

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA1**

**Faculté des Sciences**

**THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES**

en physique

Spécialité : Physique des Matériaux

MODELISATION ET SIMULATION D'UNE STRUCTURE

ELECTRONIQUE OLED

POUR DES APPLICATIONS OPTOELECTRONIQUES

Par

**Madame Samira MEHDI**

Devant le jury composé de :

Mr. M. Derbal	Professeur, Univ. Blida.1	Président
Mr. A .Aissat	Professeur, Univ. Blida.1	Directeur de thèse
Mr. B. Rekik	Professeur, Univ. Blida.1	Examineur
Mr. B. Dennai	Professeur, Univ. Béchar	Examineur
Mr. T. Atouani	MCA, Univ. Béchar	Examineur
Mr. M. Ayad	MRA, UDES Bou Ismail	Examineur

Blida, Janvier 2023

## ملخص

يتكون العمل المقدم في هذه الأطروحة من دراسة الثنائيات العضوية الباعثة للضوء (الصمام العضوي الباعث للضوء)، العنصر الأساسي لشاشات العرض أو شاشات التلفزيون الجديدة أو مصادر الاضاءة المستقبلية. تمت دراسة تأثير زيادة سماكة طبقة حقن الثقوب على خصائص الصمام، كما تمت دراسة زيادة حاجز الحقن في الواجهة المعدنية/ مادة عضوية جانب المصعد و المهبط على حقن الشحن وكذلك سمك المكون. استهدفت الدراسة أيضًا الصمام ثلاثي الطبقات؛ من حيث اهتمامنا بتنوع مواد نقل الثقوب (HTL) ومواد نقل الإلكترونات (ETL)، من أجل تعزيز حبس الشحنات وتحسين أداء الصمام؛ وهي: إعادة تركيب الحامل، والجهد العتبة، اضاءة العتبة، وكفاءة الكم الخارجية (EQE)، وكفاءة الطاقة.

**كلمات.** توتر العتبة مادة عضوية. حوامل الشحن الالكترونات منطقة إعادة التركيب الاضاءة

## مفاتيح

## RESUME

Notre travail consiste à l'étude des diodes électroluminescentes organiques OLEDs (Organic Light Emitting Diode). Il s'agit d'un élément de base pour les écrans d'affichage ou des nouveaux écrans de télévision ou encore des futures sources de lumière. La diode à deux couches organiques a fait l'objet de notre étude, par optimisation de l'épaisseur de la couche d'injection de trous (HIL) sur les performances de la diode, l'effet de la hauteur de la barrière aux interfaces métal/organique (côté anode et côté cathode) sur l'injection de charges, ainsi que l'épaisseur du composant des OLEDs. L'étude a visé également les OLEDs à trois couches ; où on s'est intéressées sur la variation des matériaux de transport de trous (HTL) et les matériaux de transport d'électrons (ETL), afin de renforcer le confinement des charges et d'améliorer les performances de la diode ; à savoir : Les recombinaisons des porteurs, la densité des excitons type singulet, la tension de seuil, la luminance de seuil, l'efficacité quantique externe (EQE) et l'efficacité énergétique.

**Mots clés:** Tension de seuil, matériau organique, porteurs de charges, zone de recombinaison, la luminance.

## ABSTRACT

Our presented work consists to study the Organic Light Emitting Diode (OLED); which is the basis element of flat panel displays and future solid state-lighting source (SSL). The diode is formed by two layers, the hole injection layer thickness is optimized. The effect of the charge injection contact on the performance of (OLED) as well as the effect of the thickness of the device will be investigated. To increase the efficiency of OLEDs, we also aimed to three-layer OLED, we have investigated the effect of the charges confinement by varying the hole and electron transport material on the performances of the OLED: carrier recombination, densities of singlet exciton, the turn-on voltage, the turn-on luminance, the external quantum efficiency (EQE) and the power efficiency.

**Keywords :** Turn-on voltage, organic material, charge carriers, recombination zone, luminescence.

## Dédicaces

Je dédie mon travail

Au souvenir de mon père, qui a tellement souhaitait que je devienne enseignante  
chercheuse.

À ma très chère mère, qui m'a poussé à faire la recherche sans cesse, sans eux rien  
n'aurait été possible.

Je n'oublierai jamais, leurs amours, leurs dévouements, tous leurs sacrifices pour moi.

À mes frères : Mahmoud, Mohamed et Abed Rahim.

À mes chères sœurs : Ghania, Djamila, Yassmina et Assia, qui m'ont encouragé de faire ce  
que j'aime.

Ma chère famille : Mon mari Sid-Ahmed, mes enfants Rassim, Kouather , Raouf et ma  
petite Ryme.

Et mes chers amis et mes collègues.

Samira.

## REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail je remercie, Dieu, le tout puissant de m'avoir offert l'opportunité de franchir ce stade du savoir et de m'avoir donné le courage et la patience de réaliser ce travail, le fruit de recherche de plusieurs années. Je m'adresse mes remerciements, d'abord, en particulier à ma famille ensuite, à mon promoteur Mr Aissat Abdelkader, professeur à la Faculté de Technologie pour ses grandes qualités humaines, pour m'avoir guidée tout au long de ce travail, pour son aide qu'il m'a apportée, pour sa disponibilité, sa patience et ses précieux conseils, pour ses orientations et surtout ses encouragements, qu'on retrouve dans ce travail, l'expression de ma reconnaissance et mes plus chaleureux remerciements.

Je tiens à remercier tous les membres de jury qui vont évaluer, critiquer et commenter mon thème.

Je remercie Mr Derbal Mourad professeur à la Faculté des Sciences de l'université de Blida-1, de me faire l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Je remercie également Mr Rekik Brahim professeur à la Faculté des Sciences de l'université de Blida-1, Mr Dennai Benmoussa professeur de l'université de Béchar, et Mr Atouani Toufik maître de conférence de l'université de Béchar et Mr Ayad Mohammed maître de recherche de l'UNED Bouismail qui ont acceptés de faire partie de mon jury de thèse.

Une fois encore, merci à tous.

# TABLES DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION	1
1. CHAPITRE I	
ETAT DE L'ART SUR LES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES	4
1.1. Généralité sur les semi-conducteurs organiques	4
1.2. Transport de charges	14
1.3. Luminance des matériaux organiques	16
1.4. Les familles des matériaux électroluminescents organiques	23
1.5. Molécules utilisées pour les OLEDs	25
1.6. Circuit électrique équivalent d'une OLED monocouche	27
1.7. Conclusion	29
2. CHAPITRE II	30
MECANISME INTERNE ET MODES DE CONDUCTION DANS LES OLEDs	30
2.1. Introduction.	30
2. 2. Mécanismes internes dans les OLEDs.	30
2.3. Conclusion.	49
3. CHAPITRE III	50
ETUDE ET MODELISATION DES DIODES ELECTROLUMINESCENTES ORGANIQUES A DEUX COUCHES	50
3.1. Introduction	50
3.2. Effet de la variation de l'épaisseur de la couche d'injection de trous (HIL)	50
3.3. Effet de la variation de la hauteur de la barrière énergétique aux interfaces métal /organique	56

3.4. Effet de la variation de l'épaisseur du composant	62
3.5. Conclusion	63
4. CHAPITRE IV	65
ETUDE ET MODELISATION DES DIODES OLED MULTICOUCHES	65
4.1. Introduction	65
4.2. Effet de la variation du matériau de transport de trous HTL sur les performances des OLEDs	66
4.3. Effet de la variation du matériau de transport des électrons ETL sur les performances des OLEDs	74
4.4. Conclusion	86
CONCLUSION GENERALE	88
LISTES DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS	91
REFERENCES	94

## LISTES DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	L'alternance des liaisons simples et doubles permet le transport de charges à travers la molécule.	5
Figure 1.2	Configuration électronique de l'atome de carbone neutre et ces orbitales atomiques.	6
Figure 1.3	La formation de la molécule d'éthylène par hybridation $sp^2$ des deux atomes de carbones : le chevauchement entre deux orbitales $sp^2$ hybrides produit la liaison $\sigma$ forte, et le chevauchement entre deux orbitales $p_z$ non hybridées produit la liaison $\pi$ .	7
Figure 1.4	Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille des polymères conjugués.	8
Figure 1.5	Niveaux LUMO et HOMO équivalents aux bandes de conduction et de valence dans les matériaux inorganiques.	9
Figure 1.6	Conductivités électroniques des principaux polymères conducteurs.	11
Figure 1.7	Variation de l'énergie totale d'un système non dégénéré en fonction de la déformation structurelle (cas du PPP).	12
Figure 1.8	Formation d'un polaron, bipolaron dans le poly (para-phénylène-vinylène)	
Figure 1.9	(a) polymère isolant ; (b) et (c) polaron et bipolaron respectivement ; (d) recouvrement des niveaux bipolaroniques et formation de bandes	13
Figure 1.10	Illustration de la distribution gaussienne d'états de la LUMO et de la HOMO (à gauche) et du mécanisme de transport par saut (à droite).	14
Figure 1.11	Diagramme de Jablonski illustrant le principe des mécanismes de fluorescence et de phosphorescence	16
Figure 1.12	Principe de fonctionnement des LEDs	18
Figure 1.13	Schéma d'une diode électroluminescente organique.	20
Figure 1.14	Montre des écrans souples à Oled de 18 pouces produit par Samsung peut être enroulée en un cylindre de 3cm et Smart phone pliable	21
Figure 1.15	Micro-écrans développés par Micro-oled pour des viseurs d'appareils (à droite) ou des lunettes (à gauche)	22
Figure 1.16	Source OLED plate et souple pour l'éclairage flexible.	22
Figure 1.17	Deux designs des OLEDs blanches de projet Philips.	23
Figure 1.18	Structure d'une OLED monocouche, (b) Circuit équivalent d'une OLED Monocouche.	27

Figure 2.1	Schéma du principe de fonctionnement d'une OLED monocouche.	31
Figure 2.2	Évolution de l'inclinaison des bandes en fonction de la tension continue Appliquée.	32
Figure 2.3	Contact métal/semi-conducteur avec $W_M > W_{sc}$ ( $V_{appliqué} = V_a < 0V$ )	33
Figure 2.4	Contact métal/semi-conducteur avec $W_M < W_{sc}$ ( $V_{appliqué} = 0V$ )	34
Figure 2.5	Différents mécanismes d'injection possibles : (a) émission thermo-ionique, (b) émission par effet Schottky, (c) émission par effet tunnel.	36
Figure 2.6	Caractéristique (LogJ- LogV) démontre les différents courants circulants dans une OLED.	42
Figure 2.7	Représentation schématique d'un solide organique composé de plusieurs molécules avec (a) un exciton de Frenkel (b) un exciton de Mott-Wannier.	45
Figure 3. 1	Modèle de simulation OLED basée ; 1-naphdata/Alq <sub>3</sub>	50
Figure 3.2	Caractéristique J-L-V	53
Figure 3.3	Taux de recombinaison Langevin d'une série de structure OLEDs (A-E)	54
Figure 3.4	Densité des excitons type singulet d'une série de structure OLEDs (A-E)	54
Figure 3.5	La puissance lumineuse d'une série de structure OLEDs (A-E)	55
Figure 3.6	Diagramme énergétique interface métal-organique.	56
Figure 3.7	Profil du champ électrique dans la structure ( $V_0 = 7V$ ).	57
Figure 3.8	Caractéristique J-V d'une série de structure OLEDs avec une barrière d'injection côté anode $\phi_{bh}$ varies de 0eV à 0.4eV.	58
Figure 3.9	Taux de recombinaison Langevin d'une série de structure OLEDs (A-D) avec une barrière d'injection côté anode varies de 0 à 0.4eV.	59
Figure3.10	Puissance lumineuse d'une série OLEDs (A-D) avec une barrière d'injection côté anode varies de 0eV à 0.4eV.	60
Figure3.11	Caractéristique I-V d'une série de structure OLEDs avec une barrière d'injection côté anode $\phi_{bh}$ varies de 0eV à 0.3eV.	60
Figure 3.12	Puissance lumineuse d'une série OLEDs (A-D) avec une barrière d'injection côté cathode varies de 0eV à 0.3eV.	61
Figure 3.13	Caractéristiques (I-V) pour composant OLEDs (A-D) dont l'épaisseur du composant varie de 100 nm à 140nm.	62
Figure 3.14	Caractéristiques (L-V) pour composant OLEDs (A-D) dont l'épaisseur du composant varie de 100nm à 140nm.	63

Figure 4.1	Diagramme des niveaux d'énergies d'une OLED fluorescente verte à base de Alq <sub>3</sub> à trois différents HTL ( $\alpha$ -NPD, TAPC, p-TTA), (a) ITO/1-naphdata (50nm)/Alq <sub>3</sub> (50nm)/LiF/Al, b) ITO/1-naphdata (40nm) /HTL(10nm) /Alq <sub>3</sub> (50nm)/LiF/Al	67
Figure 4.2	I-V Caractéristiques d'une série de composants OLEDs (A-D) à 7V	68
Figure 4.3	Distribution des porteurs de charges libre du composant (A)	69
Figure 4.4	Distribution des porteurs de charges libre du composant (B)	69
Figure 4.5	Distribution des porteurs de charges libre du composant (C)	70
Figure 4.6	Distribution des porteurs de charges libre du composant (D)	70
Figure 4.7	Taux de recombinaison Langevin d'une série de composants OLEDs (A-D) à 7V	71
Figure 4.8	Densité des excitons singulet d'une séries de composants OLEDs (A-D) à 7V	72
Figure 4.9	L-V caractéristiques d'une série de composants OLEDs (A-D) à 6V compare à la référence [80]	73
Figure 4.10	La puissance lumineuse pour une série d'OLEDs (A-D)	74
Figure 4.11	Diagramme d'énergies des OLEDs fluorescente verte avec quatre ETM différents (Bphen, Alq <sub>3</sub> , TPBi, TAZ) [112] ITO/NPB (50nm)/Alq <sub>3</sub> (30nm)/ETMs (30nm) /LiF/Al	76
Figure 4.12	J-V caractéristique des OLEDs à quatre ETMs : Bphen, Alq <sub>3</sub> , TPBi, TAZ	77
Figure 4.13	Taux de recombinaison Langevin pour les OLEDs à quatre ETM différents	79
Figure 4.14	Densité des excitons singulet et le contrôle de la zone d'émission les OLED avec : (a)Bphen, (b) Alq <sub>3</sub> , (c)TPBi, (D) TAZ	81
Figure 4.15	Comparaisons de densité des excitons singulet et le contrôle de la zone d'émission zone pour des OLEDs avec : (a)Bphen, (b) Alq <sub>3</sub> , (c)TPBi, (D) TAZ	82
Figure 4.16	L- V. Caractéristiques des OLEDs à base de différentes ETM Bphen, Alq <sub>3</sub> , TPBi, TAZ pour $\mu_e=1.51.10^{-7} \text{cm}^2/\text{Vs}$ d'EML	83
Figure 4.17	L-V Caractéristiques des OLEDs à base de différentes ETM Bphen, Alq <sub>3</sub> , TPBi, TAZ pour $\mu_e=8.05.10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ d'EML compare à la référence [112]	83

Figure 4.18	L'efficacité énergétique en fonction de la luminescence des OLEDs avec différentes ETMs: Bphen, Alq <sub>3</sub> ,TPBi, TAZ pour $\mu_e=8.05.10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ d'EML	85
Figure 4.19	L'efficacité énergétique en fonction de la densité de courant des OLEDs avec différentes ETMs: Bphen, Alq <sub>3</sub> ,TPBi, TAZ pour $\mu_e=8.05.10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ d'EML	86
Tableau 1.1	Valeurs de bandes interdites de certains polymères conjugués	9
Tableau 1.2	Mobilités des charges pour quelques matériaux organiques et inorganiques	15
Tableau 3.1	Paramètres de simulation des couches organiques 1-naphdat/Alq <sub>3</sub>	52
Tableau 3.2 :	Tableau comparative représente la distance de recombinaison électrons-trous à l'interface HIL/ETL avec référence [39]	64
Tableau 4.1	Valeurs des niveaux d'énergies HOMO et LUMO, Tg et de la mobilité des trous des matériaux transporteurs de trous utilisé dans notre étude.	66
Tableau 4.2	Tableau comparative représente différentes structures avec les références [62, 87]	73
Tableau 4.3	Affiche diverses performances des matériaux de transport d'électrons ETM (Tg, mobilité, niveaux HOMO et LUMO).	76
Tableau4.4	Résume les caractéristiques électriques et optiques des OLEDs fluorescente verte étudiée pour deux cas de mobilités d'EML [112].	74

## INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation des semi-conducteurs inorganiques et plus particulièrement le silicium est très répandue dans l'électronique, à cause de leurs excellentes propriétés de conduction électronique de ces semi-conducteurs, inhérents à leurs bonnes organisations structurales, qui sont d'une importance primordiale pour les composants optoélectroniques. Les domaines d'applications de ces composants sont très variés ; allant de la télécommunication (réception satellite, téléphonie...) à l'automobile (radar...) et en dernier par l'informatique (processeur, mémoire...). Cependant, les hautes fréquences de fonctionnement sont obtenues grâce à des procédés de fabrication à hautes températures ; ces derniers sont d'un prix élevé. La préoccupation majeure des industriels est d'abaisser le coût de production ; par le développement rapide des semi-conducteurs organique (SCO). Les SCO ne sont pas destinés à remplacer le silicium, ceci revient à leurs faibles mobilités intrinsèques. Cependant, le processus de fabrication des SCO à faibles températures à orienter les chercheurs vers toute nouvelle application à faible coûts. En effet, ces dispositifs peuvent être fabriqués sur tout type de substrat qu'il soit flexible ou non par des procédés en solution.

