 (2005) 132105
- [nam 08] E.B. Namdas et al., *Adv. Mater.* 20 (2008) 1321
- [nan 07] D.M. Nanditha M. Dissanayake, A.A. Adikaari, R.J. Curry, R.A. Hatton et S.R. Silva, *APL* 90, 253502 (2007)
- [ng 09] T.W. Ng et al., *APL*, 95 (2009) 203303
- [ngu 94] T.A. Nguyên, *Introduction à la chimie moléculaire*, Ellipses, 1994
- [ngu 01] T.P. Nguyen, P. Molinie, P. Destruel, « Organic and polymer-based light-emitting diodes », chapitre 1 du volume 10 de « *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices* », Ed. H.S. Nalwa, Academic Press, 2001
- [nie 99] J.F. Nierengarten, J.F. Eckert, J.F. Nicoud, L. Ouali, V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *Chem. Commun.* (1999) 617
- [nie 01] J.F. Nierengarten, G. Hadziioannou, N. Armaroli, « Molecular photovoltaic devices », *Materials Today*, 4(2) (2001), 16
- [noh 05] Y.Y. Noh et al., *APL*, 86 (2005) 043501
- [ole 00] *OptoLaserEurope*, vol. 79, (nov 2000),19-23
- [ole 01] Market report, p 47, *Opto et Laser Europe*, vol. 81, janvier/février 2001
- [ong 06] B. Ong, Y. Wu, Y. Li, chapitre 4 de *Organic Electronics*, Ed. H. Klaus, Wiley, 2006
- [opt 93] *Optoélectronique moléculaire*, Observatoire Français des techniques avancées, Arago 13, Masson, 1993
- [pan 71] J.I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Dover Pub, 1971
- [pan 08] A.J Pandey, J.M. Nunzi, B. Ratier, A. Moliton, *Physics Letters A* 372 (2008) 1333
- [pan 09] A. Pandey et J.M. Nunzi, *Adv. Mater.*, DOI 10.1002/adma.200701052
- [pap 85] M. Papuchon, Y. Bourbin, S. Vatoux, « Etat de l'art de l'optique intégrée », *Optique guidée monomode*, Masson, 1985, p. 621 et suivantes
- [par 94] I.D.Parker, « Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes » *J. Appl. Phys.*, 75(3), (1994), 1656

- [par 07] J. Park, S. Park, S. Choi, J. Lee, Int. conf. NSUO'07, Newark, DE : IEEE, 2007
- [par 09] S. H. Park, et al., Nature Photonics, 3 (2009) 297
- [par 10] S.H. Park et al., APL, 96 (2010) 013302
- [parb 09] E. Parbaile, « Contribution à l'optimisation des techniques de dépôts sous vide de cellules solaires organiques ». Thèse de l'université de Limoges, soutenue le 14 décembre 2009
- [per 05] I. Perepichka et al. Adv. Mat. 17 (2005) 2281
- [per 08] K.P. Pernstich, B. Rössner, B. Batlogg, Nature Materials, 7 (2008) 321
- [pet 07] M. Petty, Molecular electronics, p. 103, Wiley, 2007
- [peu 03] P. Peumans, A. Yakimov, s.R. Forrest, JAP, 93 (2003) 3693
- [pfu 86] P. Pflüger, G. Weiser, Campbell, J. Scott, B. Street, « Electronic structure and transport in the organic amorphous semiconductor polypyrrole », in T.A. Skotheim, Handbook of conducting polymers, vol. 2, Dekker, chapitre 38 (1986)
- [Phys-Mat_AM] A. Moliton, Physique des matériaux pour l'électronique, Hermès, 2007
- [pic 95] K. Pichler, C.P. Jarrett, R.H. Friend, B. Ratier, A. Moliton, « Field-effect transistors based on poly(p-phenylene vinylene) doped by ion implantation », J. Appl. Phys., 77(7) (1995), 3523
- [pil 06] C. Piliago et al., APL, 89 (2006) 103514
- [piv 05] A. Pivrikas et al., Conférence internationale ERPOS, Cargèse, Juillet 2005 (cf. aussi Nonlinear Optics and Quantum Optics, 37(1,3) (2007))
- [piv2 05] A. Pivrikas et al., Phys. Rev. Lett., 94 (2005) 176806
- [piv3 05] A. Pivrikas, R. Österbacka, G. Juska, K. Arlauskas, H. Stubb, Synth. Met. 155 (2005) 242
- [piv 07] A. Pivrikas, N.S. Sariciftci, G. Juska, R. Österbacka, Prog. Photovolt. Res. Appl. 15 (2007) 677
- [pop 62] J.A. Pople et S.H. Walmsley, Molecular Phys., 5(1) (1962) 15
- [pop 82] M. Pope, C.E. Swenberg, Electronic processes in organic crystals, Clarendon Press, 1982
- [qué 88] Y. Quéré, Physique des matériaux, Ellipses, 1988
- [rad 08] R. Radbeh, « Réalisation et caractérisation de cellules organiques à couches composites polymères incluant des nanotubes de carbone », Thèse de l'université de Limoges, soutenue le 1^{er} décembre 2008
- [rad 09] R. Radbeh et al., Nanotechnology, 21 (2010) 035201
- [rad 10] R. Radbeh et al., Nanotechnology, 21 (2010) 035201
- [rad2 10] R. Radbeh, M. Chakaroun, B. Ratier, M. Aldissi, et A. Moliton, soumis à Polymer Int
- [ram 02] C. Ramsdale et al., JAP, 92 (2002) 4266

- [ran 45] J.T. Randall et M.H.F. Wilkins, « Phosphorescence and electrons trap distribution, I- The study of trap distributions », Proc.Roy. Soc.,184A (1945), 365
- [rav 05] P. Ravirajan et al., Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 143101
- [red 98] M. Redecker, D.D.C. Bradley, M. Innasekaran, E.P. Woo, APL., 73 (1998) 1565
- [reh 07] N. Rehmman et al., APL, 91 (2007) 103507
- [rey 05] M. Reyes-Reyes, K.Kim, D.L. Carroll, APL, 87 (2005) 083506, et Organic Letters, 7(26) (2005) 5749
- [rim 07] S.B. Rim et al. APL, 91 (2007) 173504
- [riv 89] J.L. Rivail, *Éléments de chimie quantique*, InterEditions/Éditions du CNRS (1989)
- [ron 98] J. Roncali, « Advances in the molecular design of functional conjugated polymers », chapitre 12 du Handbook of conducting polymers, Dekker (1998)
- [rot 96] L.J. Rothberg, A.J. Lovinger, « Status of and prospects for electroluminescence », J. Mat. Res., 11(12) (1996), 3174
- [sal 05] R.F. Salzman, Organic Electronics, 6 (2005) 242
- [sam 00] I.D. Samuel, A. Beeby, « Sidestepping the selection rules », Nature, 403, 2000, 710
- [sap 90] B. Sapoval, C. Hermann, *Physique des semi-conducteurs*, Ellipses, 1990
- [sar 92] S. Sariciftei et al. Science, 258 (1992) 1474
- [sch 94] M. Schott, M. Nechtschein, « Introduction to conjugated and conducting polymers », Organic Conductors, Ed. J.P. Farges, M. Dekker, p. 495 (1994)
- [sch 95] A. Schmidt, M.L. Anderson, N.R. Armstrong, « Electronic states of vapor deposited electron and hole transport agents and luminescent materials for light-emitting diodes », J. Appl. Phys., 78(9), (1995), 5619
- [sch 00] M. Schott, « Introduction to the physics of organic electroluminescence », C.R. Acad. Sci. Paris, t. 1, série IV, (2000), 381-402
- [sch 06] M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec,, Adv. Mater., 18 (2006) 789
- [sch et fav 10] M. Schott et J.L. Fave, correspondance personnelle, février 2010
- [schi 05] P. Schilinsky et al., J. Chem. Mat. 17 (2005) 2175
- [schi 06] P. Schilinsky, C. Waldauf, C.J. Brabec, Adv. Funct. Mater., 16 (2006) 1669
- [seg 01] I. Seguy, *Réalisation et étude de diodes électroluminescentes organiques à base de molécules discotiques*, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 2001
- [sen 97] C. Sentein, C. Fiorini, A. Lorin, J.M. Nunzi, « Molecular rectification in oriented polymer structure », Synth. Metals, 91 (1997) 81-82
- [ser 09] J.D. Servaires, M.A. Ratner, T.J. Tobins, APL 95, 163302 (2009)

