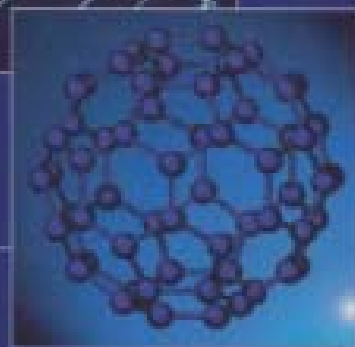


Collection Télécom

André Moliton



Electronique et optoélectronique organiques



 Springer

Table des matières

Préface de Jean-Luc Brédas (Georgia Institute of Technology)	vii
Liste des abréviations	xix
Introduction : origine et développement de l'électronique et de l'optoélectronique organiques	xxi
1. Généralités : électronique organique ou électronique plastique ? Avec quels matériaux ?	xxi
2. La naissance de l'électronique organique	xxiii
3. Ce que propose ce livre	xxiv
Chapitre 1 : Rappels sur l'origine de la structure de bandes dans les milieux périodiques unidimensionnels	1
1. Introduction	1
2. Liaisons dans les solides : l'approximation de l'électron libre vue comme l'approximation d'ordre zéro de la liaison faible ; cas de la liaison forte	2
2.1. L'électron libre : approximation d'ordre zéro	2
2.2. Cas de la liaison faible	2
2.3. Cas de la liaison forte	3
2.4. Choix entre approximation de la liaison faible et approximation de la liaison forte	5
3. Mise en évidence de la structure de bandes en liaison faible	5
3.1. Résultat préalable pour l'approximation d'ordre zéro	5
3.2. Origine physique des bandes interdites	6
3.3. Estimation simple de la largeur de la bande interdite	9
4. Mise en évidence de la structure de bandes en liaison forte pour un système unidimensionnel : théorème de Floquet	9
4.1. Forme du potentiel résultant	9
4.2. Forme de la fonction d'onde	10
4.3. Effet de la périodicité du potentiel sur la forme de la fonction d'onde. Théorème de Floquet	11
4.4. Étude en liaison forte de l'énergie d'un système unidimensionnel	12
5. Conditions d'apparition des bandes (sans ou avec bandes interdites)	16
5.1. Signification physique des termes $(E_0 - \alpha)$ 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 Alq3	48
6.4. États et niveaux électroniques des fullerènes	49
7. Conclusion : niveaux d'énergie et transport électronique	53
8. Annexe : l'hybridation des orbitales atomiques	56
8.1. Notion d'hybridation	56
8.2. Les différents niveaux d'hybridation	56
Chapitre 3 : Solides organiques « réels » : structure de bande et caractéristiques électroniques	59
1. Introduction : le solide organique « réel »	59
2. Dopage et conductivité des milieux π -conjugués.....	59
3. Effet du couplage charges-réseau : les quasi-particules de type polaron, bipolaron, polaron-exciton, soliton, et leur niveau énergétique associé	61
3.1. Origine du couplage électron-réseau	61
3.2. Les différents types de polarons classiques	62

3.3. Les polarons dans les polymères π -conjugués ; cas du PPP	67
3.4. Du polaron-exciton à l'exciton : comment franchir le pas ?	69
3.5. Le soliton (cas des polymères π -conjugués dégénérés)	70
4. Niveaux d'énergie générés par les imperfections d'un réseau « réel »	72
4.1. Origine des imperfections dans les solides organiques	72
4.2. Évolution du schéma de bande sous l'influence de défauts de structure (vacances, liaisons pendantes ou de bout de chaîne) : introduction de la notion de niveaux localisés	73
4.3. États localisés dans les milieux amorphes	75
5. Importance des états localisés dans les solides organiques réels ; utilisation des conditions de Ioffe-Regel	79
5.1. Condition d'utilisation de l'approximation de la masse effective	80
5.2. Niveaux de transport dans un polymère π -conjugué	80
5.3. Niveaux de transport dans un système de petites molécules	81
6. Schéma de bande complet des solides organiques « réels », incluant les « imperfections »	82
6.1. Schéma de bande complet (cumulant les différents effets possibles)	82
6.2. Cas des polymères π -conjugués	83
6.3. Le cas de Alq ₃ 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 $w = -[(d \ln \rho)/d \ln T]$	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 Davydov	202
6.3. Le problème des agrégats	204
7. Transfert de l'énergie d'excitation : mécanismes de Förster et de Dexter	206
7.1. Généralités	206
7.2. Mécanismes possibles de transfert non radiatif de l'excitation entre D et A	207