La recherche dans le domaine de l'électronique organique s'est considérablement développée en raison de ses applications innovantes et variées. On cite : Les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), qui occupent un des premiers rangs [1-7], les transistors organiques en couche minces (OTFT), les cellules solaires organiques (OPV), les capteurs chimiques (OCS) et les photodétecteurs (OPD).

En effet, la technologie des OLEDs permet la fabrication d'une nouvelle génération d'écrans plats présentant des propriétés lui permettant de rivaliser avec la principale technologie présente sur le marché. Il s'agit des écrans à cristaux liquides (LCD Liquide Crystal Display).

Les atouts de l'électroluminescence organique sont nombreux dont parmi d'entre eux ; on marque l'accent sur le faible coût de fabrication avec des procédés simples et bien maîtrisés, large angle de vue, le faible poids dû à sa faible épaisseur, la flexibilité potentielle, temps de réponse rapide et encore la faible consommation d'énergie électrique [2,4-10].

Cependant pour que cette technologie s'impose dans le domaine des écrans plats couleurs de haute efficacité, et dans les LEDs organiques haut-performant, il est impératif d'augmenter l'efficacité des OLEDs, et dans ce cas, on doit utiliser des OLEDs multicouches, pour obtenir le confinement des excitons et le transport équilibré de charge, ce qui favorise l'augmentation de la luminescence provoquant la réduction du phénomène du « quenching » dû aux électrodes et la tension de fonctionnement, ainsi que la durée de vie du composant [3]. On distingue deux types de procédés de fabrication des OLEDs obtenues, soit à partir des molécules de faible poids moléculaire, soit à partir des polymères, possédant le même fonctionnement physique.

Les polymères sont des molécules, dont le motif se répète régulièrement en de longues chaînes constituées d'entités élémentaires (monomères), sont mis en œuvre par des techniques très peu coûteuses de type voie humide ; à savoir : la tournette, le jet d'encre, la sérigraphie... [9]. En regard le coût d'une chaîne de fabrication de composants électroniques organiques estimé à moins de 100 millions de dollars par la société Rolltronics comparé aux 2 milliards de dollars pour une chaîne complète de fabrication sur wafer silicium [9]. L'investissement des entreprises dans ce domaine est reconnu évident. Au-delà de l'aspect financier, l'avenir de l'électroluminescence se concentre autour des diodes électroluminescentes organiques, car elles permettent d'obtenir un large spectre de couleurs plus vives pour une consommation d'énergie faible. En outre, le principal avantage des technologies organiques est dû à leurs propriétés mécaniques (l'élasticité) et à leur procédé de fabrication à faibles températures qui permettent de réaliser des composants sur des supports souples et légers.

Tous ces éléments font des technologies organiques un support idéal pour le développement des applications comme l'affichage, l'électronique transportable et l'électronique souple (les écrans enroulable, les smart phones souple, les micro-oled et les rideaux électroluminescents). Actuellement, ce domaine est bien maîtrisé scientifiquement et technologiquement. En effet, la conception, l'encapsulation et les dépôts sur grandes surfaces restent des défis technologiques majeurs qui s'opposent à toute production à bas coût. Une meilleure compréhension des phénomènes physiques pour les OLEDs et le faible rendement (9%) pour les OPV qui demeurent les points faibles de cette technologie. La compréhension des mécanismes de l'électroluminescence organique, notamment les paramètres qui influencent la distribution des charges dans les matériaux organiques, demeure un sujet de recherche d'actualité [8]. C'est dans ce cadre que se situe notre projet

ayant pour but de mieux cerner le fonctionnement et les possibilités d'optimisation des OLEDs en faisant varier une panoplie de paramètres dans le domaine de la conduction et l'électroluminescence. Le design des diodes électroluminescentes organiques (Organic Light Emitting Diode OLED) a été pris en considération.

Ces travaux de projet se composent de quatre chapitres :

Le premier chapitre traite un état de l'art sur les semi-conducteurs organiques, à savoir : la  $\pi$  conjugaison, niveau d'énergie Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) et Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO), le dopage et la description d'une manière générale des diodes électroluminescentes organiques. Également, une représentation des familles des matériaux électroluminescents organiques ainsi que le circuit électronique équivalent d'une OLED monocouche ont été évoquées dans ce chapitre.

Dans le second chapitre, nous avons abordé les mécanismes internes pour le fonctionnement des OLEDs, ensuite nous avons décrit les modes de conduction ; puis le formalisme qui est basé sur les équations dérive/diffusion et l'équation de Poisson. Ces derniers sont indispensables pour la modélisation des propriétés électriques des diodes électroluminescentes organiques.

L'étude par simulation des diodes électroluminescentes organiques à deux couches a fait l'objet du troisième chapitre. Cette étude a ciblé l'effet de la variation de l'épaisseur de la couche d'injection de trous (Hole Injection Layer, HIL), l'effet de la variation de la hauteur de la barrière énergétique aux interfaces métal/organique sur les performances des diodes, ainsi que l'effet de l'épaisseur du composant.

Le dernier chapitre a été consacré à l'étude des OLEDs multicouches; notamment, on a fait une comparaison entre quatre dispositifs OLEDs, par injection de charges, le taux de recombinaison Langevin, la densité d'excitons singulet et la luminescence, qui s'est basée sur l'influence du matériau de transport de trous et de transport d'électron sur les performances des OLEDs à trois couches.

Nous avons terminé notre étude par une conclusion générale et les perspectives.

## CHAPITRE I

### ETAT DE L'ART SUR LES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES

#### 1.1. Généralité sur les semi-conducteurs organiques

Les matières plastiques [4], à la différence des métaux, sont réputées ne pas conduire le courant électrique. De fait, elles sont utilisées pour isoler les fils de cuivre des câbles électriques ordinaires. Vers la fin des années 1970, A.J. Heeger, A.G. Mac-Diarmid et H. Shirakawa, lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000 [5], ont montré qu'un polymère ; le polyacétylène, pouvait être rendu conducteur presque comme un métal. Ces polymères sont appelés « métaux synthétiques » [6]. Les films de polyacétylène devenaient  $10^9$  fois plus conducteurs après une exposition à des vapeurs d'iode, de chlore ou de brome qu'ils ne l'étaient à l'origine [7]. Cette découverte a attiré l'attention de nombreux autres scientifiques sur le polyacétylène; malheureusement ce dernier s'oxyde et perd ses propriétés métalliques au contact de l'air et sa conductivité diminue [8]. Les recherches se portèrent sur le développement de nouvelles familles de polymères conducteurs électroniques plus stables à l'air, ayant pour objectif l'accroissement de la conductivité de ces matériaux comme : la polyaniline, le polypyrrole et les polythiophènes, qui constituent aujourd'hui les polymères conducteurs les plus étudiés [7]. La clé de la conductivité de ces polymères réside dans la présence de liaisons doubles conjuguées (c'est à dire une succession de liaisons simples et doubles) le long du squelette du polymère. Toutefois, cette structure conjuguée n'est pas suffisante pour rendre un polymère conducteur : il est aussi nécessaire d'introduire des porteurs de charges sous forme d'électrons ou de trous au sein du matériau. C'est ce que permet de faire le dopage, qui consiste en une réaction d'oxydation ou de réduction chimique.

Les trous ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité. Également, de nouveaux domaines d'applications sont apparus ; il s'agit d'utiliser les oligomères ou polymères conjugués dans leur état non-dopé comme couche active au sein des dispositifs pour l'électronique organique : diodes électroluminescentes (OLED ou PLED) et dans les transistors à effet de champs [8-10], de panneaux solaires souples [11], de mémoire organique. Ou encore de capteurs chimiques et biologiques [12] et même pour des applications médicales [13].

Le premier volet de ce chapitre est consacré aux semi-conducteurs organiques et la  $\pi$  conjugaison. Nous traiterons en particulier leurs propriétés électroniques (structure électronique, le dopage et le transport de charges), en évoquera le concept de polaron, les mécanismes de conduction à l'origine des propriétés de transport de ces entités dans les polymères conjugués, et les applications des semi-conducteurs organiques.

### 1.1.1. $\pi$ -conjugaison

Les semi-conducteurs inorganiques sont des matériaux présentant un pouvoir de conduction électrique non nul. Ils sont les intermédiaires entre les métaux ne présentant pas de bande interdite et les isolants de bande interdite large. Le niveau de Fermi  $E_F$  correspondant au niveau maximum occupé par les électrons au zéro absolu est situé dans la bande interdite pour les SC. Lorsque la température augmente, certains électrons sont capables de dépasser le niveau de Fermi et d'atteindre la bande de conduction. Ce passage de l'électron de la bande de valence à la bande de conduction induit une lacune d'électron (appelé trou) dans la bande de valence. Sous l'influence d'un champ électrique externe, un électron de bande de valence voisin peut se déplacer à la place de l'électron manquant, déplaçant du même coup cette lacune. Ce trou est capable de se déplacer à travers le matériau et donc de conduire l'électricité [1]. Les matériaux organiques sont composés essentiellement de molécule de carbone, hydrogène, azote ou soufre. Un semi-conducteur organique conjugué, est un système formé d'une alternance de simples  $\sigma$  (C-C) et doubles liaisons  $\sigma+\pi$  (C=C) carbone-carbone, la figure 1.1. Montre l'alternance des liaisons simples et doubles qui permet le transport de charges à travers la molécule.

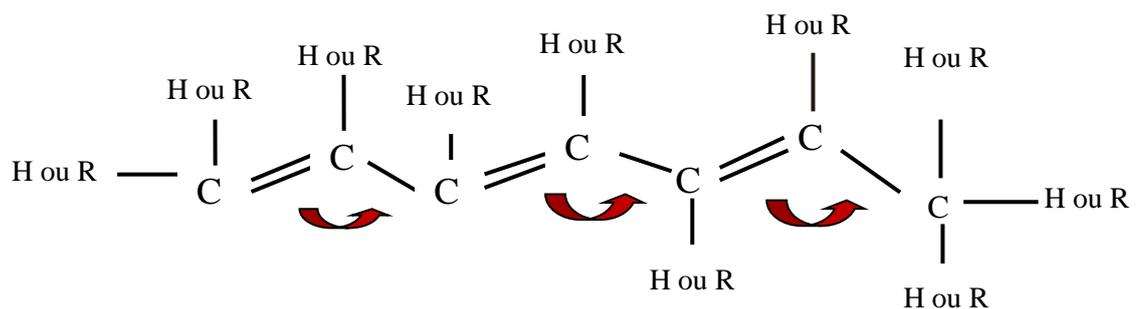


Figure 1.1 : L'alternance des liaisons simples et doubles permet le transport de charges à travers la molécule [14]

Les polymères sont constitués d'un nombre large d'entité élémentaire identiques monomère ( $10^3$ ) liées ensemble par des liaisons covalentes. C'est la nature entre les liaisons de carbone qui confère le caractère semi-conducteur.

Pour comprendre l'origine de la conjugaison il faut passer à l'étude de l'atome de carbone. Le carbone est, situé dans la colonne IVA du tableau périodique. A l'état fondamental, le carbone, de configuration électronique  $1s^2, 2s^2, 2p^2$ , possède quatre électrons de valence se répartissant entre l'orbitale atomique  $2s$  et des deux orbitales  $2p$ . Par combinaison de celles-ci entre deux atomes de carbones, ces orbitales atomiques peuvent se combiner (on parle d'hybridation) pour former de nouvelles orbitales hybrides représentées en figure 1.2 [15-19]. L'hybridation des trois orbitales atomiques  $2s, 2p_x$  et  $2p_y$  donne naissance à une orbitale atomique hybride  $sp^2$ . Une liaison  $\sigma$  carbone-carbone est créée par la superposition des orbitales atomiques  $sp^2$  des deux atomes de carbones. Ces liaisons  $\sigma$  sont fortes et assurent la cohésion du squelette (Une liaison est d'autant plus forte que le niveau d'énergie de ces électrons est plus bas) [16]. La quatrième orbitale  $2p_z$  contenant un électron non apparié est perpendiculaire au plan des liaisons  $\sigma$ . Le recouvrement des orbitales  $2p_z$  des deux atomes de carbones donne naissance à une orbitale moléculaire liante  $\pi$  (de plus basse énergie) et une orbitale moléculaire anti liante  $\pi^*$  (de plus haute énergie), cette dernière est à l'origine de transfert de charges dans la molécule, conférant au polymère le caractère conducteur. Le doublet d'électrons partagés (électrons  $\pi$ ) est placé dans l'orbitale moléculaire liante de plus basse énergie. Les électrons peuvent alors circuler librement dans les recouvrements de nuages d'électrons  $\pi$  [17]. La formation des orbitales moléculaires  $\sigma$  et  $\pi$  par hybridation des orbitales atomiques de deux atomes de carbone est présentée en figure 1.3 de la molécule d'éthylène [18, 19].

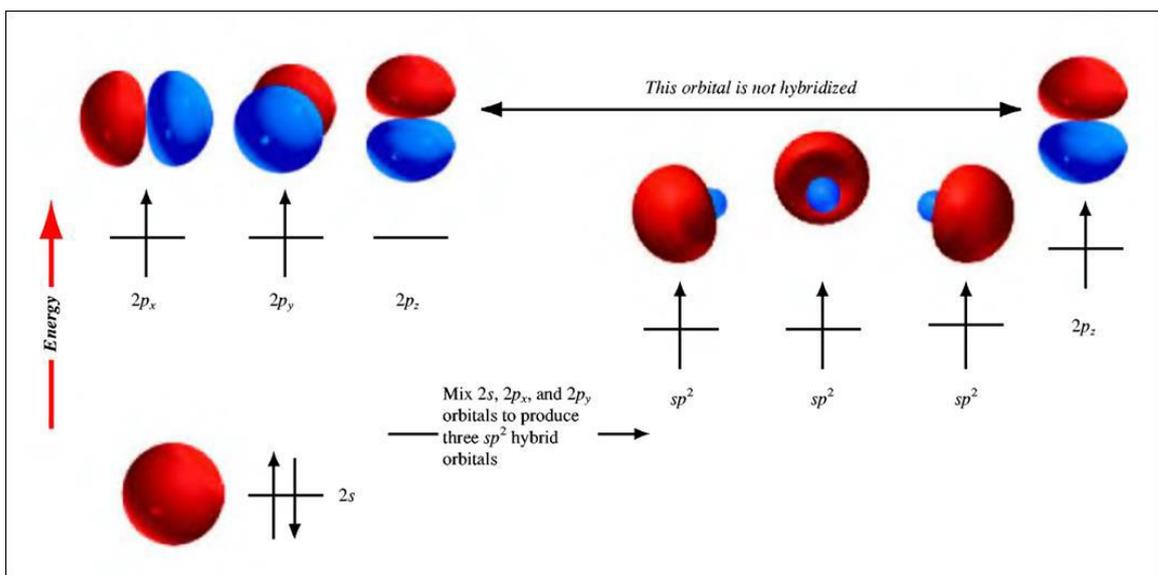


Figure 1.2 : L'atome de carbone forme des liaisons avec un autre atome de carbone : Formation de trois orbitales  $sp^2$  hybrides et une orbitale  $2p_z$  non hybride [19].