- [she 98] J. Shen, F. So., J. Yang, J.H. Xu, V.E. Choong, H.C. Lee, « Carrier transport in light emitting diodes », Proceeding conf. SPIE, San Diego, vol. 3476, 1998, p. 196- 201
- [shi 98] Y. Shirota, S. Nomura, H. Kageyama, « Charge transport in amorphous molecular materials », Proceeding conf. SPIE, San Diego, vol. 3476, 1998, p. 132- 141
- [shi 07] Y. Shirota et H. Kageyama, Chem. Rev. 107 (2007) 953
- [shr1 06] V. Shrotriya, E.H. Wu, G. Li, Y. Yao, Y. Yang, APL 88 (2006) 243502
- [shr 06] V. Shrotriya, Y. Yao, G. Li et Y. Yang, Appl. Phys. Lett., 89, 063505 (2006)
- [si 97] J. Si et C.W. Tang, « Doped organic electroluminescent devices with improved stability », Appl. Phys. Lett., 70(13) (1997) 1665
- [sic 00] L. Sicot, C. Fiorini, C. Sentein, A. Lorin, P. Raimond, J.M. Nunzi, « Improvement of the photovoltaïque properties of polythiophene-based cells », Solar Energy Materials & Solar Cells, 63 (2000) 49-60
- [sim 85] J. Simon, J.J. Andre, « Molecular Semiconductors », Ed. J.M.Lehn, Ch. W. Rees, Springer, Berlin, 1985
- [sin 05] T.B. Singh et al., Adv. Mat., 17 (2005) 2315
- [sin 08] K.A. Singh et al., APL, 92 (2008) 263303
- [sir 05] H. Sirrighaus, Adv. Mat., 17 (2005) 2411
- [sko 86] T.A. Skotheim, Handbook of conducting Polymers, M. Dekker, New York, 1986
- [sko 98] T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, Handbook of conducting Polymers, Second edition, M. Dekker, New York, 1998
- [slo 07] L.H. Slooff et al., APL, 90 (2007) 143506
- [sly 96] S.A. van Slyke, C.H. Chen, C.W. Tang, « Organic electroluminescent devices with improved stability », Appl. Phys. Lett., 69(15) (1996), 2160
- [smi 61] R.A. Smith, Wave mechanics of crystalline solids, Chapman and Hall, 1961
- [smi 90] F.A. Smidt, « Use of ion beam assisted deposition to modify the microstructure and properties of thin films », International Materials Reviews, 35(2), 61 (1990)
- [su 79] W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger, « Solitons in polyacetylene », Phys. Rev. Lett., 42, (1979), 1698
- [sun 07] Y. Sun et S.R. Forrest, APL, 91 (2007) 263503
- [sut 93] A. Sutton, Electronic structure of materials, Clarendon Press, Oxford, 1993
- [syl 06] K.O. Sylvester-Hvid, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 2618
- [tac 07] S. Le Tacon, Thèse de l'Université de Nantes, soutenue le 30 nov. 2007
- [tah 98] R. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, « In doped oxide films: electrical properties », J. Appl. Phys., 83(5) (1998), 2631
- [tai 05] P. Taillepierre, R. Antony, A. Moliton, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 30 (2005) 159

- [tai 06] P. Taillepierre, Thèse de l'université de Limoges, soutenue le 23 juin 2006
- [tan 86] C.W. Tang, « Two-layer organic photovoltaic cell », *Appl. Phys. Lett.*, 48 (1986) 183
- [tan 87] C.W. Tang et S.A. VanSlyke, « Organic electroluminescent diode », *Appl. Phys. Lett.*, 61 (1987), 913
- [tan 03] C. Tanase, E.J. Meier, P.W. Blom, D.M. de Leeuw, *PRL* 83 (2003) 216601
- [tan 07] D. Tanaka et al., *Jap. J. Appl. Phys.* 46 (2007) L10-L12
- [tes 96] N. Tessler, G.J. Denton, R.H. Friend, « Lasing from conjugated polymer microcavities », *Nature*, 382, 1996, 695
- [tes 98] N. Tessler, N.T. Harisson, D.S. Thomas, R.H. Friend, « Current heating in polymer light-emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, 73(6), (1998), 732-734
- [tey 92] J.L. Teysier et H. Brunet, *Physique des matériaux conducteurs et semiconducteurs*, Dunod, 1992
- [til 00] R. Tilley, *Colour and the optical properties of materials*, Wiley (2000)
- [tra 00] J.P. Travers, « Polymères conducteurs : conductivité à diverses échelles », *Bulletin de la S.F.P.*, 124, (mai 2000), 8
- [tro 92] N. Trouiller, J.L. Martins, « Structural and electronic properties of C₆₀ », *Phys Rev. B*, 46(3) (1992), 1754
- [tro 96] P. Trouillas, « Le carbone 60 : de l'origine de ses propriétés électroniques et optiques à son comportement sous faisceau d'ions », Thèse n° 21-1996, Université de Limoges
- [tro 01] D. Troadec, « Contribution à l'élaboration et à la caractérisation de diodes électroluminescentes organiques », Thèse de l'Université de Limoges, novembre 2001
- [tsa 06] S.W. Tsang, S.K. So, J.B. Xu, *JAP*, 99 (2006) 013706
- [uet 86] M. Ueta, H. Kanzaki, K. Kobayashi, Y. Toyzawa, E. Hanamura, *Excitonic Processes in solids*, *Solid-State Sciences*, tome 60, Springer-Verlag, Berlin, 1986
- [umop 99] A. Moliton, J.P. Moliton, J.M. Dumas, *Compte rendu d'activité du laboratoire UMOP (1999/2000)*
- [val 04] B. Valeur, *Fluorescence moléculaire*, De Boeck et Larcier, Bruxelles, 2004
- [val 07] D.J. Val, S.S. Kim et al., *APL*, 91, 081102 (2007)
- [varde 07] Z.V. Vardeny, M. Wohlgenannt, chapitre 7 dans *Semiconducting polymers*, Ed. G. Hadziioannou et C. Malliaras, Wiley-VCH, 2007
- [veen 07] S.C. Veenstra, J. Loos, J.M. Kroon, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 15 (2007) 727-740
- [wan 00] W.M. Wan, R.H. Friend, N.C. Greenham, « Modelling of interference effects in anisotropic conjugated polymer devices », *Thin Solid Films* 363 (2000) 310
- [wan 03] G. Wang, J. Swensen, D. Moses, A.J. Heeger, *JAP*, 93(10) (2003) 6137
- [wan 04] X.J. Wang et al., *JAP* 95 (2004) 3828
- [wan 05] P. Wang et al., *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2005) 1166