7.3. Propriétés du transfert à longue distance de Förster (3 à 10 nm)	208
7.4. Propriétés du transfert à courte distance de Dexter (0,6 à 2 nm)	210
8. Annexe. Niveaux d'énergie et transitions permises (règles de sélection) dans les atomes isolés	211
8.1. Cas des atomes à symétrie sphérique avec un électron externe	211
8.2. Cas d'un atome à plusieurs électrons périphériques	212
Chapitre 7 : Élaboration des composants organiques et caractérisations électriques et optoélectroniques	215
1. Méthodes de dépôts	215
1.1. Dépôts des matériaux organiques à la tournette	215
1.2. La méthode VDP : polymérisation en phase vapeur	216
1.3. Dépôts des matériaux organiques en phase vapeur	217
1.4. Dépôt et fabrication de la cathode	221
1.5. Croissance de films déposés en phase vapeur ; l'intérêt des méthodes de dépôts assistés	223
1.6. Dépôt de l'anode (couche d'ITO) : les films d'oxydes transparents et conducteurs OTC	229
2. Techniques de fabrication et structures des composants organiques	231
2.1. Structures et fabrication des OLEDs	231
2.2. Structures et fabrication des cellules solaires organiques	235
2.3. Structures des transistors organiques et des phototransistors	239
3. Fabrication pratique des composants	242
3.1. Fabrications en laboratoire	242
3.2. Fabrications dans l'industrie	251
4. Caractérisations électriques	258
4.1. Configurations de dopage et explication qualitative de l'origine du transport	258
4.2. Mesures de la conductivité et du pouvoir thermoélectrique	262
4.3. Mesure de la mobilité	264
5. Caractérisations photométriques des LEDs organiques (OLEDs ou PLEDs)	265
5.1. Définitions générales	265
5.2. Le problème des émissions internes et externes aux composants : flux interne et externe, rendement quantique interne et externe	270
5.3 Mesures de la luminance et des rendements avec une photodiode : montage pratique	275
5.4. Détermination à l'aide d'une photodiode de la luminance et des rendements pour des sources monochromatiques et polychromatiques	279
5.5. Effet de la correction polychromatique sur les différentes luminances et les différents rendements dans le cas des OLEDs rouges, vertes et bleues	283
6. Caractérisation optoélectronique des cellules solaires	285
Chapitre 8 : Transistors organiques et mesures de la mobilité	287
1. Introduction : historique et intérêt des OTFTs	287
1.1. Bref historique	287
1.2. Intérêt des transistors organiques	287
2. Fonctionnement physique des transistors organiques	288
2.1. Structures des différents types de transistors	288