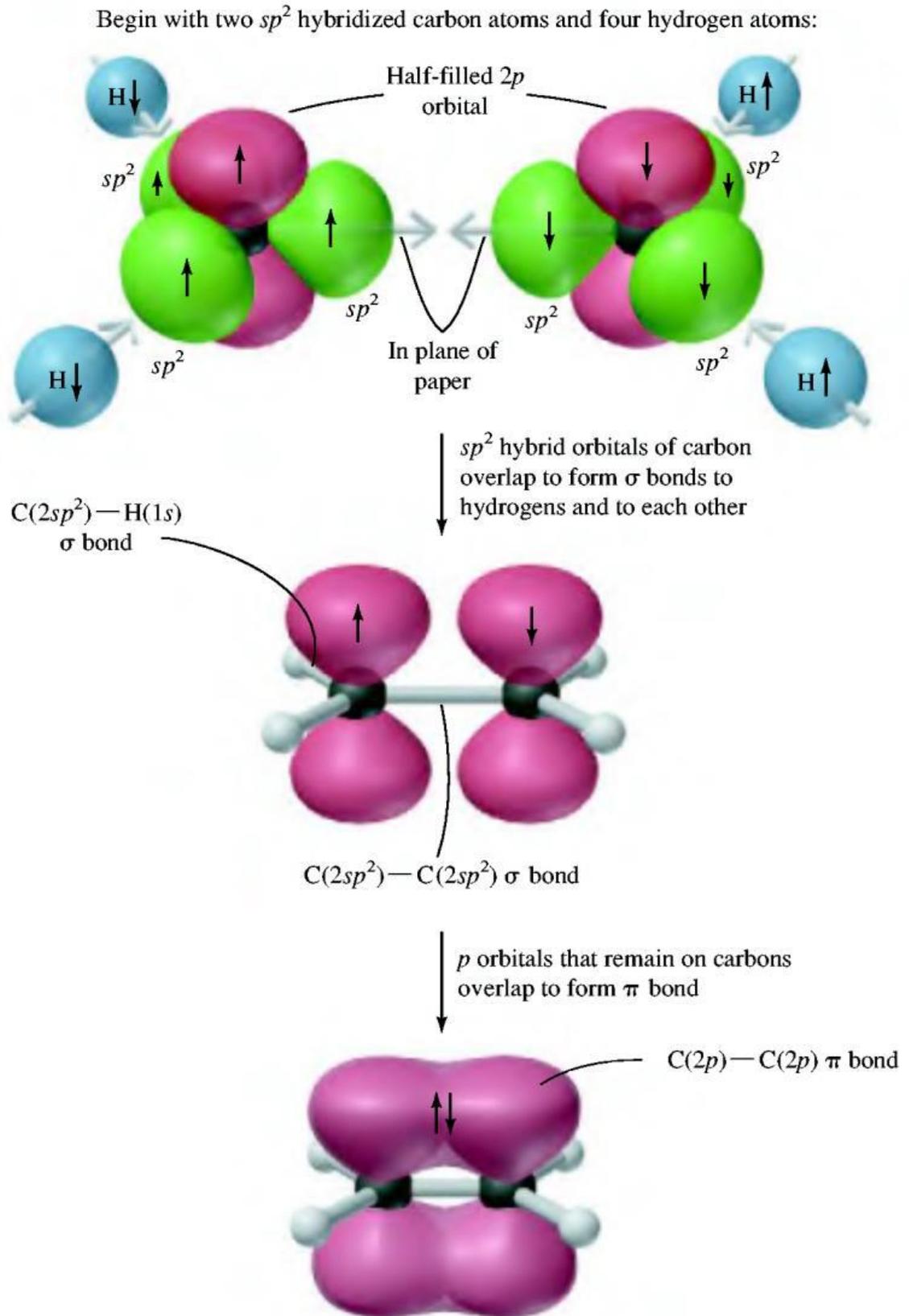


Figure 1. 3 : Formation de la molécule d'éthylène par hybridation  $sp^2$  des deux atomes de carbones : le chevauchement entre deux orbitales  $sp^2$  hybrides produit la liaison  $\sigma$  forte, et le chevauchement entre deux orbitales  $p_z$  non hybridées produit la liaison  $\pi$  [19]

### 1.1.2. Niveaux d'énergies HOMO/LUMO

Les niveaux énergétiques dans les polymères ( $\pi$ ) conjugués, se présentent sous forme d'une structure de bande. Les interactions entre les orbitales (p) des atomes constituant la chaîne polymère conduisent à des orbitales moléculaires liantes ( $\pi$ ) et anti liantes ( $\pi^*$ ). Chaque nouveau motif de répétition ajouté conduit à des niveaux de plus en plus nombreux, ainsi qu'à une diminution de la différence énergétique entre l'orbitale occupée de plus haute énergie HOMO et l'orbitale vide de plus basse énergie LUMO. Pour un grand nombre d'unités répétées, les orbitales fusionnent en bandes continues. Puisque la distance énergétique entre HOMO et LUMO ne disparaît pas totalement, la structure en bande de polymère conjugué ressemble à celle d'un semi-conducteur inorganique possédant une bande de valence remplie et bande de conduction vide [20,21] (figure 1.4).

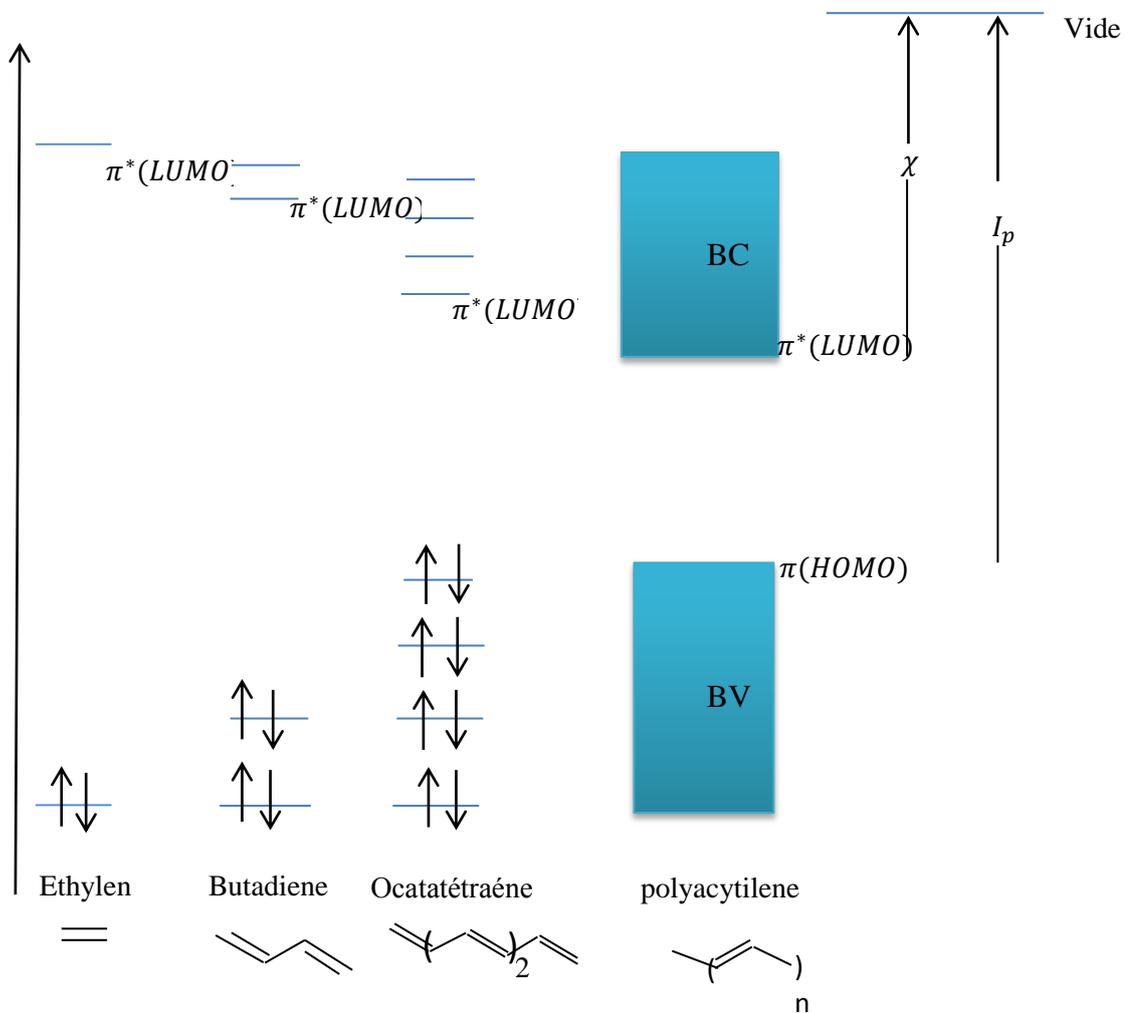


Figure 1.4: Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille du polymère conjugué [22]

Les niveaux de bandes HOMO et LUMO permettent de définir l'énergie d'oxydation de la molécule ou potentiel d'ionisation ( $I_p$ ), est l'énergie nécessaire pour extraire un électron du niveau HOMO, l'affinité électronique ( $\chi$ ) est définie par l'énergie gagnée pour accepter un électron du niveau LUMO [23-24] (Figure 1.5).

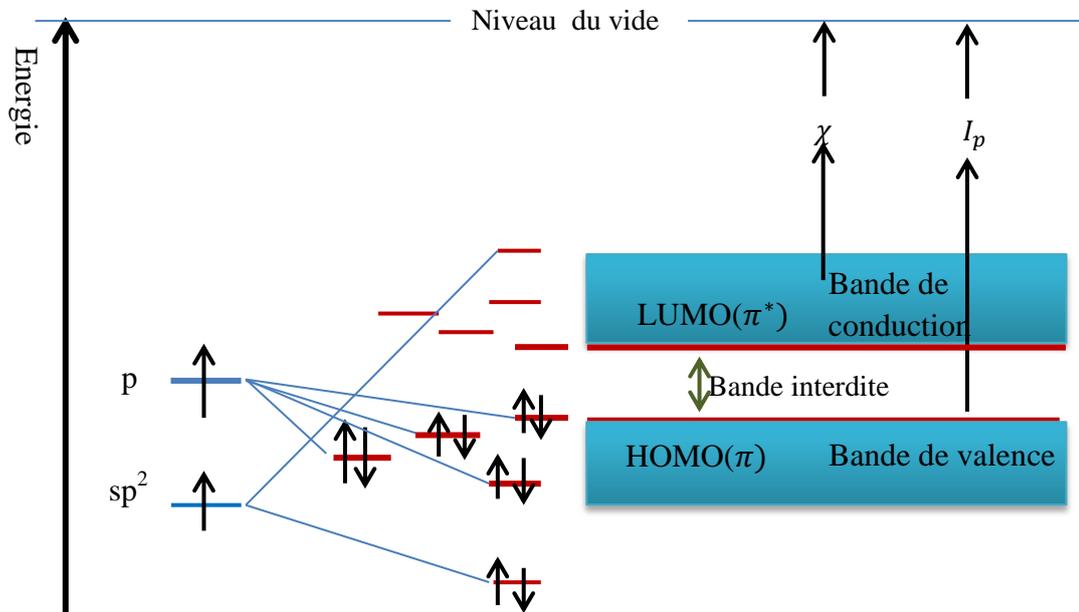


Figure.1.5 : Niveaux LUMO et HOMO équivalents aux bandes de conduction et de valence dans les matériaux inorganiques [14]

Le tableau 1.1 : Résume la valeur des bandes interdites de certains polymères conjugués ; ces derniers sont dans leurs états neutres [22].

Polymères conjugués	Bandes interdites (eV)
Trans-polyacétylène(PA)	1.4-1.5eV
polythiophène (PT)	2-2.1eV
poly(p-phénylène) (PPP)	2.7-3 eV
poly(p-phénylènevinylène) (PPV)	2.5-3.1eV
polypyrrole (PPy)	3.2eV
poly(3,4-éthylènedioxythiophène )(PEDOT)	1.6eV

La présence des liaisons intramoléculaires covalentes fortes et des liaisons intermoléculaires faibles de type Van der Waals, confèrent aux polymères semi-conducteurs la capacité de se déformer, sans la création de défauts nuisibles aux propriétés électroniques. C'est un des atouts de ces matériaux comparés aux inorganiques pour la réalisation de composants électroniques souples.

### 1.1.3 .Le dopage : obtention d'un polymère conducteur

A l'état neutre, la majorité des polymères qui possèdent un système de liaison double conjugué sont des semi-conducteurs. Ces polymères peuvent devenir de bons conducteurs grâce à l'introduction de charges. Celle-ci ne se traduit pas par l'adjonction d'un électron ou d'un trou comme dans le cas des semi-conducteurs inorganiques mais par une déformation locale du réseau, créant un état localisé dans la bande interdite. L'introduction de charge se fait par :

-Dopage, ce qui se produit grâce à une réaction d'oxydation (p-type) ou (plus rare) de réduction (n-type).

- Le dopage type (n) correspond à l'introduction d'un ou de plusieurs électrons par monomère, c'est-à-dire en terme chimique c'est la forme réduite de la molécule. Les principaux éléments dopant sont les alcalins, Li, Na, K et Cs.
- Le dopage type (p) correspond à la perte d'électron ou plusieurs par monomère, c'est la forme oxydée de la molécule. Les éléments responsables à cette forme : les halogènes; F, Cl, Br et I [8].

Dans ce cas le dopage est de nature différente et réalisé à des taux d'impuretés de 10 à 30 %, contre quelques ppm pour les semi-conducteurs inorganiques. On parle donc de dopage chimique. Il est important de préciser que les polymères conducteurs rivalisent avec les métaux pour certaines applications. En effet, des valeurs de conductivité comprises entre 100 et  $10^6 \text{ S.cm}^{-1}$  sont reportées, sachant que celle du cuivre (ou de l'argent) est de l'ordre de  $10^6 \text{ S.cm}^{-1}$  [25]. La figure 1.6 représente la conductivité électronique de quelque principaux matériaux organiques.

-Injection via un champ électrique entre deux électrodes, il faut choisir un métal avec un travail de sortie approprié selon les porteurs de charges que l'on veut injecter. Si le niveau de Fermi du métal est suffisamment proche du niveau LUMO du matériau organique, cela permet le passage des électrons, ou proche du niveau HOMO du matériau organique pour l'injection des trous [22].

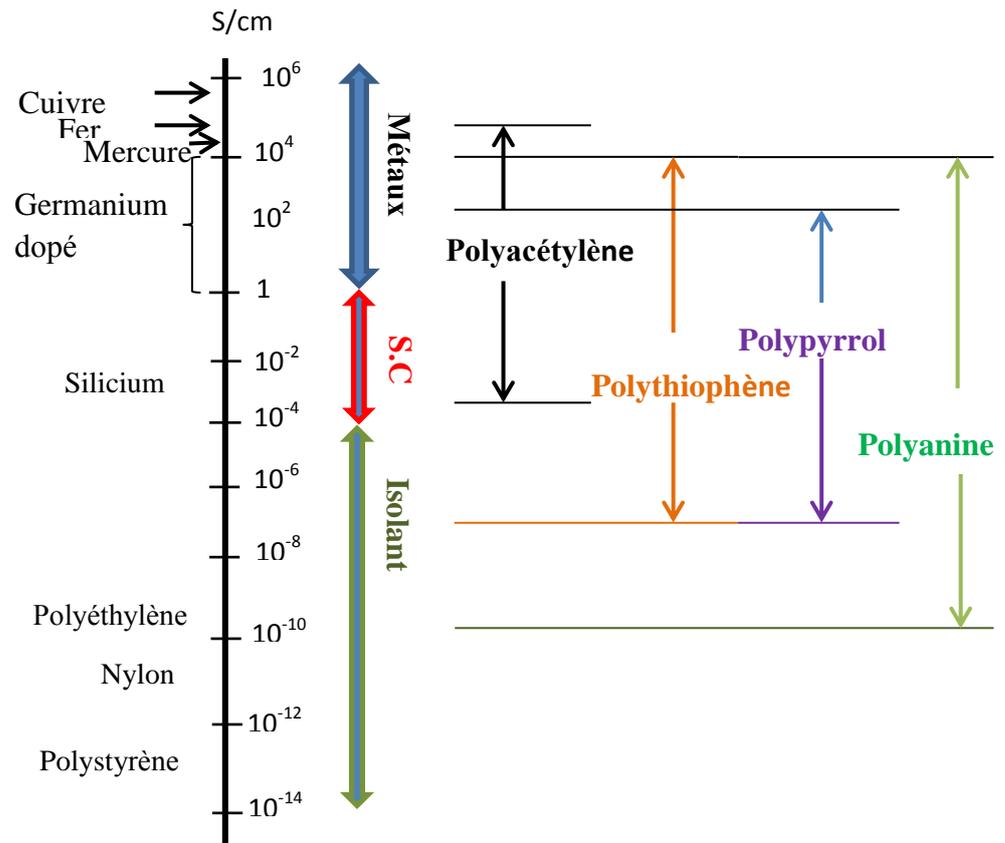


Figure 1.6: Conductivité électronique des principaux polymères conducteurs [26]

Dans le cas des semi-conducteurs organiques, la conduction électronique et le transport des charges nécessitent la création de porteurs de charges libres. Au niveau moléculaire, ceci implique une ionisation facile : soit par éjection d'électrons des plus hauts niveaux électroniques occupés de la molécule HOMO, soit par capture d'électrons dans les plus bas niveaux électroniques inoccupés LUMO.

#### 1.1.4 Porteurs de charges libres

Puisque les orbitales HOMO et LUMO sont délocalisées sur la chaîne conjuguée, on pourrait imaginer que l'introduction d'une charge négative (réduction) ou positive (oxydation) se traduise par l'adjonction d'un électron dans la bande de conduction ou d'un trou dans la bande de valence et que la charge soit également délocalisée. L'apparition de ces charges supplémentaires casse la structure répétitive de la molécule et introduit localement une déformation du réseau. C'est une configuration favorable sur le plan énergétique. Le défaut dû à l'injection de charge se crée par permutation des simples et doubles liaisons. Dès lors, deux cas peuvent se présenter : Si la déformation conduit à une

structure d'énergie différente, on parle de système non dégénéré car les deux formes résonantes (aromatiques et quinoniques) dans l'exemple du poly(p-phénylène) PPP en figure 1.7 ne sont pas équivalentes. Ce cas correspond à la majorité des polymères conjugués. Si par contre, la structure obtenue après permutation des liaisons à la même énergie, on parle de système dégénéré ; c'est le cas du poly acétylène (PA).