- [wan 06] H. Wang et al., APL, 88 (2006) 133508
- [wan 07] F.C. Wang, S. Liu, C.L. Zhang, Microelectronics Journal, 38 (2007) 259
- [wan 08] E. Wang et al., APL, 92 (2008) 033307
- [wat 03] N.J. Watkins et Y Gao, JAP, 94 (2003) 1289
- [won 07] W.Y. Yong et al., Nat. Mater., 6 (2007) 521
- [wri 95] J. D. Wright, Molecular crystals, Cambridge University Press, 1995
- [wu 96] C.C. Wu, J.C. Sturm, R.A. Register, M.E. Thomson, « Integrated three-color organic light-emitting devices », Appl. Phys. Lett. 69(21) (1996), 3117-3119
- [wu 97] C.C. Wu, C.I. Wu, J.C. Sturm, A. Kahn, « Surface modification of ITO by plasma treatment », Appl. Phys. Lett., 70(11) (1997), 1348
- [wu 07] H.R. Wu, Q.L. Song, M.L. Wang, F.Y. Li, Y. Wu, C.H. Huang, X.M. Ding, X.Y. Hou, Thin Solid film 515 (2007) 8050
- [wu 10] I.W. Wu et al., « Correlation of energy band alignment and turn-on voltage in OLED », APL, 96 (2010) 013301
- [xue 04] J. Xue, S. Uchida, B. Rand et S.R. Forrest, APL, 85 (2004) 5757
- [yak 02] A. Yakimov, S.R. Forrest, APL 80(2002)1667
- [yan 08] Y. Yang et al., APL 92 163306 (2008)
- [yao 06] Y. Yao et al., APL, 89 (2006) 153507
- [yap 08] B.K. Yap et al., Nature materials, 7 (2008) 376
- [yoo 00] J. Yoon, J.J. Kim, T.W. Lee, O.O. Park, APL, 76 (2000) 2152
- [yoo 04] S. Yoo, B. Domercq et B. Kippelen, APL, 85 (2004) 5427
- [yu 95] G. Yu, A.J. Heeger, « Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions », J. Appl. Phys. 78 (1995) 4510
- [yu 09] P. Yu, D. Mencaraglia et al., 23rd International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, Utrecht (Hollande) 24-28 août 2009 (à paraître dans Physica Status Solidi c)
- [zab 84] A.G. Zabrodskii, K.N. Zinov'eva, « Low temperature conductivity and metal-insulator transition in compensate n-Ge », Sov. Phys. JETP, 59(2), 1984, 425
- [zen 04] A. Zen, Adv. Funct. Mat. 14 (2004) 757
- [zha 07] Y. Zhang, Y. Hu et J. Gao, APL 91 (2007) 233509
- [zha 09] N. Zhao et al., Adv. Mater., 21 (2009) 3759
- [zup 91] L. Zuppiroli, Le fil moléculaire, Rapport CEA-R-5543, service de documentation, CEN Saclay
- [zup 93] L. Zuppiroli, M.N. Bussac, S. Paschen et al., « Hopping in conducting polymers », Proc. 5th Int. Conf. on hopping and related phenomena, Ed. C.J. Addkins, A.R. Long, J.A. Mc Innes, Glasgow, 31 August-3 Sept. 1993, p. 171. Voir aussi L. Zuppiroli, M.N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, « Hopping in disordered polymers », Phys Rev. B, 50, 1994, 5196

Index alphabétique

a

absorption (rendement) 436
accepteur-donneur 258, 421
affinité électronique 259
agrégats 204
 H 204
 J 205
agencement électrodes 237, 453
ajustement de l'émission 371
Alq₃ 46, 48, 54, 85, 190, 362
 - mobilité 326
 - et OLED 342, 344
amélioration des OLEDs 357, 371
amorphe 75, 125
Anderson (localisation) 75
anodes OLEDs 359
anthracène
 - électroluminescence 339
 - formule chimique 181
arrangement
 - parallèle 201
 - tête à queue 201

b

BCP 47, 363
bande
 - formation 32, 53, 55
 - HOMO 40, 47, 73
 - de HUBBART 74
 - interdite 6, 9, 16, 18
 - largeur 29
 - LUMO 40, 47, 73
 - permise 17, 36, 75
 - plate 345, 445
barrière (aux gaz) 250
barrière aux interfaces 134, 304
Bässler (modèle GDM) 118
Battlog 130
BCP (bathocupuroïne) 47, 363, 476
benzène (structure électronique) 40
benzophénone 181
bicouches
 - OLED 359, 364
 - cellule photovoltaïque 236, 444

bipolaron 67, 115
Bloch (fonction de) 19
boîte à gants 242
Boltzmann (équation de transport) 90
« bottom contact » 240
« bottom » emission 254

c

candela 268
caractéristiques I(V) 427
 - mesure 263
 - de transfert 308
carbonyle (groupement) 260
cathode
 - aluminium 227
 - OLED 235, 358
 - virtuelle 139
CELIV 329
cellule solaire organique
 - fabrication 235
CFO (modèle) 79
chaîne
 - d'atomes 14, 43
 - distordue 19
 - de molécules 202
charge d'espace 136
chélates 377
Child (loi) 137
chromophore 178
CI (conversion interne) 188
CIS (conversion intersystème) 189
CN-PPV 37, 261, 362, 421
co-évaporation 219
colorant 373, 380, 408, 411
composite 417, 467
conductivité
 - échelle 60
 - mesure 262
conduction organique
 - ajustement 261
 - (type n ou p) 261
conduction par saut 116
conductivité 60, 89 et suivantes

configuration

- électronique 20, 211
- diagramme de 182

conjugué (molécule/polymère) 35, 45

contact

- Au-pentacène 305
- aux électrodes 133
- M-I 137
- ohmique 137, 303
- non parfaitement ohmique 144
- rectifiant 134, 303

contrainte mécanique 248

contre-ion 115

conversion photovoltaïque 415, 435

copolymère di-bloc 419

couche

- de blocage des trous HBL 363
- de confinement 359, 363
- de dopage 360
- d'injection EIL 360, 362
- d'injection HIL 360, 361, 362, 363
- phosphorescentes 375
- tampon 476
- de transport ETL 360, 362
- de transport HTL 360, 361, 363, 364
- émissive 362

couplage

- entre atomes 107
- entre chaînes 114
- entre orbitales moléculaires 44
- électron réseau 61
- Frank-Condon 185, 190

coumarine 181

couplage

- électron-réseau/phonon 69, 182, 184
- jj 214
- Russel-Saunders 185, 189

courant 133

- bipolaire 154
- de court-circuit J_{CC} 422, 444
- limité par la charge d'espace « SCLC » 136, 139
- saturation (avec pièges) 146
- TCL 153, 169
- TFL 150