2.2. Les MISFETs à conduction en surface : fonctionnement qualitatif	293
2.3. Caractéristiques théoriques des transistors MIS à inversion (canal P)	295
2.4. Les différences entre transistor organique OTFT et MISFET	300
2.5. Paramètres électriques	300
3. Origine des résistances de contact à l'interface source – SC organique et drain – SC organique ; contact ohmique ou redresseur	303
3.1. Rappels	304
3.2. Étude du contact Au – pentacène	304
4. Le rôle des matériaux	306
4.1. Configurations conduisant à une augmentation de la mobilité	306
4.2. Le rôle de la permittivité du diélectrique de grille : forte ou faible permittivité ?	310
4.3. Le rôle des interfaces : semi-conduction de type n	310
4.4. Les semi-conducteurs organiques ambipolaires ; application aux OLETs	311
4.5. Les principaux matériaux (type p, type n, diélectrique de grille)	313
5. Les phototransistors	314
5.1. Les principales avancées	314
5.2. Illustration du comportement dans le cas d'un phototransistor à base de pentacène	317
5.3. Couplage OTFT et OLED	319
6. Les méthodes de mesure de la mobilité	320
6.1. Méthode basée sur l'utilisation de mesures diélectriques	320
6.2. Mesure de la mobilité par mesure de temps de vol (technique TOF pour Time of Flight)	327
6.3. La méthode CELIV (Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage) et photo-CELIV	329
6.4. Mesure de mobilité non destructive : spectroscopie terahertz résolue en temps	332
6.5. Résultat : comportement général de la mobilité et quelques valeurs	332
6.6. Propriétés de la mobilité dans les organiques ; exemples d'application	335
7. Complément : les supports souples	338
Chapitre 9 : Les diodes électroluminescentes organiques et leurs applications (affichage, éclairage)	339
1. Introduction	339
1.1. Généralités et très bref historique	339
1.2. Les deux principales voies de développement	339
1.3. Intérêt et principe de fonctionnement des LEDs organiques	340
1.4. Les développements de ce chapitre ; le rôle des excitons	341
2. Confrontations des modèles d'injection et de transport avec les résultats expérimentaux	342
2.1. Généralités : comportements généraux et méthodes d'études	342
2.2. Cas des petites molécules (Alq3)	344
2.3. Cas des polymères	350
3. Les rendements et les stratégies pour améliorer les LEDs organiques	354
3.1. Schématisation des différents processus jusqu'alors décrits	354
3.2. Les différents rendements	354
3.3. Les différentes stratégies pouvant être mises en place pour améliorer les performances des LEDs organiques	356

4. Ajustement des propriétés électroniques des solides organiques pour les applications en électroluminescence	357
4.1. Le problème de l'équilibrage du courant d'injection des électrons et des trous	357
4.2. Le problème des interfaces et le choix des matériaux d'électrodes	358
4.3. L'intérêt des couches de confinements	359
5. Exemples de structures multicouches organiques : améliorations des propriétés optoélectroniques	360
5.1. Les structures monocouches : origine de leur faible performance	360
5.2. Nature des différentes couches supplémentaires	360
5.3. Exemples classiques de l'effet de couches organiques spécifiques	363
5.4. Les diodes p-i-n	366
5.5. Effet d'un traitement physique de la zone émettrice au contact de l'anode	368
5.6. Rôle d'une couche LiF à la cathode d'une structure multicouche	369
5.7. Origine de la valeur de la tension de démarrage (tension seuil)	369
6. Ajustement des propriétés optiques des solides organiques pour les applications en électroluminescence ; PHOLED	371
6.1. Ajustement de la longueur d'onde d'émission	371
6.2. Mécanismes de transfert de l'énergie d'excitation dans des films dopés avec un colorant fluorescent ou phosphorescent	373
6.3. Contournement des règles de sélection ; récupération des excitons triplets non radiatifs	374
6.4. Transfert d'énergie dans le cas des terres rares ; OLEDs infrarouges	377
6.5. Microcavités et effets laser dans les organiques	380
7. Applications dans le domaine de l'éclairage et de l'affichage	382
7.1. Les avantages des OLEDs	382
7.2. Le problème du vieillissement	382
7.3. Les diodes blanches (WOLED)	383
7.4. Structure des écrans organiques	387
7.5. Description des procédés de fabrication des pixels organiques RVB	389
7.6 Les autres technologies organiques en cours d'émergence : la « page souple électronique »	396
8. Le développement du marché des écrans organiques : historique et situation actuelle (début 2010)	398
8.1. La naissance du marché avec les vraies/fausses annonces (jusqu'en 2001)	398
8.2. Le début véritable de la commercialisation (2003-2005)	400
8.3. La situation actuelle (février 2010) : le marché des écrans OLEDs et des panneaux lumineux	401
Chapitre 10 : Le photovoltaïque organique (OPV)	405
1. Idées générales et historique sur le photovoltaïque organique	405
1.1. Généralités : l'effet photovoltaïque	405
1.2. Historique : les premiers essais avec les matériaux organiques ; cas des phthalocyanines	408
1.3. Du principe général des cellules de Grätzel 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