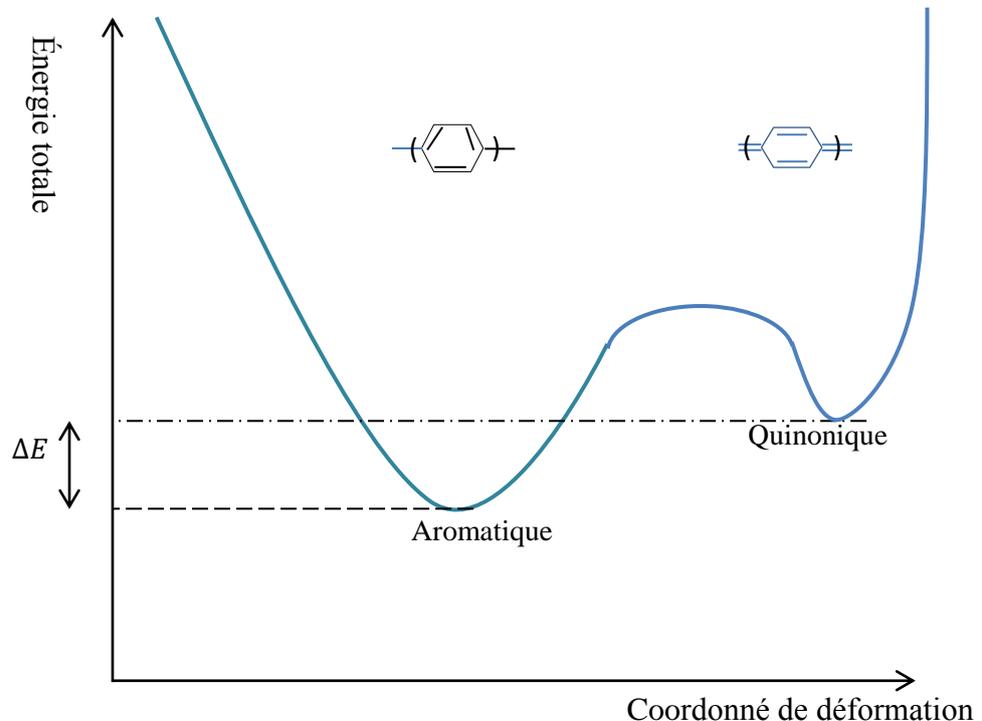


Figure 1.7 Variation de l'énergie totale d'un système non dégénéré en fonction de la déformation structurelle (cas du PPP) [24]

#### - Polaron

Dans le cas des systèmes non dégénère, lors de la polarisation ; la permutation des simples et doubles liaisons, modifie l'énergie du système et on passe de la forme aromatique à la forme quinoïdale. L'interaction charge-déformation est appelée « ion-radical » pour le chimiste, « polaron » pour le physicien. L'ionisation provoque l'apparition des niveaux d'énergies localisés : un niveau de la HOMO et un niveau de la LUMO passent dans la bande interdite. Le polaron est chargé et possède un spin demi-entier ( $S=1/2$ ).

Si une seconde charge de même nature est introduite sur la même chaîne conjuguée, un deuxième polaron peut naitre et la charge se place sur le défaut déjà existant, formant ainsi une nouvelle espèce de charge double et sans spin appelée bipolaron [22]. Le polaron et le

bipolaron (figure 1.8) peuvent se déplacer le long de la chaîne polymérique en l'absence de défauts chimiques ou structuraux [6].

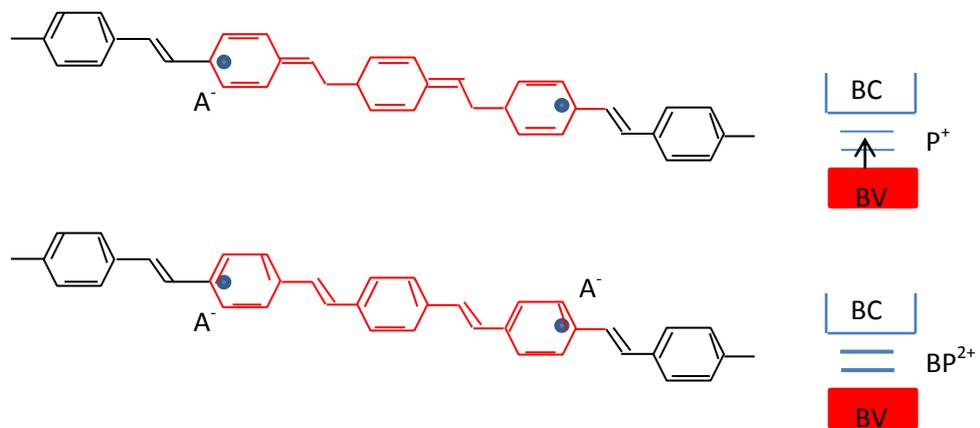


Figure 1.8: Formation d'un polaron, bipolaron dans le poly (para-phényle-vinylxène) [6]. L'augmentation du nombre de bipolaron provoque le recouvrement des niveaux d'énergies intermédiaires et la création de bandes bipolaroniques, figure 1.9 [22].

Ces deux espèces, se déplacent le long des chaînes et sautent de chaîne à chaîne (contribution intra et inter-chaîne à la conduction).

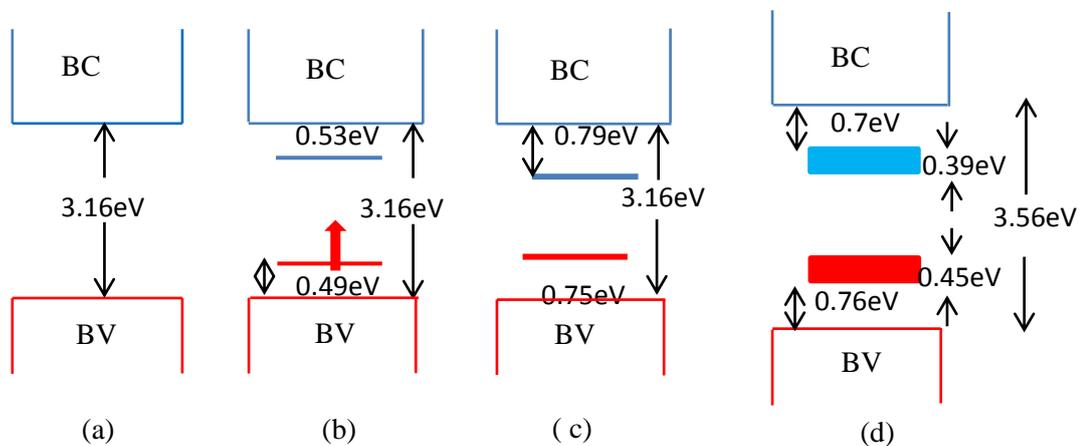


Figure 1.9: (a) polymère isolant; (b) et (c) polaron et bipolaron respectivement; (d) recouvrement des niveaux bipolaroniques et formation de bandes [22].

#### - Soliton

Dans le cas des systèmes dégénérés, la quasi particule générée est un « soliton ». Il est chargé, et délocalisé sur toute la chaîne conjuguée. La présence d'un soliton induit l'apparition d'un état électronique localisé au milieu de la bande interdite. Si deux solitons

se trouvent sur la même chaîne conjuguée, ils n'entrent pas en interaction et restent indépendants [25].

Donc dans le cas des semi-conducteurs organiques, la conduction est assurée par des polarons, bipolarons et solitons. Ces espèces : polarons, bipolarons et solitons sont responsables des propriétés électriques et optiques des polymères conjugués.

Deux composantes de la conduction sont distinguées :

\* La conduction intramoléculaire pour laquelle les charges sont conduites le long d'une même chaîne moléculaire. C'est le cas principalement des polymères conjugués qui assurent une conduction des porteurs le long de la chaîne principale.

\* La conduction intermoléculaire pour laquelle les charges passent d'une chaîne polymérique à une autre.

## 1.2. Transport de charges

### 1.2.1 Saut entre états localisés

Le transport des charges dans les systèmes  $\pi$  conjugués est assuré par deux bandes de transport distinctes : les bandes HOMO (transport de trous) et LUMO (transport d'électrons). La densité d'états des électrons dans la bande LUMO et des trous dans la bande HOMO y sont décrites par une distribution Gaussienne [26-28] :

$$D(E) = \frac{N}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma}\right) \quad (1.1)$$

Avec  $N$  la densité d'états,  $E$  l'énergie de l'état,  $E_0$  est le centre de la Gaussienne et  $\sigma$  est la largeur de la Gaussienne. Figure 1.10. Illustre la distribution Gaussienne d'états de la LUMO, de la HOMO et du mécanisme de transport par saut.

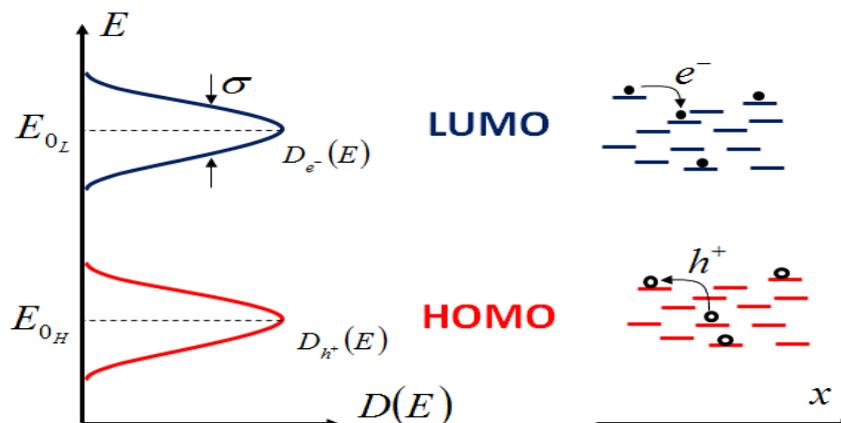


Figure 1.10 : Illustration de la distribution Gaussienne d'états de la LUMO et de la HOMO (à gauche) et du mécanisme de transport par saut (à droite) [28].

Le transport de charges dans les polymères  $\pi$  conjugués s'effectue d'un site à un autre par effet tunnel assisté thermiquement : les porteurs se déplacent par saut (hopping) d'un état à un état voisin. Le hopping assisté thermiquement, contrairement au transport par bandes, est donc favorisé par la présence de phonons.

### 1.2.2 Mobilité

Dans les semi-conducteurs inorganiques le transport de charges y est limité par les vibrations du réseau qui augmentent avec la température et qui provoquent la diffusion des porteurs. Ce modèle ne peut être appliqué au cas des semi-conducteurs organiques pour lesquels les polarons sont localisés. Le transport de charges d'un site à l'autre s'effectue en fait par effet tunnel : il y a un saut (hopping) entre états localisés. Entre ces états localisés, l'effet tunnel est accentué par la présence de vibrations du réseau : les phonons. La quantité de ces vibrations de réseau augmente avec la température. Le hopping, contrairement au transport par bandes, est donc favorisé par la présence de phonons. C'est le saut entre chaînes qui est en majorité responsable des faibles mobilités observées ; donc la mobilité est un point faible majeur de l'électronique organique [22].

Le tableau 1.2 : Résume la mobilité des charges pour quelques matériaux organiques et inorganiques [29].

<b>Matériaux organiques</b>	<b>Mobilité des trous</b>	<b>Mobilité des électrons</b>
	$\mu_h(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$\mu_e(\text{cm}^2/\text{Vs})$
Alq <sub>3</sub>	$1.86 \cdot 10^{-8}$	$1.86 \cdot 10^{-6}$
TPD	$6.1 \cdot 10^{-4}$	$6.1 \cdot 10^{-6}$
1-Naphdata	$1.18 \cdot 10^{-5}$	$1.18 \cdot 10^{-7}$
m-MTDATA	$4.79 \cdot 10^{-6}$	$4.79 \cdot 10^{-8}$
<b>Matériaux inorganiques</b>	<b>Mobilité des trous</b>	<b>Mobilité des électrons</b>
	$\mu_h(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$\mu_e(\text{cm}^2/\text{Vs})$
Si	$4.8 \cdot 10^2$	$1.35 \cdot 10^3$
GaAs	$4.5 \cdot 10^2$	$8.5 \cdot 10^3$
Ga	$1.9 \cdot 10^3$	$3.9 \cdot 10^3$

### 1.3.Luminescence des matériaux organiques

Les niveaux d'énergies d'une molécule organique ainsi que certains processus internes entre ces états sont représentés sur la figure 1.11. Les différents processus physico-chimiques simplifiés intervenant dans les molécules sont résumés dans le diagramme de Jablonski ci-dessous. Un exciton est soit singulet  $S_1$  (de spin total = 0) soit triplet  $T_1$  (de spin total = 1). Sur les nombreuses paires de charges électron-trou créées chacune aléatoirement de spin  $\pm 1/2$ , il se forme deux types d'excitons, les singulets et les triplets, en proportion  $\rho = 25\%$  et  $(1 - \rho) = 75\%$  respectivement. Lorsque la molécule se trouve à l'état excité  $S_1$ , des pertes d'énergie sous forme vibrationnelle se produisent. Des interactions entre l'état singulet et l'état triplet, nommées ISC (pour Inter System Crossing), ont lieu également dans certaines conditions (type de matériau, très faible différence d'énergie entre  $S_1$  et  $T_1$  pour un meilleur couplage, etc...). Après un certain temps relativement court  $< 10^{-6}$ s, le retour permis  $S_1 \rightarrow S_0$  sans changement de spin s'accompagne d'émission de lumière : c'est la fluorescence. Le retour  $T_1 \rightarrow S_0$  est une transition interdite dans un matériau fluorescent car elle nécessiterait un changement de spin. Cependant lorsqu'il existe comme dans le cas des organométalliques un couplage spin-orbite entre un métal lourd (platine, rubidium, iridium) [23], et ses ligands, c'est-à-dire que les interactions du champ magnétique créent par le noyau et le spin de ses électrons soient fortement corrélés cette transition devient permise et donne naissance à de la lumière : c'est la phosphorescence [23].

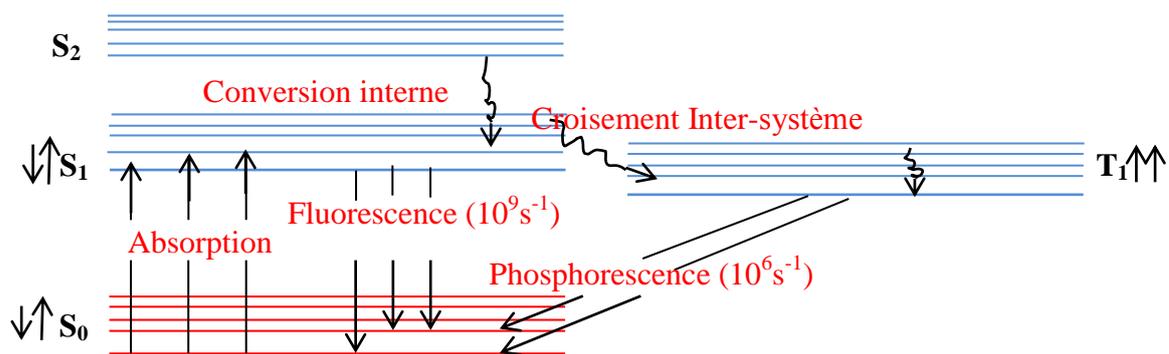


Figure. 1.11. Diagramme de Jablonski illustrant le principe des mécanismes de fluorescence et de phosphorescence [1]

### 1.3.1. Définition de l'électroluminescence

On appelle "électroluminescence" la conversion non thermique de l'électricité en lumière. L'électroluminescence organique est obtenue à partir de molécules et polymères contenant des atomes de carbone, azote et oxygène, par opposition à l'électroluminescence inorganique, basée sur des éléments comme l'arsenic, le gallium ou le phosphore [25].

La première fois que le phénomène d'électroluminescence a été découvert en 1936 dans le cas des matériaux inorganiques, lorsque « Destariau et al » [30-31], observe l'électroluminescent on applique un champ important (centaine de volt) à partir de la poudre de Zn phosphore prise en sandwich comme un isolant entre deux électrodes. En 1960 les LEDs (Light-Emitting Diode) devient commercialisée ; elle était conçue à base de GaAsP et émettait dans le rouge avec un très faible rendement de l'ordre de 0,1 lumen/Watt. Dès 1964, des affichages à base de LEDs étaient disponibles. Cependant, leur production était très limitée et le coût était très élevé. Dans les années 70, des LEDs vertes, orange et jaunes sont apparues sur le marché. Les matériaux généralement utilisées dans les LEDs inorganiques sont des éléments composés du tableaux périodiques III et V comme [30] : GaAs, GaP, AlGaAs, InGaP, GaAsP, GaAsInP et AlInGaP. À partir du milieu des années 80, avec l'usage du couple GaAs GaAlAs, les performances des LEDs ont permis de les utiliser en extérieur. L'arrivées des diodes à base de : SiC, ZnSe ou GaN pour que la couleur bleu soit disponible, mais avec une faible efficacité comparativement aux d'autres diodes [31].

#### 1.3.1.1. Définition des LEDs

Une diode électroluminescente, abrégé en DEL ou LED Light-Emitting Diode est un dispositif optoélectronique capable d'émettre de la lumière lorsqu'il est parcouru par un courant électrique.

#### 1.3.1.2. Principe de fonctionnement des LEDs

La structure de base de la LED est une jonction p-n, c'est-à-dire un empilement de deux couches semi-conductrices, la première de type p (trous majoritaires) et la seconde de type n (électrons majoritaires). Les porteurs majoritaires de chaque zone diffusent vers l'autre zone : les électrons de la zone « n » ont tendance à diffuser vers la zone « p », les trous suivent le chemin opposé. Ces mouvements spontanés perturbent la neutralité électrique du système ; ils sont à l'origine de l'apparition d'un champ de charge d'espace qui s'oppose à son tour à ces mouvements. Par conséquent le nombre de porteurs

minoritaires dans chaque zone reste extrêmement faible et la probabilité de recombinaison radiative est quasi nulle. En appliquant à la jonction une tension de polarisation directe, la barrière de potentiel s'abaisse. Par conséquent, le courant de diffusion des porteurs majoritaires de chaque côté de la barrière vers la zone opposée augmente. Cette augmentation du courant de diffusion déséquilibre le système et aboutit à une croissance de la population des porteurs minoritaires dans chaque zone, donc la probabilité de recombinaison radiative n'est plus négligeable et des photons sont produits par la jonction.