- VCC (contrôlé par le volume) 156

courbes de configuration 69, 183

courbure de bandes 295, 345

courant 133

- bipolaire 154

CRI 384

cristaux moléculaires 86

croissance de films 223

cyano (groupement) 261

cycle 40

CuPc 46, 362, 484, 490

CuPc - C60 463, 478, 491

d

Davidov (déplacement, éclatement de) 202

défauts (effets des) 59

dégénéré (polymère/système) 38, 93

densité d'états 82,87

dépôts 215

- assistés 223
- jet d'encre
- en phase vapeur 317
- tournette 214

désordre 44, 85

Dexter (transfert de) 210, 373

diagramme

- de chromaticité 384
- de configuration 182, 192
- de Jablonsky 187

diélectrique

- de grille 313
- et mobilité 320
- thermo-photo-diélectricité 349

DIBS 226

différence

- organique-inorganique 154
- transistor OTFT et MISFET 300

diffusion 96

- longueur (L_{diff}) 435, 440, 462, 485

dimère 198

dimension électrodes 455

diodes blanches 383

diodes organiques 339

diodes p-i-n : voir p-I-n

dipôle

- à l'interface 306, 370

- dispersion (courbe) 8
- distorsion (réseau) 68
- donneur-accepteur 258, 421
- dopant
 - électronique 59
 - optique 377
- dopage électronique 59, 61, 87
 - configurations de dopage 258
- dopage optique 374, 384
 - dopage δ 385
 - en OPV 479
- double câble 419
- double injection 154, 158, 352
- doublet libre 179
- Drude-Boltzmann 121
- Dushman-Richardson (loi) 134

- e**
- écran
 - à cristaux liquides (LCD) 382
 - le marché 398
 - organique 382, 387
- Effet
 - de champ (voir Schottky)
 - dopage 258
 - tunnel 136, 350
- Efros 117
- élaboration (composants) 215
- électrique (propriétés de transport) 89, 131
- électrodes
 - agencement 237, 453
 - taille 455
- électroluminescence 158, 190, 348
- électron libre 1
- emboutissage (procédé) 244, 249
- émetteur 371
 - fluorescent 375
 - phosphorescents 375
 - terre rare 377
- émission
 - ajustement 371
 - électronique (lois) 134
 - optique interne/externe 270
- empilement de couches 236, 366
- encapsulation 255
- encres 252

- énergie d'ionisation 259
- énergie permise 28
- énergie de relaxation 39
- EQE 430
- équilibre des courants 160, 357
- espaceur optique 465
- étalement au pinceau 245
- états
 - anti-liants 17, 23, 32, 45, 49
 - délocalisés 76, 79, 124
 - localisés 76, 79, 98
 - liants 17, 23, 32, 45, 49
- événement en coïncidence 108
- excitation (transfert) 206, 441
- exciton 69, 192
 - diffusion 415, 436, 440, 462, 485
 - dissociation 414, 415, 441
 - de Frenkel 197
 - et OLED 341
 - taux de génération/production 355, 436
 - à transfert de charge 196
 - de Wannier 194

- f**
- fabrication (techniques de) 215
- facteur de remplissage 409, 429
- facteurs de pertes 437
- Fermi (niveau) 77, 87
 - blocage 448
- FET et pouvoir thermo 130
- Floquet (théorème) 9, 11, 41
- fluorénone 181
- fluorescence 180, 188, 205
- flux
 - énergétique 265, 432
 - externe/interne 272
 - lumineux 266
 - photonique spectrique 439
- Förster (transfert de) 208, 373, 375
- Fowler-Nordheim (émission) 136, 350
- Franck-Condon
 - facteur de 185
 - principe 185
- fullerènes 46, 49
- fullerite 51

g

- gap 17, 495
 - ouverture d'un gap 19, 39
 - de mobilité 79
 - optique 79
- Gauss (modèle GDM de transport) 118
- Gauss (distribution des pièges) 154
- Gill 120
- goulet d'étranglement 489
- guide
 - embouti 248
- Graetzel (cellules de) 410
- gravure
 - par emboutissage 248
 - de l'ITO 233
 - de pixels 390 et suivantes
- groupement
 - NH₂ 260
 - NO₂ 261

h

- hétérojonction
 - jonction pn 407, 422
 - de volume 416, 447
- hétérostructure bicouche 423
- historique
 - OLED/écran 398
 - OPV408
- HOMO 40, 48, 498
- hôte-invité 380
- Hubbard (bande) 83
- Hückel 11
 - conditions 14
- hybridation 30, 56
- hopping (voir conduction par sauts)

i

- IBAD 225, 243
- IBS 243
- imperfection 73
- imprimée (électronique) 251
- inducteur (effet) 259
- infrarouge (OLEDs) 379
- injection de charge 131, 258
- injection (niveaux d') 132
- intensité
 - énergétique 267
 - lumineux 268

interaction

- dipolaire 208
- d'échange 208
- intrachaine 114
- interchaîne 115

- interfaces 133, 359, 406
- interférences quantiques 94
- interpénétré (réseau) 236
- Ioffe-Regel 79
- I_{on}/I_{off} 287
- IPCE 430
- IQE 430
- ITO 229

j

- Jablonsky 187
- jet d'encre, 246, 393
- jonction pn 407, 422
 - p-i-n : voir p-i-n

k

- Kaiser (modèle de) 117, 128
- Kivelstone 121
- Konarka 256, 501
- Kubo-Greewood 91

l

- Lambert 280
- Langevin
 - rayon 154
 - recombinaison 161, 193
- largeur de bande 29
- laser organique 380
- liaison
 - délocalisée 36
 - faible 2, 5
 - forte 3, 5, 12
 - σ , π 24
- liante 45
- LiF 369
- ligands 46, 261, 372, 377
- limites
 - de la théorie des bandes rigides 80
 - d'utilisation du modèle de conduction dans les bandes d'états délocalisés 95-96
- localisation (Anderson) 60

longueur de diffusion : cf. exciton

lumen 265

luminance

- énergétique 268

- lumineuse 269

- mesure de 275

LUMO 40, 48, 498

m

M (facteur m) 434

marché

- « e-paper » 397

- écrans organiques 398

- OPV 502

masque

- OLED 235

- OPV 238

matrice

- active 389

- passive 388

matrice dopée 385

masse effective 29, 80

MDMO-PPV 37, 421

MEH-PPV 37, 421

MEH-PPV : C60 414

mécanismes de transports 133 et suiv.

mérocyanine 408

mésomère 260

métallique (comportement) 123

microcavités 380

MIM (structure métal-isolant-métal)

412

MISFET 288, 293

« mismatch » facteur 434

mobilité 29, 91, 95, 112,

- dans Alq3 325

- et cellule HJV 336

- comportement général 118, 332

- et cristallinité 307

- effective 147-148, 157

- effet de champ 301

- et luminescence 336

- mesure 264, 320

- Poole-Frenkel 168, 306, 326

- dans les matériaux 334

- requise en OPV 451

- avec rubrène 309

- et tension de grille 307

- et transport 80-81

- thermiquement activée 112

- tableau 334

modélisation

- électrique en OPV 443, 488

- optique en OPV 461, 492

morphologie 420, 467, 475

MOS (structure) 239

Mott (états localisés) 79

Mott et Gurney (loi) 140

Mott (isolant) 75

multicouches : voir OLED/empilement

n

naphtacène 181

naphtalène 181

niveau

- dégénéré 93

- d'énergie 175

- localisé 73

- non dégénéré 39, 93

Novaléd 254

NPB 363

NTC 489

o

OLED 339

- Alq3

- blanche 255, 383

- caractérisation 265

- commercialisation 400

- émission 361

- empilement 386, 387

- état de l'art 387

- fabrication 231

- multicouche 360-366

- optimisation 356

- rendement 354

- p-i-n 367

- principe 340

OLET 287, 312

opérateur inversion 176

OPV 405

- caractérisation opto 430

orbitales atomiques et moléculaires 20

orbitales liantes/antiliantes 23, 45

orbitales paire/impair 176

OTC (oxydes transparents conducteurs)
227, 229

OTFT (voir aussi TFT)

- configuration 291
- et permittivité diélectrique
- présentation 239, 287
- rôle des défauts 310

oxydant 258

P

page souple électronique 396

parfait (milieu) 28

Parmenter-Ruppel 156

PCBM 421

C₇₀-PCBM 470, 499

PCDTBT 37, 335

PEDOT:PSS 234, 361, 465

Peirls (transition) 39, 71, 75

pendante (liaison) 71, 73

pentacène 47, 181

- transistor 307

percolation 117

perméabilité (aux gaz) 250

pérylène 47, 313, 410

PFDTBT 37, 421

phases interpénétrées 237, 416

PHOLED 375

photodiode

- régime 422
- sensibilité 277
- utilisation 431

photo-génération 415

photophysique 173

photovoltaïque 405

- régime 423

phosphores 375

phosphorescence 180, 189

photocoupleur 241, 319

photodiode 275

photo-induit (charges) 413

photoluminescence 180, 258

photométrie

- grandeurs 265
- des OLEDs 265

phototransistor 241

- et mémoire optique
- pentacène 317
- PPV:PCBM 315, 419

- P3HT et colorant 314

- souple 318

photovoltaïque organique

- différents effets 406
- généralités 405

phtalocyanines 313, 408, 478

pi-conjugué 27, 33, 35, 59, 83

piégeage (perte par) 442

pièges 144,

- coulombien 163

- distribution 151, 154

- densité en OPV

p-i-n

- OLED 366

- OPV 479

pixels 382, 386, 389

Plastic Logic 397

PLED 391

polyacétyle (PA) 34, 38, 54, 75,

polyaniline 61

polycarbazole 335

polyéthylène téréphtalate (PET) 338

polyfluorène 37, 382, 421, 499

poly-3-hexylthiophène (P3HT) 37, 191, 421

- P3HT:PCBM 165, 466, 468, 470, 488, 490

- P3HT:C60 476

- transistor 309

polyimide 338

polymétacrylate de méthyle PMMA
313, 380

poly-3-octylthiophène P3OT 372

polyparaphénylène (PPP) 34, 39, 60, 67, 83

polyparaphénylène-vinylène (PPV) 34, 37, 381

- CN-PPV 261, 362

polyvinyl carbazole PVK 361

polaron 62, 104, 105

polaron-exciton 69

polaron transverse 115

polaron et V_{CO} 449

polychromatique 276, 283

polymère dégénéré -(CH)_x- 38

polymère non dégénéré (PPP) 39

polymérisation en phase vapeur (VDP)
216

pompage électrique 381
 Poole-Frenkel (conduction) 163, 166
 Pouvoir thermoélectrique
 - 123 et suivantes, 127
 - mesure 263
 - et FET 130
 protection 249
 - couche TiOx 482
 PTCDA/PTCDI 313
 pulvérisation entraînée 247
 pureté (des matériaux) 478

q

queue (de bande) 83, 97

r

recombinaison 154
 - bimoléculaire 160
 - géminée 162
 - langevine 161, 193
 - et OLED 353
 - et OPV 442
 - taux de 355, 356
 - zone 159
 rectifiant (contact) 134
 recuit 468, 474
 réducteur 259
 réel (milieu) 59
 règles
 - écart aux règles de sélection 187
 - de Laporte 178
 - de sélection/transition 177, 185, 212
 - contournement des règles 187, 374
 rendement
 - en courant 356
 - énergétique OLED 282, 355
 - énergétique OPV 429, 494, 498
 - lumineux OLED 281, 356
 - mesure (du) 275, 280
 - optique 273
 - quantique externe OLED 274, 354
 - quantique de fluorescence 355, 357
 - quantique interne OLED 274, 355
 - quantique externe OPV 429, 495

- quantique interne OPV 430, 499
 réseau interpénétré 236
 réseau (polaron/bipolaron) 73
 résistance
 - de contact 303
 - série 425
 - shunt 426
 résonance (intégrale) 43
 RFID 288
 rouleaux plastiques 256
 rouleaux contre rouleaux (procédé) 257
 rubrène 130, 385, 480
 rupture de liaison (effet) 84
 Russel-Saunders (couplage) 185, 189

s

saturation (courant) 146
 saut au plus proche voisin (HNN) 100
 113
 saut à distance variable 100, 103
 saut des polarons 105, 109
 schéma de bande 82, 84, 259
 Schottky
 - diode/jonction 406, 409, 413
 - émission 135, 164
 SCLC 139, 169, 352
 semi-conducteur organique
 - ambipolaire 311
 - tableau des, 313
 sensibilité spectrale 276
 séparateur de cathode 390
 sérigraphie 244
 Sheng (modèle) 117
 singulet 187, 213
 soliton 70
 solvant (méthode mélanges solvants)
 471
 spectre
 - absorption/émission 186, 190
 - généralités 175
 - solaire 438
 spectrique
 - flux 266
 - intensité 276
 structure de bandes 9, 490
 structure chimiques 37
 structure interpénétrée 416, 447
 substrats (préparation) 232

système dégénéré 93
 système hôte-invité 380
 système fabrication OLED 253

t

taille des électrodes 455
 tampon 249
 tandem (cellules) 483
 taux de pulvérisation 381
 temps de relaxation 351, 357, 396
 temps de vol (TOF) 327
 tension

- de circuit ouvert V_{CO} 423, 444, 448, 478, 484, 490, 493
- de démarrage 351, 369
- (sous) éclairage 446
- de fonctionnement 350
- seuil 302

terres rares 377

technologie jet d'encre 274

TCL 153, 169, 349, 352

TCO, voir OTC

TFL 150

TFT 239, 291

TiO₂ 411

TiO_x 481

TNATA 363

TPD 363

TSL 347, 349

thermoélectronique 134

« top contact » 240

« top » émission 254

« top gate » 241

transistor

- organique 288
- régime d'accumulation 300
- régime d'inversion 295
- régime linéaire 297
- régime de saturation 298

transfert

- de charge 179, 258
- de charge photo-induit 419
- de l'excitation 206
- de Dexter 210
- de Förster 208

transition

- métal-isolant (Peierls) 39
- métal-isolant (Anderson) 77

- de Mott-Hubbart 75
- entre différents régimes 142, 159
- optiques permises 174
- règles 185

transport 80, 87

- de charges 420, 436, 489
- électronique 89, 131, 361
- sous fort/faible dopage 121/122, 128
- par polarons 104, 111

travail de sortie 222, 259

triplet 187, 213

tunnel (émission) 136, 350

u

unidimensionnel 12

v

Van der Waals 47

Vardeny 193

VCC 154, 158, 352

V_{CO} 423, 444, 448, 478, 484, 490

VDP 216

vieillessement 382, 482

VRH 100, 122, 127

w

WOLED 255, 383

z

ZnO 231, 465

ZnPc 486, 491

Liste des Copyrights

Figure 7.39 : Source. S.-S. Kim, S.-I. Na, J. Jo, G. Tae, D.-Y. Kim: Efficient Polymer Solar Cells Fabricated by Simple Brush Painting. *Advanced Materials*. Volume 19, Issue 24, Pages 4410-4415. Copyright © 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Figure 7.42 : Source. T. Aernouts, T. Aleksandrov, C. Girotto, et al. : Polymer based organic solar cells using ink-jet printed active layers. *Applied Physics Letters*. Volume 92, Issue 3. © Copyright 2008, American Institute of Physics. Reproduite avec l'aimable autorisation de l'éditeur.