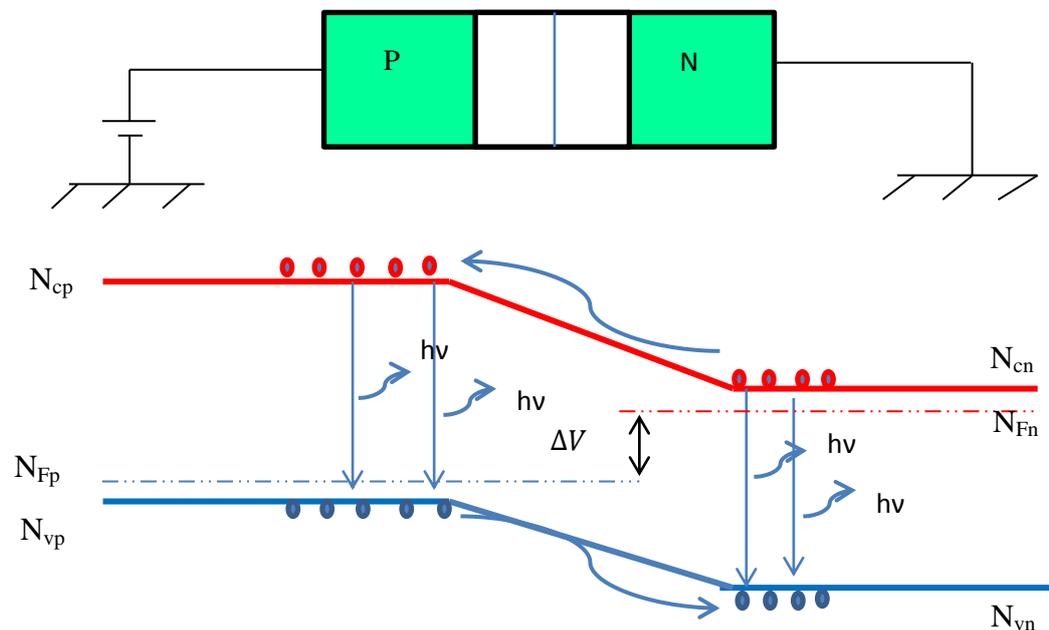


Figure 1.12 : Principe de fonctionnement d'une LED

### 1.3.1.3. Domaine d'application des LEDs

Parmi les différentes applications des LEDs on peut citer :

- Dans l'affichage numérique des premières montres digitales.
- Dans l'indicateur des magnétoscopes VHS.
- Dans les panneaux d'affichages des grandes villes.
- Dans les écrans plats ultrafins.
- Dans l'éclairage.

### Mesure de sécurité électrique des LEDs

Dans les luminaires d'éclairage, les LEDs sont commutées en série. L'un des avantages des LEDs est qu'elles fonctionnent à basse tension, d'environ 3 V. La commutation de 30 LEDs en série dans un seul luminaire, on obtient 90 V. Certains drivers de LED sont même capables de générer une tension de sortie supérieure à 200 V. Dans ce cas ils nécessitent une protection électrique supplémentaire.

Les normes internationales (CEI 61347) prescrivent qu'à partir de 24 V, des mesures supplémentaires sont nécessaires pour rendre le luminaire sûr au toucher. Pour les luminaires relevant de cette dernière à partir de 2017, un avertissement doit obligatoirement figurer sur les luminaires, indiquant la présence d'une tension dangereuse.

### Mesure de sécurité photobiologique des LEDs

La norme européenne EN 62471 en matière de sécurité photobiologique décrit un système de classification qui indique si une lampe ou un luminaire implique un risque pour les yeux et la peau. En effet, vu la luminance élevée de nombreuses lampes à LED de grande puissance, il ne faut pas exclure un risque de lésions oculaires. Il est donc important que la sécurité photobiologique soit correctement mesurée. La lumière à LED contient peu de lumière issue du spectre de l'ultraviolet ou de l'infrarouge et n'est donc pas dangereuse pour la peau. Néanmoins, elle contient un spectre bleu de forte intensité qui peut entraîner des lésions rétinienne irréversibles lorsqu'il est regardé (longtemps). Ce phénomène est appelé le « Blue Light Hazard » (BLH).

Pour les matériaux organiques la première fois que l'électroluminescent a été découvert en 1963 à base d'anthracène, émettant de la lumière sous très forte tension (100V). Cependant la réalisation d'une OLED pratique basée sur les matériaux organiques à base de petites molécules présente en 1987 par C.W.Tang et ses co-équipiers, la structure était composée d'une fine jonction utilisant le tri (8-hydroxyquinoline) d'aluminium (Alq3) comme ETL, et le N,N'-diphényl-N, N'-bis (3-méthylphényl) 1,1'-biphényl-4,4'-diamine (TPD) comme HTL [32-34].

L'avantage le plus important d'utiliser les matériaux organiques est : le coût de fabrication qui était très faible comparativement à celle des LEDs à base de matériaux inorganiques, l'épaisseur du film est très faible de l'ordre de 100 nm, conduit à un temps de réponse très grand, une faible tension de fonctionnement de l'ordre de 10V, et l'avantage le plus

important est la tunabilité des couleurs émises par modification de la structure tels que le bleu et le blanc qui sont rarement obtenus par les LEDs à base de matériaux inorganiques.

### 1.3.2. Les diodes électroluminescentes organiques

La structure d'une diode électroluminescente organique OLED est constituée d'un semi-conducteur organique luminescent d'environ 100 nm d'épaisseur, pris en sandwich entre deux électrodes. L'anode généralement formée de l'ITO oxyde d'indium et d'étain (ITO pour Indium Tin Oxide) présente l'avantage d'être transparent pour laisser passer la lumière émise, suffisamment conducteur et possède un travail de sortie élevé permettant l'injection des trous dans le niveau HOMO (assimilé à la bande de valence d'un semi-conducteur inorganique) de la couche organique. La cathode joue le rôle d'un réflecteur de lumière possède un faible travail de sortie généralement constituées de : Ca, Al, Mg: Ag ... autorisant l'injection des électrons dans le niveau LUMO (assimilé à la bande de conduction) du matériau organique. En appliquons un champ électrique, les trous sont injectés de l'anode et les électrons sont injectés de la cathode ; dans le matériau électroluminescent. Ces charges injectées (appelées polarons  $p^+$  et  $p^-$ ) migrent au sein du matériau organique jusqu'à la couche émissive (le matériau organique peut être formé d'une ou de plusieurs couches organiques), et se recombinent pour former un exciton qui émet un photon lors de son relaxation ; et donne naissance au phénomène d'électroluminescence [35]. La figure 1.13. Nous montre le schéma d'une diode électroluminescente organique typique.

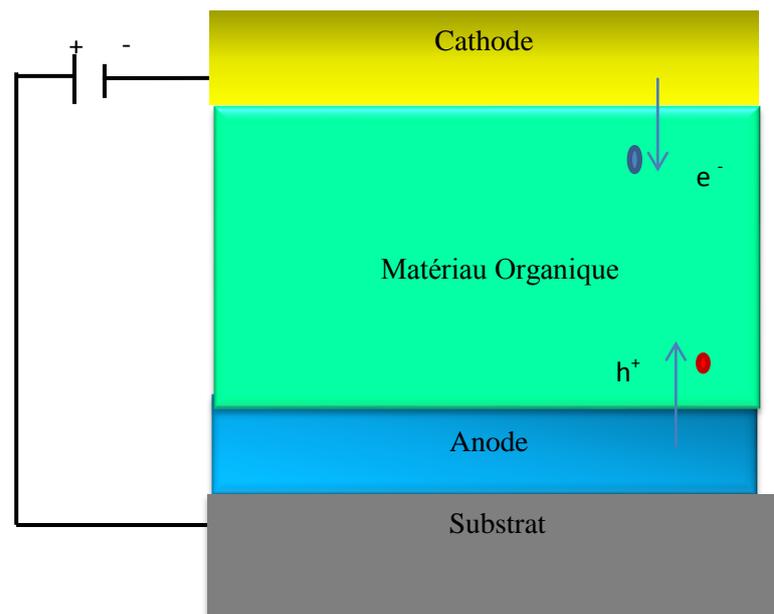


Figure 1.13 : Schéma d'une diode électroluminescente organique

Le champ d'application des OLEDs se partage en deux grandes applications majeures : la visualisation et l'éclairage [19].

- La visualisation

Les champs d'application de la visualisation sont multiples par exemple : les écrans, les dispositifs de rétroprojection et les afficheurs en tous genres, téléphones portables, tablette, caméra numérique et les téléviseurs...

Les principales technologies pour les applications de type "écrans plats" sont les dispositifs à cristaux liquides LCD (Liquid Cristal Display) extrêmement développés et actuellement leaders du marché. Les propriétés des écrans organiques sont à même de pallier les faiblesses actuelles des écrans à cristaux liquides. L'intérêt suscité par les OLEDs dans le domaine de l'affichage s'explique par les nombreux avantages présentés par cette technologie :

- Les écrans OLEDs permettent de bénéficier d'un meilleur angle de vue ( $\sim 160^\circ$ ) et de couleurs plus vives et plus variées que les écrans LCD.

- Une émission possible dans tout le domaine du visible (380nm-780nm), par modification de la structure chimique du matériau.

- Un accès possible aux écrans souples.

- Des coûts de production réduits.

- Une faible tension de fonctionnement ( $< 5V$ ).

- Ils disposent d'un temps de réponse plus rapide que les cristaux liquides, ce qui permet d'améliorer le débit et la qualité de lecture des vidéos [23].

La figure 1.14. Montre des écrans souples à OLED de 18 pouces produite par Sumsung et Smart phone pliable.



Figure 1.14 : (a) Ecrans souples à Oled de 18 pouces produit par Sumsung peut être enroulé en un cylindre de 3 cm de rayon, (b) Smart phone pliable [24].

D'autres applications sont aussi très prisées par exemple la Strat-up Française Micro Oled se focalise sur les micro-écrans OLEDs pour des applications proches de l'œil, les implanter comme: viseurs de caméras, viseur de microscope en chirurgies, viseur d'appareil photographique ou dans les lunettes vidéo connectées comme montrés sur la figure (1.15).

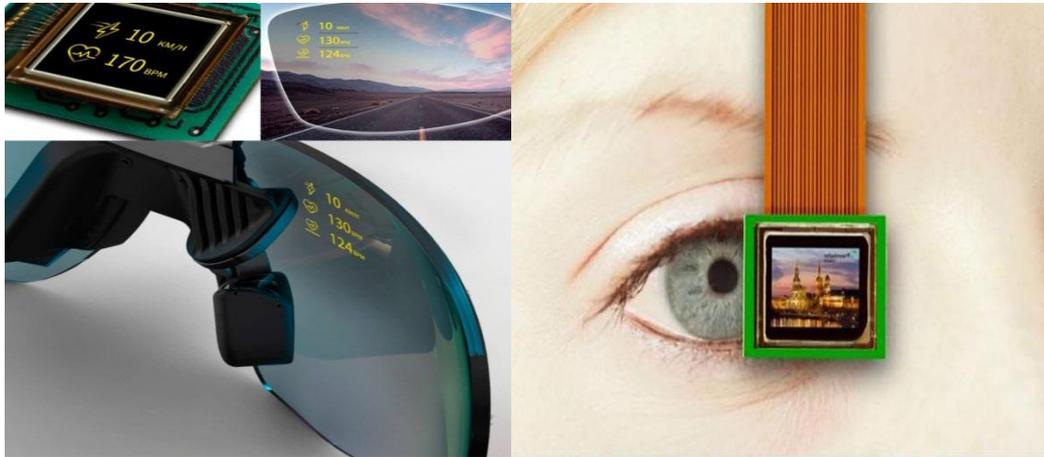


Figure 1.15 : Micro-écrans développés par Micro Oled pour des viseurs d'appareils (à droite) ou des lunettes (à gauche) [36]

- L'éclairage

L'utilisation des OLEDs dans l'éclairage s'est beaucoup développée. La lumière était émise par des points dans le cas des diodes électroluminescentes (LED), soit par des tubes ou soit par des ampoules. À présent la lumière peut être émise par des surfaces. De même que pour l'application aux écrans, les sources plates de lumière OLED peuvent être aussi flexibles (Figure 1.16) et conduit à des utilisations appréciées par les designers.



Figure 1.16 : Source OLED plate et souple pour l'éclairage flexible [37]

Ces sources ne sont pas éblouissantes et peuvent prendre toutes les formes possibles. La figure 1.17 montre le design de quelque panneau comporte les OLEDs blanches.

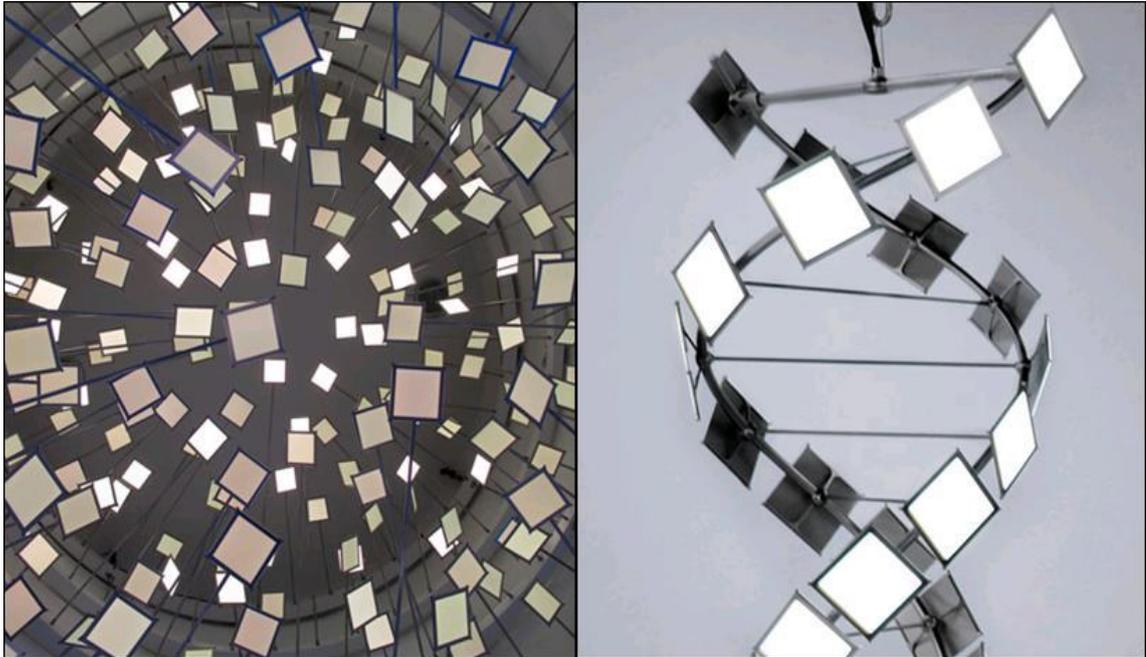


Figure 1.17 : Deux designs de OLEDs blanches de projet Philips [19]

#### 1.4. Les familles des matériaux électroluminescents organiques

Il existe deux grandes familles de matériaux électroluminescents organiques : les polymères et les petites molécules. Bien que la structure chimique de ces deux types de molécules soit sensiblement différente. Dans les deux cas, les matériaux organiques ont un avantage majeur : ils offrent, la possibilité de contrôler à volonté leurs propriétés optoélectroniques par la modification de leurs structures chimiques. Par exemple, l'ajout de groupes latéraux sur les atomes de carbone du monomère permet de modifier la distribution électronique du polymère, et donc ses propriétés (largeur de bande interdite, affinité électronique, longueur d'onde de luminescence, etc.) [14].

##### 1.4.1. Les polymères

Un polymère est une macromolécule, obtenue par la répétition d'une unité constitutive appelée monomère. Elle est le plus souvent synthétisée en reliant des molécules de monomères par des liaisons covalentes. Les polymères conventionnels sont dits saturés : par exemple dans le polyéthylène  $(-CH_2-CH_2-)_n$  ; les atomes de carbone sont hybridés et ne forment alors que des liaisons  $\sigma$  avec leurs voisins. Les transitions ne peuvent se produire

qu'entre le niveau liant  $\sigma$  et le niveau anti-liant  $\sigma^*$ . L'énergie entre ces niveaux est de l'ordre de 5 eV. Les polymères saturés sont donc des isolants [25].

Parmi les polymères conjugués utilisés dans le domaine des diodes électroluminescent ; On cite le (poly [phénylène-vinylène]) PPV et ses dérivés, ou le poly(p-phénylène) PPP, le PTh (poly [tiophène]), le PVK (poly [vinyl-carbazole]).

Ces polymères ne peuvent être évaporés car leurs fabrications nécessite généralement un dépôt par voie humide et la méthode de dépôt à la tournette est souvent utilisée, ne permet pas un contrôle fin (de l'ordre du nanomètre) de l'épaisseur des couches, donc les PLEDs réalisés sont le plus souvent de type monocouche [25].

#### 1.4.2. Les petites molécules

Les petites molécules sont complémentaires des polymères, ces molécules sont caractérisés par une faible masse molaire. Elles sont utilisées conjointement au polymère dans des composants diodes électroluminescentes organiques. Elles se déposent par évaporation thermique sous vide. Cette méthode, bien que plus lourde à mettre en œuvre qu'un simple dépôt à la tournette, permet dans des conditions optimales de contrôler l'épaisseur des couches avec une précision de l'ordre du nanomètre. De plus, les structures multicouches sont faciles à réaliser par cette méthode, ce qui permet une optimisation des composants. La première diode électroluminescente organique à faible tension de fonctionnement (10 V) a été fabriquée par C.W.Tang et VanSlyke [39] qui ont utilisé le tri (8-hydroxyquinoline) d'aluminium (ou  $Alq_3$ ) comme matériau émetteur et transporteur d'électrons, et une couche de N,N'-diphényl-N, N'- bis (3-méthylphényl) 1,1'- biphenyl-4,4'-diamine (ou TPD) comme matériau transporteur de trous.

Les petites molécules sont généralement formées de complexes du type  $Mq_3$  ; où M est un ion métallique de la colonne IIIA : l'indium, le magnésium, l'aluminium, le gallium et « q » le ligand 8-tris-hydroxyquinoline [8].

Les petites molécules sont les plus utilisées dans la fabrication industrielle des OLEDs : la maîtrise des techniques d'évaporation sous vide et la possibilité de fabriquer des structures multicouches (notamment les structures PIN) sont à la base des différentes applications actuelles (écrans OLED, sources d'éclairage, afficheurs pour application dans l'automobile) [14].

### 1.5. Molécules utilisées pour les OLEDs

Les semi-conducteurs organiques utilisés dans les OLEDs se répartissent en plusieurs catégories selon leur fonction. Ainsi, les OLEDs à hétérojonctions sont constituées de diverses couches appelées [39] :

- Couche d'injection de trous (Hole Injection Layer, HIL)
- Couche de transport de trous (Hole Transport Layer, HTL)
- Couche de transport d'électrons (Electrons Transport Layer, ETL)
- Couche émissive (Emitting Layer, EML)
- Couche de blocage des trous (Hole Blocking Layer, HBL)
- Couche de blocage des électrons (Electron Blocking Layer, EBL)

Les HILs facilitent l'injection des trous de l'anode vers les HTLs. Ces matériaux sont caractérisés par un niveau HOMO proche du travail de sortie de l'anode et par une mobilité élevée des trous. Sur ces HILs, il est nécessaire de déposer des HTL pour améliorer le transport des trous à travers la structure OLED. Ces matériaux possèdent des niveaux HOMO qui se situe entre ceux des HILs et ceux des EMLs. Parallèlement, les ETLs sont utilisés pour transporter les électrons.

#### 1.5.1. Matériaux de transport d'électrons (ETL)

Il est nécessaire d'introduire des matériaux pour transporter les électrons provenant de la cathode jusqu'à la zone de recombinaison. Les matériaux organiques ayant la capacité de conduire des électrons, sont nommés accepteurs ou transporteurs d'électrons. Un bon matériau transporteur d'électrons se caractérise par une importante mobilité des électrons et un LUMO proche du travail de sortie de la cathode.

Le matériau transporteur d'électrons le plus utilisé dans les OLEDs est le Tri (8-hydroxyquinoline) d'aluminium ( $\text{Alq}_3$ ). Ce matériau possède plusieurs avantages tels que sa stabilité thermique, la facilité de synthèse et une forme moléculaire qui évite la formation d'exciplex (par exemple avec le NPB à l'interface), et une fluorescence verte efficace [35].

Les principales molécules émettant dans le vert le rouge et le bleu et servant au transport des électrons (ETL Electron Transport Layer) sont [29] :

- $\text{Alq}_3$  : Tris(8-hydroxyquinoline) aluminium
- DCM : 4-(Dicyanomethylene)-1-methyl-6(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran.

- BCZVBI: 4,4'-(Bis(9-ethyl-3 carbazovinylene)-1,1'-biphenyl.
- DPVPI : 4,4-Bis(2,2-diphenyl-ethen-1-yl)-biphenyl.

### 1.5.2. Matériaux de transport et d'injection des trous (HTL, HIL)

Les matériaux organiques conduisant les trous sont dits donneurs d'électrons ou transporteur de trous. Un bon transporteur de trous est caractérisé par un HOMO autour de 5.4eV. Une couche d'injection des trous (HIL) optimise les niveaux HOMO et réduit la barrière d'énergie à l'interface avec l'ITO (source de charge positive). Elle est donc bénéfique pour l'injection de charges et pour le rendement de la diode. On peut citer les couches de phtalocyanine de cuivre (CuPc), 4,4',4'' – Tris {N-(1-naphthyl)-N-phenylamino}-triphenylamine (1-Naphdata) et, 4,4',4'' – Tris {N-(3-methylphenyl)-N-phenylamino}-triphenylamine (m-MTDATA), le tetra(fluoro)-tetra(cyano)quinodimethane (F4-TCNQ), ont été utilisés comme des matériaux efficaces pour l'injection des trous. Les matériaux les plus connus pour le transport de trous sont le TPD : N,N'-diphenyl-N,N'-(3-methylphenyl)-N,N'-biphenyl-benzidine, NBP (N-N'-Di (naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine), et le PVK (Polyvinyle carbazole). N, N' – di (naphthalen-1-yl)- N, N' - diphenylbenzidine  $\alpha$ -NPD [40].

Parmi les polymères les plus utilisés pour l'injection des trous est le PEDOT : PSS (Polyéthylène dioxythiophène dopé par le polystyrène sulfonate). Le PEDOT: PSS permet aussi de lisser la surface de l'ITO [25], réduisant la tension de fonctionnement et prolongeant la durée de vie de la diode. Une disposition adéquate de ces différentes molécules permet le confinement des électrons et des trous au niveau de la zone de recombinaison grâce à des barrières d'énergie, ce qui améliore la valeur du taux de recombinaison.

- TPD : N,N'-diphenyl-N,N'-(3-methylphenyl)-N,N'-biphenyl-benzidine.
- 1-Naphdata : 4,4',4'' – Tris (N-(1-naphthyl)-N-phenylamino)-triphenylamine.
- $\alpha$ -NPD : N, N' - di(naphthalen-1-yl)- N,N' – diphenylbenzidine.
- MTDATA : 4,4',4'' – Tris (N-(3-methylphenyl)-N-phenylamino)-triphenylamine.
- PEDOT : PSS : poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate).

### 1.6. Circuit électrique équivalent d'une OLED

Le circuit électrique le plus simple d'une OLED monocouche sous une impulsion électrique est donné par [41-43]:

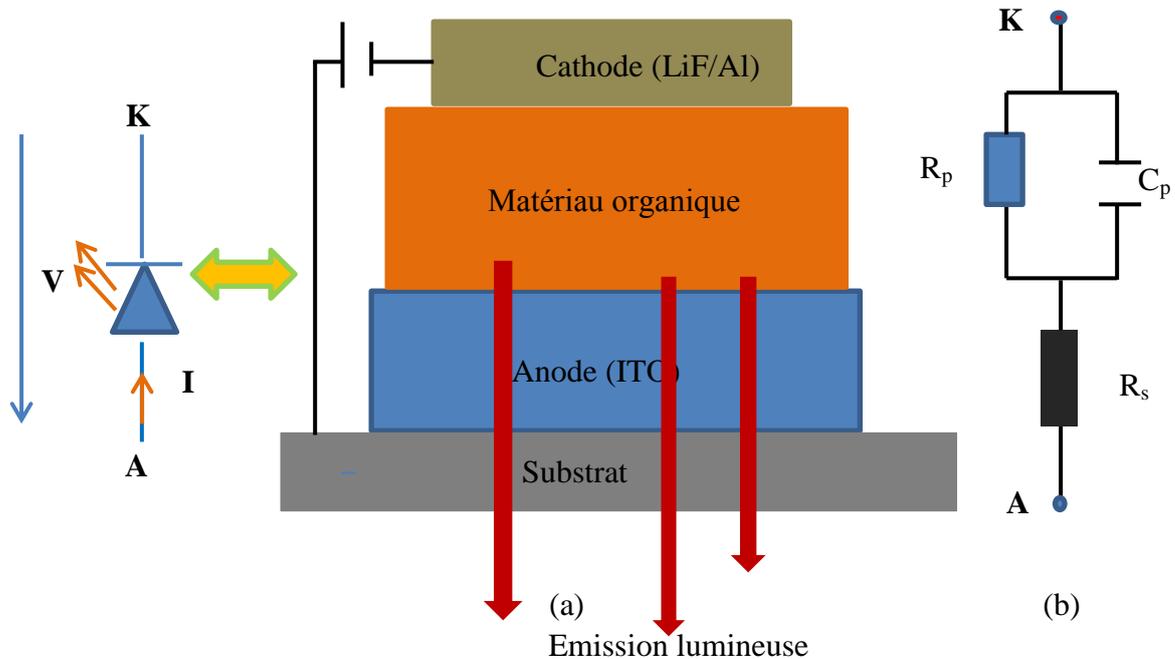


Figure 1.18. (a). Structure d'une OLED monocouche (b) Circuit électrique équivalent d'une OLED

Le circuit équivalent d'une OLED monocouche comprend généralement trois éléments :

1. Une résistance série  $R_s$  représente la résistance à l'interface entre l'anode et la couche organique.
2. Une résistance parallèle  $R_p$  représente la résistance du volume de la couche organique.
3. Une capacitance  $C_p$  représente la capacitance du volume de la couche organique.

L'impédance totale du circuit équivalent est donnée par la relation [7]:

$$Z = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + j\omega C_p} \quad (1.1)$$

$$Z = \left( R_s + \frac{R_p}{1 + (\omega\tau)^2} \right) - j \left( \frac{\omega\tau R_p}{1 + (\omega\tau)^2} \right) = Z' - jZ'' \quad (1.2)$$

$$Z' = R_s + \frac{R_p}{1+(w\tau)^2} \quad (1.3)$$

$$Z'' = \frac{w\tau R_p}{1+(w\tau)^2} \quad (1.4)$$

La capacité parallèle  $C_p$  prend en compte la capacité de la jonction  $C_j$  et la capacité  $C_g$  géométrique du condensateur plan formé par les électrodes et les couches organiques, elle peut être donnée par la relation :

$$C_g = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \quad (1.5)$$

Où :

$A$  et  $d$ , représentent la surface de la couche active de l'OLED et l'épaisseur des couches organiques respectivement.

$\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_r$  sont la permittivité du vide et la constante diélectrique du matériau organique respectivement.

$\tau$  est la constante de temps qui correspond à la vitesse de charge de la capacité. Elle s'exprime comme :

$$\tau = R_p C_p \quad (1.6)$$

Le temps de réponse de circuit OLED sous une impulsion peut être donné par [41-43] :

$$t \approx 3 \tau . \quad (1.7)$$

Il apparait que le temps de réponse de l'OLED est accessible par la géométrie de l'OLED et de sa structure. En particulier, il est proportionnel à la surface active de l'OLED.

Par conséquent pour réduire le temps de réponse de l'OLED, il est impératif de réduire la dimension de la surface active du composant.

Également un autre moyen de réduire le temps de réponse de l'OLED serait de minimiser les résistances de série  $R_s$  et parallèle  $R_p$ .

Pour les OLEDs multicouches, chaque couche organique peut être représentée par une résistance  $R_p$  et une capacitance  $C_p$  branchée en parallèle.

### 1.7. Conclusion

Le premier chapitre a été consacré à la description des polymères  $\pi$  conjugués : Les niveaux d'énergies, les porteurs de charges et le dopage. Par la suite on a fait un état d'art sur la photoluminescence des matériaux organiques et le principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques, et leurs domaines d'applications, également une représentation des familles des polymères électroluminescents été faites, ainsi que le circuit équivalent d'une OLED monocouche a été représenté.

## CHAPITRE II

### MECANISME INTERNE ET MODES DE CONDUCTION DANS LES OLEDs

#### 2.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons aborder en première partie les mécanismes internes pour le fonctionnement des OLEDs, par la suite nous allons décrire les modes de conduction ; ensuite on entame, le formalisme basé sur les équations dérive/diffusion et l'équation de Poisson ; qui sont indispensables pour la modélisation des propriétés électriques des diodes électroluminescentes organiques OLEDs.

#### 2. 2. Mécanismes internes dans les OLEDs

Une OLED est constituée d'un empilement de couches organiques en sandwich entre deux électrodes différentes, dont l'une est transparente pour laisser passer la lumière. L'électrode transparente la plus couramment utilisée est un alliage d'oxyde d'indium et d'étain (ITO – Indium Tin Oxyde), côté anode est commercialisé sous forme d'une couche mince de l'ordre de 150 nm d'épaisseur sur substrat de verre ou de polymère, celui-ci présente une bonne résistivité. La cathode est généralement un métal à faible travail de sortie comme l'aluminium(Al), calcium(Ca), l'argent(Ag), lif-aluminum (LiF/Al), Ca/Al, Mg/Ag, Ba/Al [7]. Le milieu organique peut être constitué d'une couche ou de plusieurs couches de matériaux organiques déposés sur l'électrode d'ITO, soit par sublimation dans le cas des petites molécules, soit par solution (le jet d'encre ou sérigraphie) dans le cas des polymères. Chacune des couches organiques jouera un rôle particulier dans le fonctionnement de l'OLED ; étant donné qu'une seule couche ne pourra pas assurer efficacement toutes les fonctions impliquées dans le processus de génération de lumière. Dans le concept de multicouche, on parlera par exemple de couche d'injection de trous (HIL), de couches transport de trous (HTL) et d'électrons (ETL), de couche d'émission (EML) et de couches de blocage des trous (HBL) ou d'électrons (EBL). Le principe de fonctionnement des OLEDs monocouche est décrit en quatre étapes successives représentées sur la figure 2.1.

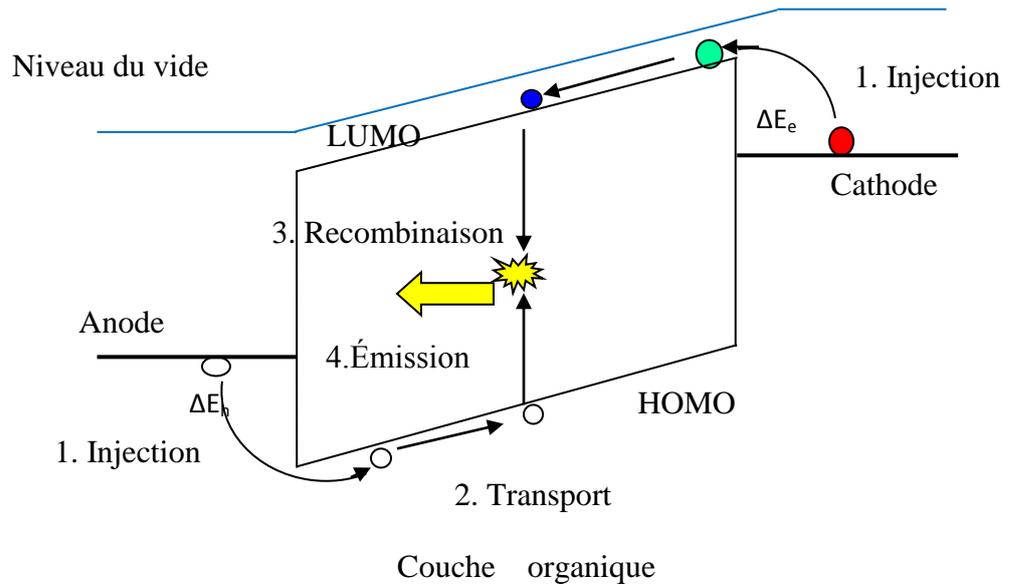


Figure 2.1 : Schéma du principe de fonctionnement d'une OLED monocouche

1. Les porteurs de charges, électrons et trous, sont respectivement injectés dans les bandes LUMO et HOMO du matériau organique.
2. Ces porteurs sont transportés dans le matériau organique sous l'effet d'un champ électrique imposé.
3. Formation de l'exciton (paire électron-trous).
4. La recombinaison et émission de la lumière de l'état excitée par électroluminescence.

Le paragraphe suivant détaille l'état de l'art sur la compression des mécanismes de transfert de charges ainsi que la luminescence [1,7, 41-43].

### 2.2.1. L'injection

La première étape d'électroluminescence est l'injection équilibrée des deux types des porteurs de charges, ce que nous appellerons balance des charges dans le matériau organique depuis les électrodes. Cette étape est une des plus importantes conditions pour espérer obtenir des meilleurs rendements possibles. Pour injecter efficacement les porteurs de charges, il faut minimiser la barrière énergétique aux interfaces électrode/couche organique. En particulier, le travail de sortie de l'anode et de la cathode doivent respectivement être proches des niveaux HOMO et LUMO du matériau organique de la couche émissive.

Cependant, pour que des charges puissent être injectées, il va falloir imposer une tension suffisante. En effet, lorsqu'il n'y a pas de contact entre les bornes d'une diode, les différents éléments qui la constitue sont comme indépendants les uns des autres et possèdent alors leurs propres niveaux de Fermi, qui est le niveau de plus haute énergie occupée par les électrons à 0 K (Figure 2.2.a). Lorsque le contact est établi, les deux métaux ont des niveaux de Fermi différents. Il existe un potentielle de diffusion dû à la différence de travail de sortie des deux métaux ; entrainant la migration des électrons du métal (2) vers le métal(1).