Figure 7.43 : Source. Doojin Vak, Seok-Soon Kim, Jang Jo, et al. : Fabrication of organic bulk heterojunction solar cells by a spray deposition method for low-cost power generation. *Applied Physics Letters*. Volume 91, Issue number 8 © Copyright 2007, American Institute of Physics. Reproduite avec l'aimable autorisation de l'éditeur.

Figure 7.44 : Source. D. M. Nanditha M. Dissanayake, A. A. D. T. Adikaari, Richard J. Curry, et al. : Nanoimprinted large area heterojunction pentacene-C[₆₀] photovoltaic device. *Applied Physics Letters*, Volume 90, Issue 25 © Copyright 2010, American Institute of Physics. Reproduite avec l'aimable autorisation de l'éditeur.

Figures 7.45 et 7.46 : C. Charton, N. Schiller, M. Fahland, A. Holländer, A. Wedel and K. Noller. Development of high barrier films on flexible polymer substrates. *Thin Solid Films*, Volume 502, Issues 1-2, 28 April 2006, Pages 99-103. Reproduite avec l'aimable autorisation de l'éditeur.

Figures 7.48 et 7.49 : Image extraite du site <http://eng.sunic.co.kr>

Figure 7.50 et 7.51 : Avec l'aimable autorisation de Novaled.

Figure 9.50-a : Que proReader (Source : <http://www.plasticlogic.com/news/press-kit.php>) © QUETM by Plastic Logic. Aimable copyright de Plastic Logic.

Figure 9.54 : Image extraite du site <http://esupport.sony.com> © Sony.

Figure 9.55 : “Takuya Otani : “‘40-inch OLED Panel Is Largest Size Possible’, Samsung Says”. *Tech-on Newsletter*, 30 octobre 2008, http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS_EN/20081030/160448/.

Figure 10.45 : Source. Jan Gilot, Ionut Barbu, Martijn M. Wienk, et al. : The use of ZnO as optical spacer in polymer solar cells: Theoretical and experimental study. *Applied*

Physics Letters. Volume 91, Issue 11 © Copyright 2007, American Institute of Physics. Reproduite avec l'aimable autorisation de l'éditeur.

Figure 10.47 (a et b) : Source. W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger : Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Advanced Functional Materials*, Volume 15, Issue 10, Pages 1617-1622. Copyright © 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Reproduite avec l'aimable autorisation de l'éditeur.

Figure 10.48 (a et b) : Source. T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Raleva, B. Stühn, P. Schilinsky, C. Waldauf, C. J. Brabec : Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*. Volume 15, Issue 7, Pages 1193-1196. Copyright © 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Reproduite avec l'aimable autorisation de l'éditeur.

Figure 10.49 : Source. A. J. Moulé, K. Meerholz: Controlling Morphology in Polymer-Fullerene Mixtures. *Advanced Materials*. 2008, Volume 20 Issue 2, Pages 240-245. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduite avec l'aimable autorisation de l'éditeur.

Figure 10.50 : Source. A. J. Moulé, K. Meerholz: Controlling Morphology in Polymer-Fullerene Mixtures. *Advanced Materials*. 2008, Volume 20 Issue 2, Pages 240-245. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduite avec l'aimable autorisation de l'éditeur.

Figure 10.63 : Source. M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec : Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells - Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. *Advanced Materials*. Volume 18, Issue 6, Pages 789-794. Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Reproduite avec l'aimable autorisation de l'éditeur.

Figure 10.66 : Source. Yongye Liang, Zheng Xu, Jiangbin Xia, Szu-Ting Tsai, Yue Wu, Gang Li, Claire Ray, Luping Yu : For the Bright Future - Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4 %. *Advanced Materials*. Volume 22, Issue 20, Pages E135-E138. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduite avec l'aimable autorisation de l'éditeur.

Dans la même collection

Hermes Science Publications

Projet et innovation, méthode HYBRID pour les projets innovants, par G. Poulain, 2000, 358 pages.

UMTS et partage de l'espace hertzien, par L. Genty, 2001, 309 pages.

Introduction aux méthodes formelles, par J.-F. Monin, 2001, 351 pages.

Objets communicants, sous la direction de C. Kintzig, G. Poulain, G. Privat, P.-N. Favennec, 2002, 396 pages.

Les réseaux de télécommunications, par R. Parfait, 2002, 524 pages.

Trafic et performances des réseaux de télécoms, par G. Fiche, G. Hébuterne, 2003, 592 pages.

Le téléphone public, par F. Carmagnat, 2003, 310 pages.

Les cristaux photoniques, sous la direction de J.-M. Lourtioz, 2003, 310 pages.

Management des connaissances en entreprise, sous la direction de I. Boughzala et J.-L. Ermine, 2004, 304 pages.

Les agents intelligents pour un nouveau commerce électronique, par C. Paraschiv, 2004, 235 pages.

De Bluetooth à Wi-Fi, par H. Labiod et H. Afifi, 2004, 368 pages.

Les techniques multi-antennes pour les réseaux sans fil, par P. Guguen et G. El Zein, 2004, 238 pages.

Les net-compagnies, sous la direction de T. Bouron, 2004, 200 pages.

Optique sans fil - propagation et communication, par O. Bouchet, H. Sizun, C. Boisrobert, F. de Fornel et P.-N. Favennec, 2004, 227 pages.

Interactions humaines dans les réseaux, par L. Lancieri, 2005, 224 pages.

La gestion des fréquences, par J.-M. Chaduc, 2005, 368 pages.

La nanophotonique, par H. Rigneault et *al.*, 2005, 352 pages.

Le travail et les technologies de l'information, sous la direction d'E. Kessous et J.-L. Metzger, 2005, 320 pages.

Les innovations dans les télécoms mobiles, par E. Samuelides-Milesi, 2005, 264 pages.

CyberMonde, sous la direction de B. Choquet et D. Stern, 2005, 192 pages.

Communications et territoires, par APAST, coordination de P.-N Favenec, 2006, 398 pages.

Administration électronique, par S. Assar et I. Boughzala, 2007, 336 pages.

Management des connaissances en entreprise (2^e édition), sous la direction de I. Boughzala et J.-L. Ermine, 2007, 364 pages.

Communications Ultra Large Bande : le canal de propagation radioélectrique, par P. Pagani, T. Talam, P. Pajusco et B. Uguen, 2007, 246 pages.

Mathématiques pour les télécoms, par G. Fiche et G. Hébuterne, 2007, 532 pages.

Compatibilité électromagnétique : des concepts de base aux applications, par P. Degauque et A. Zeddou.

Volume 1. – 2007, 482 pages.

Volume 2. – 2007, 360 pages.

Ingénierie de la collaboration : théories, technologies et pratiques, par I. Boughzala, 2007, 310 pages.

Physique des matériaux pour l'électronique, par A. Moliton, 2007, 436 pages.

Electronique et photo-électronique des matériaux et composants, par A. Moliton

Volume 1.- 2008, 304 pages.

Volume 2.- 2009, 360 pages

Inégalités numériques : clivages sociaux et modes d'appropriation des TIC, par F. Granjon, B. Lelong et J.-L. Metzger, 2009, 254 pages

Les réseaux domiciliaires et IPTV, par J.-G. Remy et Ch. Letamendia, 2009, 263 pages

Compression du signal – application aux signaux audio, par N. Moreau, 2009, 229 pages

Télécoms pour l'ingénierie du risque, par T. Tanzi et P. Perrot, 2009, 234 pages

Les antennes Ultra Large Bande, sous la direction de X. Begaud, 2010, 310 pages

Dunod

Electromagnétisme classique dans la matière, par Ch. Vassallo, 1980, 272 pages (épuisé).

Télécommunications : Objectif 2000, sous la direction de A. Glowinski, 1981, 300 pages (épuisé).

Principes des communications numériques, par A.-J. Viterbi et J.-K. Omura. Traduit de l'anglais par G. Batail, 1982, 232 pages (épuisé).

Propagation des ondes radioélectriques dans l'environnement terrestre, par L. Boithias, 1984, 328 pages (épuisé).

Systèmes de télécommunications : bases de transmission, par P.-G. Fontolliet, 1984, 528 pages (épuisé).

Éléments de communications numériques. Transmission sur fréquence porteuse, par J.-C. Bic, D. Duponteil et J.C.Imbeaux (épuisé).

Tome 1. – 1986, 384 pages.

Tome 2. – 1986, 328 pages.

Téléinformatique. transport et traitement de l'information dans les réseaux et systèmes téléinformatiques et télématiques, par C. Macchi, J.-F. Guilbert et al., 1987, 934 pages.

Les systèmes de télévision en ondes métriques et décimétriques, par L. Goussot, 1987, 376 pages (épuisé).

Programmation mathématique. théorie et algorithmes, par M. Minoux (épuisé).

Tome 1. – 1987, 328 pages.

Tome 2. – 1989, 272 pages.

Exploration informatique et statistique des données, par M. Jambu, 1989, 528 pages (épuisé).

Télématique : techniques, normes, services, coordonné par B. Marti, 1990, 776 pages.

Compatibilité électromagnétique : bruits et perturbations radioélectriques, sous la direction de P. Degauque et J. Hamelin, 1990, 688 pages.

Les faisceaux hertziens analogiques et numériques, par E. Fernandez et M. Mathieu, 1991, 648 pages.

Les télécommunications par fibres optiques, par I et M. Joindot et douze co-auteurs, 1996, 768 pages.

Eyrolles

De la logique câblée aux microprocesseurs, par J.-M. Bernard et J. Hugon (épuisé).

Tome 1. – Circuits combinatoires et séquentiels fondamentaux, avec la collaboration de R. le Corvec, 1983, 232 pages.

Tome 2. – Applications directes des circuits fondamentaux, 1983, 135 pages.

Tome 3. – Méthodes de conception des systèmes, 1986, 164 pages.

Tome 4. – Application des méthodes de synthèse, 1987, 272 pages.

La commutation électronique, par Grinsec (épuisé).

Tome 1. – Structure des systèmes spatiaux et temporels, 1984, 456 pages.

Tome 2. – Logiciel. Mise en œuvre des systèmes, 1984, 512 pages.

Optique et télécommunications. transmission et traitement optiques de l'information, par A. Cozannet, J. Fleuret, H. Maître et M. Rousseau, 1983, 512 pages (épuisé).

Radarmétéorologie : télédétection active de l'atmosphère, par H. Sauvageot, 1982, 312 pages.

Probabilités, signaux, bruits, par J. Dupraz, 1983, 384 pages (épuisé).

Méthodes structurelles pour la reconnaissance des formes, par L. Miclet, 1984, 208 pages.

Introduction aux réseaux de files d'attente, par E. Gelenbe et G. Pujolle, 1985, 208 pages (épuisé).

Applications des transistors à effet de champ en arséniure de gallium, coordonné par R. Soares, J. Obregon et J. Graffeuil, 1984, 532 pages.

Pratique des circuits logiques, par J.-M. Bernard et J. Hugon, 1990, 480 pages (épuisé).

Théorie des guides d'ondes électromagnétiques, par Ch. Vassallo.

Tome 1. – 1985, 504 pages.

Tome 2. – 1985, 700 pages.

Conception des circuits intégrés MOS. Eléments de base, perspectives, par M. Cand, E. Demoulin, J.-L. Lardy et P. Senn, 1986, 472 pages.

Théorie des réseaux et systèmes linéaires, par M. Feldmann, 1987, 424 pages (épuisé).

Conception structurée des systèmes logiques, par J.-M. Bernard, 1987, 2^{ème} tirage, 400 pages.

Prévision de la demande de télécommunications. Méthodes et modèles, par N. Curien et M. Gensollen, 1989, 488 pages.

Systèmes de radiocommunications avec les mobiles, par J.-G. Rémy, J. Cueugniet et C. Siben, 1992, 2^e édition, 668 pages.

Innovation, déréglementation et concurrence dans les télécommunications, par L. Benzoni et J. Hausman, 1993, 344 pages.

Les télécommunications : technologies, réseaux, services, par L.-J. Libois, 1994, 216 pages (épuisé).

Innovation et recherche en télécommunications. Progrès techniques et enjeux économiques, par M. Feneyrol et A. Guérard, 1994, 328 pages (épuisé).

Les ondes évanescentes en optique et en optoélectronique, par F. de Fornel, 1997, 312 pages.

Codesign, conception conjointe logiciel-matériel, par C.T.I. Comete, 1998, 204 pages.

Introduction au Data Mining. Analyse intelligente des données, par M. Jambu, 1998, 114 pages.

Méthodes de base de l'analyse des données, par M. Jambu, 1999, 412 pages et un CD-Rom.

Des télécoms à l'Internet : économie d'une mutation, par E. Turpin, 2000, 459 pages.

Ingénierie des connaissances – évolutions récentes et nouveaux défis, par J. Charlet, M. Zacklad, G. Kassel et D. Bourigault, 2000, 610 pages (épuisé).

Emission photonique en milieu confiné, par A. Rahmani et F. de Fornel, 2000, 190 pages.

Apprentissage artificiel, concepts et algorithmes, par A. Cornuéjols et L. Miclet, 2002, 590 pages.

Masson

Stéréophonie. Cours de relief sonore théorique et appliqué, par R. Condamines, 1978, 320 pages.

Les Réseaux pensants. Télécommunications et société, sous la direction de A. Giraud, J.-L. Missika et D. Wolton, 1978, 296 pages (épuisé).

Fonctions aléatoires, par A. Blanc-Lapierre et B. Picinbono, 1981, 440 pages.

Psychoacoustique. L'oreille receptrice d'information, par E. Zwicker et R. Feldtkeller. Traduit de l'allemand par C.Sorin, 1981, 248 pages.

Décisions en traitement du signal, par P.-Y. Arquès, 1982, 288 pages (épuisé).

Télécommunications spatiales, par des ingénieurs du CNES et du CNET (épuisé).