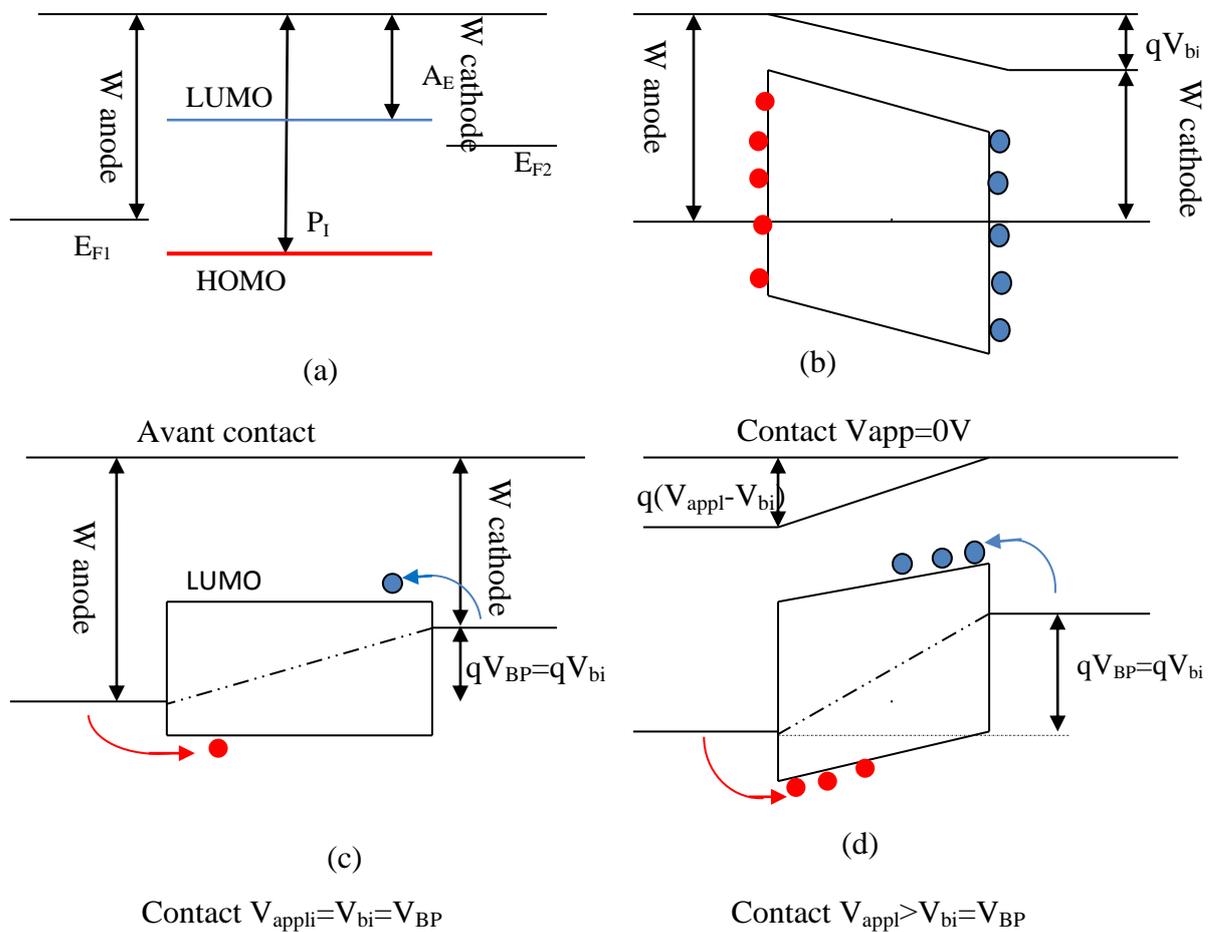


Figure 2.2 : Évolution de l'inclinaison des bandes en fonction de la tension continue appliquée

Par ce mouvement de diffusion des électrons, la région de surface du premier métal se charge négativement et du second se charge positivement ; il se crée un champ électrique de contact dans la couche organique qui s'oppose à la diffusion des électrons. La migration

des électrons se produit jusqu'à ce que le potentiel de diffusion soit contre balancé par le potentiel dérivant du champ électrique de contact ( $V_{bi}$ ) (figure 2.2.b) [25].

$$V_{bi} = \frac{(W_{anode} - W_{cathode})}{q} \quad (2.1)$$

Une tension appliquée sur la structure permet de repositionner les bandes horizontalement (Figure 2.2.c), c'est à dire de compenser le potentiel de contact  $V_{bi}$ . Cette tension appliquée dite "tension de bandes plates" ( $V_{BP} = V_{bi}$ ). Il faut appliquer une tension supérieure à ce seuil,  $V_{BP}$  pour favoriser le transfert des charges ainsi que le passage des électrons dans la LUMO et le passage des trous dans la HOMO (Figure 2.2.d) [14].

L'injection de charges dépend de la hauteur de la barrière à franchir entre électrode/semi-conducteur organique.

### 2.2.1.1. Charges aux interfaces

Le choix des interfaces est très importants pour les performances des dispositifs car ils déterminent les courants majoritaires et minoritaires et donc le taux de recombinaisons dans les structures OLEDs.

Nous allons rappeler les caractéristiques du model Mott-Schottky (M-S) valide pour l'interface métal /S.C. inorganique et qui est le premier model utilisé pour étudier le contact métal/S.C. organique.

- Le contact métal / semi-conducteur : Contact rectifiant (bloquant de  $M \rightarrow I$ )

Le contact rectifiant correspond à la condition  $W_M > W_{sc}$  pour un S.C. type n (figure 2.3).

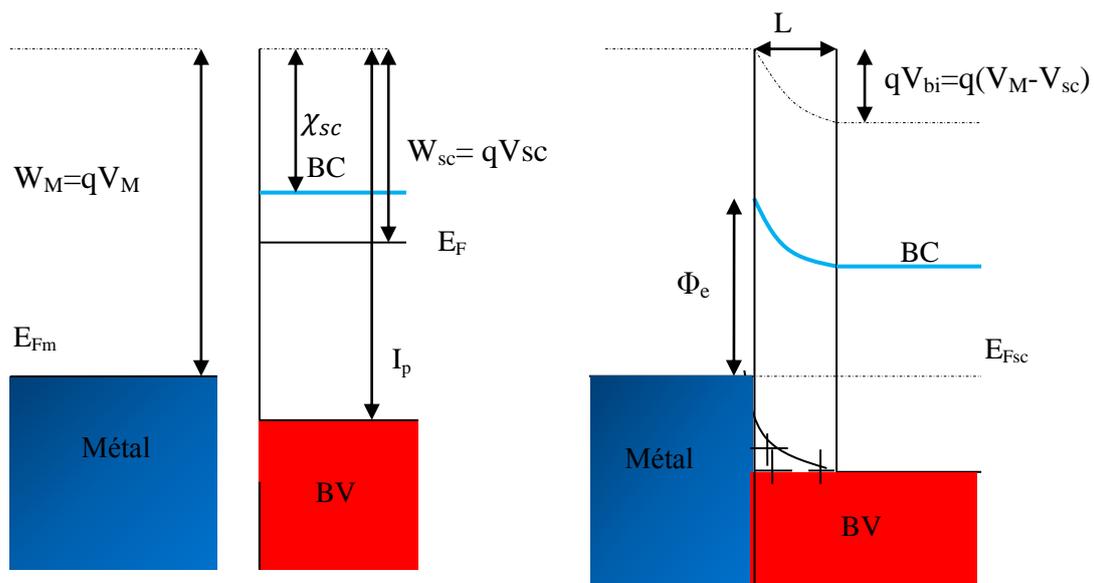


Figure 2.3 : Contact métal/semi-conducteur avec  $W_M > W_{sc}$  ( $V$  appliqué  $< 0V$ )

Dans cette condition, à la mise en contact, des électrons se déversent du semi-conducteur dans le métal, et côté du semi-conducteur, il apparaît une charge d'espace positive sur une largeur 'appelée zone de déplétion'. Il en résulte un potentielle de diffusion ( $V_{bi}$ ) dans la zone de diffusion.

- Le contact métal / semi-conducteur : Contact ohmique

Le contact ohmique correspond à la condition  $W_M < W_{sc}$  (figure 2.4) ; dans ce cas il apparaît une charge d'espace négative côté SC qui s'étend sur la zone d'accumulation. Il en résulte une courbure de bande avec abaissement de la barrière  $M_{sc}$  qui devient  $= W_M - \chi_{sc}$ , c'est la barrière de potentiel à franchir pour les électrons afin d'injecter les charges qui sera diminuées, le contact est dit ohmique[44-45].

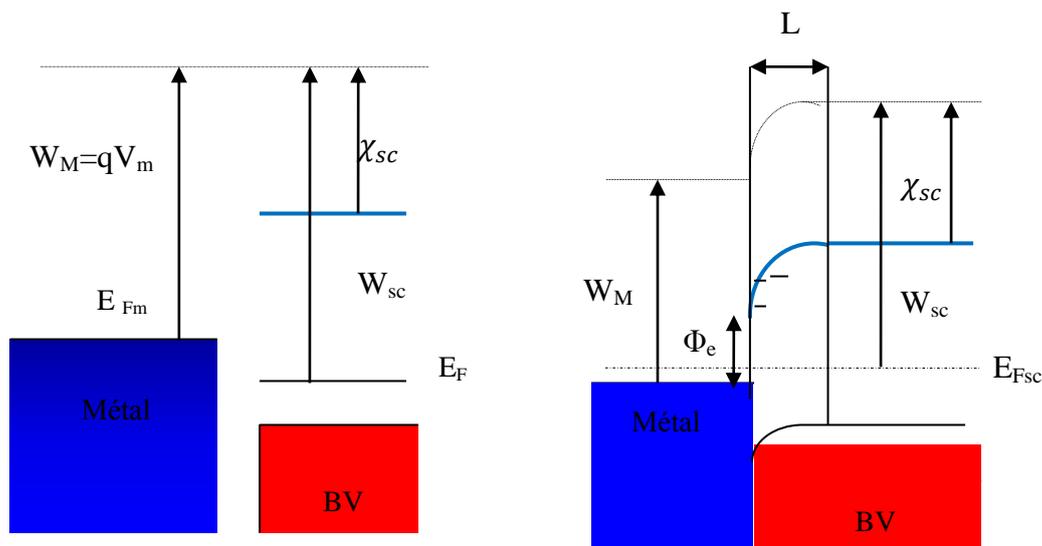


Figure 2.4 : Contact métal/semi-conducteur avec  $W_M < W_{sc}$

(V appliqué = 0V)

### 2.2.1.2. Les différentes formes de courants produites par les électrodes: courants d'émission

Typiquement, ces courants apparaissent lorsque le contact électrodes/ matériau organique est rectifiant. Trois types de courants peuvent alors apparaître selon la valeur du champ électrique appliqué  $E_a$ .

- Emission thermoïonique

Principalement ce mécanisme est dû à l'agitation thermique ; la probabilité pour qu'un porteur de charge à franchir la barrière de potentielle augmente avec la température. Le courant d'émission thermoïonique  $J_{th}$  est tels que [25]:

$$J_{th} = A^* \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (2.2)$$

$$A^* = 4 \cdot \pi q m^* \frac{k^2}{h^3} \quad (2.3)$$

Avec T la température,  $\Delta E$  la hauteur de barrière à franchir, k la constante de Boltzmann,  $A^*$  la constante de Richardson, h la constante de Planck, q la charge élémentaire et  $m^*$  la masse effective du porteur de charge. Dans le cas des matériaux organiques  $m^*$  sera supposée égale à la masse de l'électron au repos [25].

- Emission par effet de champ (effet Schottky)

Cet effet améliore l'injection du courant grâce à une modification de la barrière. Lorsque l'électron quitte le métal, il y laisse son image chargée positivement est attiré par celle-ci avec une force de rappel, ou force image. Comme l'électron poursuit son chemin, il voit alors une diminution de la barrière à franchir d'une quantité  $\Delta W$  dépendant du champ appliqué (figure 2.5) [25].

$$\Delta W = \left(\frac{q \cdot E}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}\right)^{1/2} \quad (2.4)$$

Le champ électrique  $E = \frac{V}{d}$ , d est l'épaisseur du matériau, q est la charge élémentaire,  $\epsilon_0$  est la constant diélectrique du vide,  $\epsilon_r$  est la permittivité relative du matériau.

Ce mécanisme d'injection est appelé émission par effet Schottky ou émission par effet de champ. Le courant résultant est donné par [25] :

$$J_{sch} = A^* \cdot T^2 \exp\left(\frac{-\Delta E - \Delta W}{kT}\right) \quad (2.5)$$

- Emission par effet tunnel

Plus que le champ électrique appliqué devient important, plus la barrière énergétique vue par les électrons est étroite. Les charges peuvent êtres injectées directement depuis le niveau de Fermi du métal vers la bande de conduction du semi-

conducteur. Le courant ainsi générée est décrit par l'équation de Fowler-Nordheim et résulte d'un effet tunnel [1,25] :

$$J_{FN} = \left( \frac{q^3 F^2}{8\pi \cdot h \Delta E} \exp\left(-\frac{8\pi \Delta E^{1/2} \sqrt{2m^*}}{3qh \cdot E}\right) \right) \quad (2.6)$$

Etant donné le champ électrique important, la largeur de barrière à franchir  $L$  est tels que :

$$L = \frac{\Delta E}{q \cdot E} \quad (2.7)$$

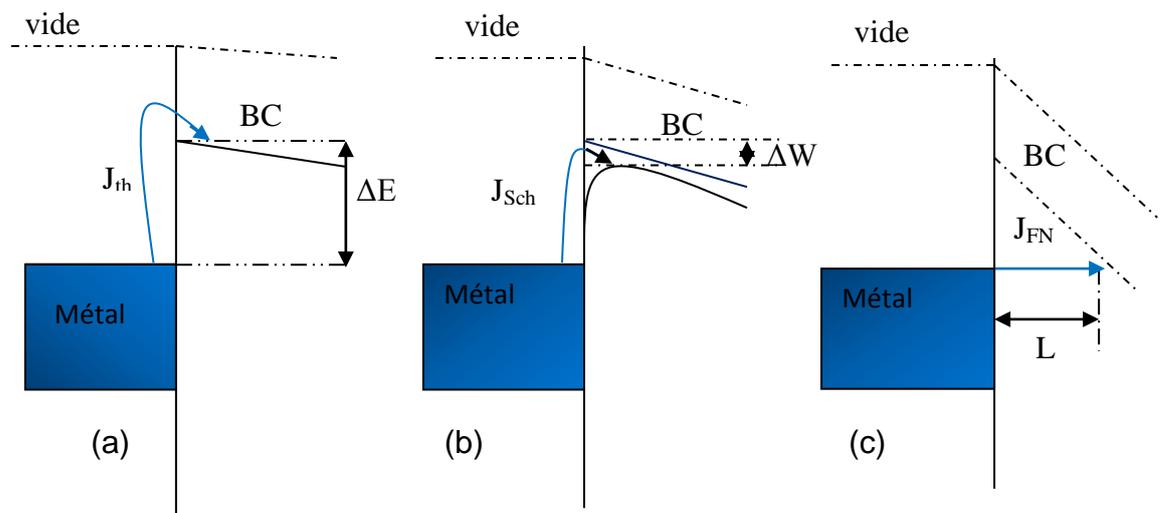


Figure 2.5 : Différents mécanismes d'injection possibles : (a) émission thermo-ionique, (b) émission par effet Schottky, (c) émission par effet tunnel.

Donc le courant d'injection dans une OLED est la somme des trois courants décrits : courant dû à l'émission thermo-ionique ; courant dû à l'effet Schottky et le courant dû à l'émission par effet tunnel.

### 2.2.2. Transport des charges

Après le franchissement de la barrière de potentiel constituée par l'interface électrode / matériau organique, les charges (électrons- trous) vont se déplacer sous l'action d'un champ électrique.

Le transport de charges dans les matériaux organiques dépend de la mobilité et de la densité des porteurs injectés dans le matériau organique, donc le transport des porteurs est

une propriété intrinsèque du matériau utilisé ; par contre l'injection des porteurs dépend de l'interface métal/organique.

#### 2.2.2.1. Limitation de la mobilité

Dans les semi-conducteurs en général, le transport de charges est décrit par leur mobilité  $\mu$ , qui est la vitesse moyenne d'une charge par unité de champ électrique. Elle s'exprime le plus souvent en  $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Comme déjà indiquée avant la mobilité est limitée par les sauts « hopping » entre état électronique localisé sur les molécules ou sur les chaînes intermoléculaires dans le cas du polymère, les mobilités reportées sont plus faibles avec des valeurs inférieures à  $10^{-5}\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Le transport dans les matériaux organiques est donc lent. C'est une des raisons pour lesquelles l'épaisseur des couches utilisées est faible (environ 100 nm). Ainsi, les temps de transfert caractéristiques au travers des structures restent acceptables [1].

#### 2.2.2.2. Limitation de la densité des porteurs pour une barrière de potentiel supérieure à 0.3eV

Si la barrière d'injection est inférieure à 0.3eV, le contact est dit ohmique, dans ce cas l'injection ne dépend que du volume du matériau, celle-ci détermine le mode de conduction dans une couche organique, plusieurs situations peuvent être présentes [7, 46]:

1. Courant limité par la loi d'Ohm.
2. Courant limité par la charge d'espace (La loi SCLC).
3. Courant limité par les pièges (La loi TCLC).