Tome 1. – Bases théoriques, 1982, 432 pages.

Tome 2. – Secteur spatial, 1983, 400 pages.

Tome 3. – Secteur terrien. Systèmes de télécommunications par satellites, 1983, 468 pages.

Genèse et croissance des télécommunications, par L.-J. Libois, 1983, 432 pages (épuisé).

Le Vidéotex. Contribution aux débats sur la télématique, coordonné par Cl. Ancelin et M.Marchand, 1984, 256 pages.

Ecoulement du trafic dans les autocommutateurs, par G. Hébuterne, 1985, 264 pages.

L'Europe des Postes et Télécommunications, par Cl. Labarrère, 1985, 256 pages.

Traitement du signal par ondes élastiques de surface, par M. Feldmann et J. Hénaff, 1986, 400 pages (épuisé).

Théorie de l'information ou analyse diacritique des systèmes, par J. Oswald 1986, 488 pages.

Les vidéodisques, par G. Broussaud, 1986, 216 pages.

Les paradis informationnels : du minitel aux services de communication du futur, par M. Marchand et le SPES, 1987, 256 pages.

Systèmes et réseaux de télécommunication en régime stochastique, par G. Doyon, 1989, 704 pages.

Principes de traitement des signaux radar et sonar, par R. Le Chevalier, 1989, 280 pages.

Circuits intégrés en arséniure de gallium. Physique, technologie et règles de conception, par R. Castagné, J.-P. Duchemin, M. Gloanec et G. Rumelhard, 1989, 608 pages.

Analyse des signaux et filtrage numérique adaptatif, par M. Bellanger, 1989, 416 pages (épuisé).

La parole et son traitement automatique, par Calliope, 1989, 736 pages.

Les filtres numériques. Analyse et synthèse des filtres unidimensionnels, par R. Boite et H. Leich, 1990, 3^e édition, 432 pages.

Les modems pour transmission de données, par M. Stein, 1991, 384 pages.

La mesure de la fréquence des oscillateurs, par Chronos, 1992, 368 pages.

Traitements des signaux pour les systèmes sonar, par M. Bouvet, 1992, 504 pages.

Codes correcteurs d'erreurs. Une introduction au codage algébrique, par G. Cohen, Ph. Godlewski, J.-L. Dornstetter, 1992, 272 pages.

Complexité algorithmique et problèmes de communications, par J.-P. Barthélémy, G. Cohen et A. Lobstein. Préface de M. Minoux, 1992, 256 pages.

Gestion de réseaux : concepts et outils, par Arpège, 1992, 272 pages.

Les normes de gestion de réseau à l'ISO, par C. Lecerf et D. Chomel, 1993, 272 pages.

L'implantation ionique pour la microélectronique et l'optique, par P.-N. Favennec, 1993, 532 pages.

Technique de compression des signaux, par N. Moreau, 1994, 288 pages.

Le RNIS. Techniques et atouts, par G. Dicenet, 1995, 3^e édition, 312 pages.

Théorie structurale de la communication et société, par A.-A. Moles, 1995, 3^e tirage, 296 pages.

Traitement numérique du signal : théorie et pratique, par M. Bellanger, 1995, 5^e édition, 480 pages.

Télécommunication : réalités et virtualités : un avenir pour le XX^e siècle, par M. Feneyrol, 1996, 256 pages.

Comprendre les méthodes formelles. Panorama et outils logiques, par J.-F. Monin, 1996, 320 pages (épuisé).

La programmation réactive : application aux systèmes communicants, par F. Boussinot, 1996, 280 pages.

Ingénierie des systèmes à microprocesseurs : application au traitement du signal et de l'image, par E. Martin et J.-L. Philippe, 1996, 320 pages.

Le régime juridique communautaire des services de télécommunications, par A. Blandin-Obernesser, 1996, 216 pages.

Paysage des réseaux de télécommunications, par R. Parfait, 1997, 376 pages (épuisé).

Le complexe de Babel. Crise ou maîtrise de l'information ?, par Jean Voge, 1997, 192 pages.

La télévision haute définition (TVHD), par A. Boukelif, 1997, 233 pages.

Documentation française

Les télécommunications françaises. Quel statut pour quelle entreprise ?, par G. Bonnetblanc, 1985, 240 pages.

La communication au quotidien. De la tradition et du changement à l'aube de la vidéocommunication, par J. Jouët, avec la collaboration de N. Celle, 1985, 240 pages.

L'ordre communicationnel. Les nouvelles technologies de la communication : enjeux et stratégies, par F. du Castel, P. Chambat et P. Musso, 1989, 352 pages.

Histoire d'enfance. Les réseaux câblés audiovisuels en France, par J.-M. Charon, J.-P. Simon, avec la participation de B. Miège, 1989, 240 pages.

La communication plurielle : l'interaction dans les téléconférences, coordonné par P. Périn et M. Gensollen, 1992, 304 pages.

Métaphore et multimédia : concepts et applications, par G. Poulain, 1996, 240 pages.

Histoire comparée de stratégies de développement des télécommunications, par A.-M. Delaunay Macullan, 1997, 166 pages.

Presses polytechniques et universitaires romandes

ADA avec le sourire, par J.-M. Bergé, L.-O. Donzelle, V. Olive et J. Rouillard, 1989, 400 pages.

Systèmes microprogrammés Une introduction au magicien, par D. Mange, 1990, 384 pages.

Réseaux de neurones récurrents pour mémoires associatives, par Y. Kamp et M. Hasler, 1990, 244 pages.

VHDL, du langage à la modélisation, par R. Airiau, J.-M. Bergé, V. Olive et J. Rouillard, 1990, 576 pages (épuisé).

Traitement de l'information, sous la direction de M. Kunt.

Volume 1. – Techniques modernes de traitement numérique des signaux, 1991, 440 pages.

Volume 2. – Traitement numérique des images, 1993, 584 pages.

Volume 3. – Reconnaissance des formes et analyse des scènes, 2000, 306 pages.

Effets non linéaires dans les filtres numériques, par R. Boite, M. Hasler et H. Dedieu, 1997, 226 pages.

VHDL, langage, modélisation, synthèse, par R. Airiau, J.-M. Bergé, V. Olive et J. Rouillard, 1998, 568 pages.

Les objets réactifs en Java, par F. Boussinot, 2000, 188 pages.

Codage, cryptologie et applications, par B. Martin, 2004, 350 pages.

Processus stochastiques pour l'ingénieur, par Bassel Solaiman, 2006, 240 pages.

Paiements électroniques sécurisés, par M. H. Sherif, 2007, 600 pages.

Springer

ASN.1 – communication entre systèmes hétérogènes, par O. Dubuisson, 1999, 546 pages.

Droit et sécurité des télécommunications, par C. Guerrier et M.-C. Monget, 2000, 458 pages.

SDH, normes, réseaux et services, par T. Ben Meriem, 2000, 633 pages.

Traitement du signal aléatoire, par T. Chonavel, 2000, 296 pages.

Les fondements de la théorie des signaux numériques, par R. L. Oswald, 2000, 272 pages.

Le champ proche optique, par D. Courjon et C. Bainier, 2001, 344 pages.

Communications audiovisuelles, par E. Rivier, 2002.

La propagation des ondes radioélectriques, par H. Sizun, 2002, 360 pages.

Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants, par A. Moliton, 2003, 426 pages.