Pour des contacts non ohmiques, le courant est dit « contact limité », sont les conditions d'injections aux électrodes qui imposent la nature du courant, on retrouve les cas d'émissions décrites avant [7, 44]:

1. Emission thermoïonique.
2. Emission par effet de champ.
3. Emission par effet tunnel.

##### 2.2.2.2.1. Courant limité par la loi d'ohm

Lors du contact entre le métal/semi-conducteur, à l'équilibre thermodynamique et si le champ électrique appliqué reste faible, la concentration des porteurs de charges n'est pas

modifiée; la conduction est assurées uniquement par les concentrations internes de l'équilibre thermodynamique ( $n_0$  et  $p_0$ ); densité de courant à travers le semi-conducteur organique cas des électrons est donnée par [44]:

$$\vec{J}_n = \sigma \cdot \vec{E}_a \quad (2.8)$$

$$\vec{J}_n = q\mu_e n_0 \cdot \vec{E}_a \quad (2.9)$$

L'intégration de l'équation de Poisson  $\Delta V = 0$ , donne avec les conditions  $V(0)=0V$  et  $V(d)=V_a$  :

$$-\frac{dV}{dx} = E(x) = \text{constante.}$$

$$E_a = -\frac{V_a}{d} \quad (2.10)$$

où :

$\sigma$  est la conductivité.

$V(x) = \frac{x}{d} \cdot V_a$  ; c'est le régime ohmique.

#### 2.2.2.2.2. Courant limité par la charge d'espace (Space Charge Limited Current SCLC)

Nous aborderons tout d'abord la notion de charge d'espace. La charge d'espace est un concept utilisé pour un mode de conduction contrôlé par le volume, dans lequel les charges électriques sont considérées non pas comme des charges discrètes mais comme un continuum de charges distribuées dans une région de l'espace (volume ou surface).

Cette théorie a été développée pour les isolants cristallins par Lampert et Mark [47], les hypothèses de travail sont :

1. Un courant unipolaire exemple : Ca/PPV/Ca (Electron only device) ou ITO/PPV/Au (Hole only device).
2. Courant de diffusion négligé.
3. Une des électrodes est supposée comme un réservoir infini de charges.
4. Un isolant parfait sans pièges.
5. La mobilité est supposée constante.

Dans ce cas le courant n'est plus conditionné que du volume du matériau; et en se basant sur ces hypothèses :

Le courant de conduction dans le diélectrique est donné par [7]:

$$J_n(x) = q \cdot n(x) \cdot \mu \cdot E(x) \quad (2.11)$$

L'équation de Poissons s'écrit :

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{\rho(x)}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} = \frac{q \cdot n(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2.12)$$

En injectant l'équation (2.11) dans (2.12) [7, 47] :

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{J}{\mu \cdot \epsilon_0 \epsilon_r E(x)} \Leftrightarrow E(x) dE(x) = \frac{J}{\mu \epsilon_0 \epsilon_r} dx \quad (2.13)$$

En intégrant l'équation (2.13) et en utilisant les conditions :  $E(0) = 0$  pour  $J = J_{SCLC}$ .

$$\int_{E(0)}^{E(x)} E(x) dE(x) = \frac{J_{SCLC}}{\mu \epsilon_0 \epsilon_r} \int_0^x dx \Rightarrow \frac{E(x)^2}{2} = \frac{J_{SCLC}}{\mu \epsilon_0 \epsilon_r} x \Rightarrow E(x) = \sqrt{\frac{2J_{SCLC}}{\mu \epsilon_0 \epsilon_r}} x \quad (2.14)$$

Or:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}V = -\frac{dV}{dx} \vec{e}_x \quad (2.15)$$

D'après l'hypothèse (1) et l'équation de Poissons (2.12) entraîne: pour toutes valeurs de  $x$ ,  $E(x) \geq 0$  donc  $\vec{E} = -E(x)\vec{e}_x$  et  $\frac{dV}{dx} = E(x)$ .

En intégrant l'équation (2.14) et en notant la tension appliquée  $V_a = V(d) - V(0) = V(d)$

$$V_a = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2J_{SCLC}}{\mu \epsilon_0 \epsilon_r}} d^{3/2} \Leftrightarrow J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V_a^2}{d^3} \quad (2.16)$$

De la sorte, l'équation de Mott Gurney (loi de Child pour les solides) [7, 46-49]:

$$J_{SCLC} = \frac{9\mu\epsilon_r\epsilon_0}{8d^3} V^2 \quad (2.17)$$

$V$  est la tension appliquée,  $\mu$  est la mobilité des porteurs,  $d$  et  $\epsilon_r$  sont respectivement, l'épaisseur et la constante diélectrique relative de la couche du matériau et  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.

Cette valeur est importante puisqu'il s'agit de la valeur maximale d'un courant unipolaire qu'un échantillon peut supporter, lorsqu'une tension donnée lui est appliquée.

Dans le cas d'une polarisation bidimensionnel le courant total est la superposition des deux contributions de courants, on parle de courant contrôlé par le volume Vcc (Volume Controlled Current) donnée par l'équation [25]:

$$J_{VCC} = J_n + J_p = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r (\mu_e + \mu_h) \frac{E^2}{d} \quad (2.18)$$

- Mobilité par effet de Pool- Frenkel

La mobilité dans le cas des matériaux organiques dépend du champ électrique, cette dernière est calculée par la relation du Pool-Frenkel [7, 47] :

$$\mu(E) = \mu_0 \exp(\beta \sqrt{E}) \quad (2.19)$$

- $\mu_0$  est la mobilité à champ nul.
- E est le champ électrique appliqué.
- $\beta$  est le paramètre caractéristique de dépendance en champ électrique.

#### 2.2.2.2.3. Courants limités par les charges piégées (Traps Charges Limited Courent TCLC)

On modifie l'hypothèse 4. En présence de niveaux de pièges discrets profonds, la densité de courant varie selon une loi SCLC avec piège sous forme [37-39]:

$$J_{SCLC} = \frac{9\mu\varepsilon_r\varepsilon_0}{8d^3} \theta \cdot V^2 \quad (2.20)$$

$$\theta = \frac{n}{n+n_t} \quad (2.21)$$

$\theta$  est défini comme facteur de piégeage et peut être corrélé avec la densité de porteurs libres et piégés.

$n$  est la densité de porteurs libres générés dans le volume de l'échantillon;  $n_t$  est la densité de charges piégées.

Pour une distribution exponentielle de pièges, et pour un champ électrique important, le niveau de Fermi se déplace vers le bas de la bande de conduction, remplissant au fur et à mesure les pièges. Le nombre de pièges vides se réduit progressivement, et les nouvelles charges injectées se répartissent de plus en plus vers les états libres.

L'équation de Poisson s'écrite [47] :

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{\rho(x)}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r} = \frac{q \cdot (n(x) + n_t)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \approx \frac{qn_t(x)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (2.22)$$

Afin de trouver une relation entre  $n_t(x)$  et  $E(x)$ , il faut relier  $n_t(x)$  à  $n(x)$ , et en utilisant la relation (2.11).

En utilisant l'hypothèse d'une distribution Maxwell- Boltzmann (M.B) pour les porteurs de charges [47] :

$$n_t = N_t \exp\left(-\frac{(E_{LUMO}-E_{Fn})}{E_t}\right) \quad (2.23)$$

$$n = N_{LUMO} \exp\left(-\frac{(E_{LUMO}-E_{Fn})}{K_{BT}}\right) \quad (2.24)$$

d'où :

$$n_t(x) = N_t \left(\frac{n(x)}{N_{LUMO}}\right)^{1/l}, \text{ posant : } l = \frac{E_t}{K_{BT}} \quad (2.25)$$

En injectant (2.11) dans (2.25) :

$$n_t(x) = N_t \left(\frac{J}{q\mu N_{LUMO} E(x)}\right)^{1/l} \quad (2.26)$$

En remplaçant (2.26) dans l'équation de Poisson :

$$E(x)^{1/l} dE(x) = \frac{qN_t}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left(\frac{J}{q\mu N_{LUMO}}\right)^{1/l} dx \quad (2.27)$$

En intégrant l'équation (2.27) et en supposant la condition  $E(0)=0$  pour  $J = J_{TCLC}$ .

$$\int_{E(0)}^{E(x)} E(x)^{1/l} dE(x) = \frac{qN_t}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left(\frac{J_{TCLC}}{q\mu N_{LUMO}}\right)^{1/l} \int_0^x dx \quad (2.28)$$

$$\Rightarrow \frac{E(x)^{1+1/l}}{1+\frac{1}{l}} = \frac{qN_t}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left(\frac{J_{TCLC}}{q\mu N_{LUMO}}\right)^{1/l} x \quad (2.29)$$

On obtient :

$$E(x) = \left(\frac{qN_t(l+1)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r l}\right)^{\frac{l}{l+1}} \left(\frac{J_{TCLC}}{q\mu N_{LUMO}}\right)^{\frac{1}{l+1}} x^{\frac{l}{l+1}} \quad (2.30)$$

En intégrant l'équation précédente (2.30) et en notant la tension appliquée :

$$V_a = V(d) - V(0) = V(d)$$

$$V_a = \left(\frac{qN_t(l+1)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r l}\right)^{\frac{l}{l+1}} \left(\frac{J_{TCLC}}{q\mu N_{LUMO}}\right)^{\frac{1}{l+1}} \frac{l+1}{2l+1} d^{\frac{2l+1}{l+1}} \quad (2.31)$$

$$\Leftrightarrow J_{TCLC} = q\mu N_{LUMO} \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r l}{qN_t(l+1)}\right)^l \left(\frac{2l+1}{l+1}\right)^{l+1} \frac{V_a^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad (2.32)$$

Donc on obtient une loi dite loi du courant limité par les charges pièges (TCL) ou loi de Mark Helfrich de la forme [7, 47-49] :

$$J_{TCLC} = \mu N_{tot} q \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{N_t q (l+1)} \right)^l \left( \frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad (2.33)$$

- $N_{tot}$  est la densité d'états (DOS) au niveau LUMO (pour les électrons) ou au niveau HOMO (pour les trous).
- $N_t$  est la densité totale de pièges.
- $q$  est la charge électronique élémentaire.
- $K_B$  est la constante de Boltzmann.
- $E_t$  est l'énergie caractéristique de la distribution de pièges.

En résumé, la figure (2.6) montre les différents courants contrôlés par le volume qui peuvent circuler dans une OLED [7].

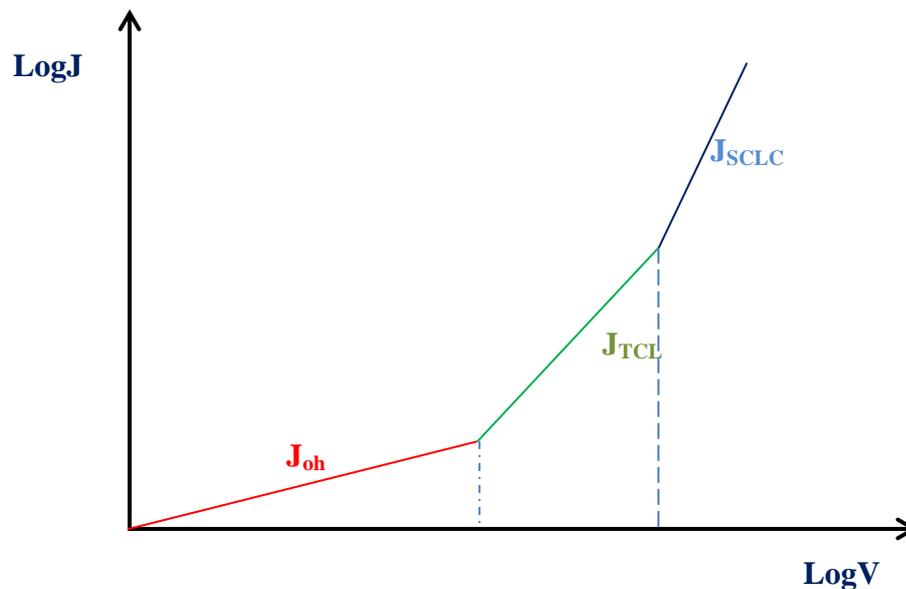


Figure 2.6. Caractéristique (LogJ-LogV) démontre les différents courants circulants dans une OLED

Pour un courant contrôlé par le volume, à savoir : pour une faible tension le courant est de nature ohmique, où la densité de charges générées thermiquement est dominante. Avec l'augmentation de la tension la densité de charges injectées dépasse la densité de charges générées thermiquement et le pseudo niveau de Fermi des électrons se déplace vers  $E_{LUMO}$ .

De ce fait, les pièges qui se trouvent au-dessous de pseudo niveau de Fermi se remplissent en réduisant la densité des pièges vides. C'est le régime TCLC, une fois toutes les pièges seront plaines, une transition de courant TCLC vers un courant SCLC sans pièges se produit.

### 2.2.2.3. Le transport dérive-diffusion

Le formalisme permet de décrire le transport dans les semi-conducteurs organiques, afin de considérer un transport de type dérive diffusion. Dans ce modèle les porteurs de charges se déplacent sous l'effet d'un champ électrique et de diffusion (différence de concentration). Cette manière de décrire le transport des charges provient de la microélectronique classique. Afin de prendre en compte les particularités du transport dans les matériaux organiques, des formes de mobilité adaptées seront utilisées comme nous le verrons par la suite [50].

- Le transport par saut dans les semi-conducteurs organiques amorphes

Dans le cas des semi-conducteurs organique amorphes, pour décrire le transport dans ces matériaux désordonnés consiste à considérer que les porteurs de charge ne peuvent se déplacer qu'à partir d'un site localisé à un autre, le déplacement d'un site à un autre se faisant par un saut. Ces sauts sont la conséquence de l'interaction entre un phonon et le porteur de charge, et utilisent l'effet tunnel [50].

- Le transport dans les semi-conducteurs organiques poly-cristallins

L'autre catégorie des semi-conducteurs organiques est composée des matériaux poly-cristallins. Il existe plusieurs moyens de modéliser le transport dans ces matériaux. On peut considérer que le transport est de type dérive-diffusion dans le cristal, et thermoïonique à l'interface entre deux cristaux [51].

- Le formalisme du courant dérive/ diffusion

La modélisation se fait en une dimension (1-D). Le transport des électrons et des trous dans les OLEDs est décrit par les équations de continuité, de courant de conduction/diffusion couplée à l'équation de Poisson [44,52-53] :

$$\frac{\partial E(x)}{\partial x} = \frac{q}{\epsilon_r \epsilon_0} (p(x) - n(x)) \quad (2.35)$$

$\epsilon_0$  est la permittivité du vide.

$\epsilon_r$  est la permittivité relative du matériau.

Le champ électrique à travers le composant est calculé par la relation :

$$V_{applied} - V_{bi} = \int_0^d E(x) dx \quad (2.36)$$

Avec  $V_{applied}$  le potentiel électrique appliqué,  $V_{bi}$  le potentiel de diffusion dû à la différence des travaux de sortie de la cathode et de l'anode respectivement,  $d$  est l'épaisseur du composant dans notre cas est  $100nm$ .

Les porteurs de charges se déplacent par conduction (présence d'un champ électrique) et par diffusion suite au gradient de concentration. Les équations de transport d'électron et du trou respectivement sont données :

$$\overline{J_n(x)} = e \left( \mu_e \overline{E(x)} \cdot n + D_e \frac{\partial n}{\partial x} \right) \quad (2.37)$$

$$\overline{J_p(x)} = e \left( \mu_e \overline{E(x)} \cdot p - D_h \frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (2.38)$$

$\mu_e$  (resp  $\mu_h$ ) est la mobilité des électrons respectivement des trous.

$D_e = \mu_e \frac{K_B T}{e}$  (resp  $D_h$ ) est la constante de diffusion d'électron (respectivement de trou).

$n$  (resp  $p$ ) est la concentration des électrons libres qui participe à la conduction (resp. trou).

La recombinaison des électrons libres avec les trous libres forment un exciton calculé en accordance avec la théorie de Langevin [52]:

$$R = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (\mu_e + \mu_h) n \cdot p \quad (2.39)$$

$R$  est le taux de recombinaison Langevin.

Les équations de continuité s'expriment de la manière suivante :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} - R - \frac{\partial n_t}{\partial t} \quad (2.40)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} - R - \frac{\partial p_t}{\partial t} \quad (2.41)$$

$n_t$ ,  $p_t$  sont les denses de pièges à électrons et à trous respectivement.

Les équations de densités de pièges électrons et trous sont données par les équations [55] :

$$\frac{\partial n_t}{\partial t} = r_c n (N_t - n_t) - r_e \cdot n_t \quad (2.42)$$

$$\frac{\partial p_t}{\partial t} = r_c p (N_t - p) - r_e \cdot p_t \quad (2.43)$$

$N_t$  est la densité totale de pièges.

$r_c$  est le taux de capture.

$r_e$  est le taux d'émission.

### 2.2.3. Recombinaison des charges

#### 2.2.3.1. Notion d'exciton

Les excitons sont des quasi-particules provenant de la mise en commun de deux charges de signes opposés, un électron et un trou, liés ensemble par des forces électrostatiques de Coulomb. Il existe principalement deux sortes d'excitons : les excitons de Frenkel et les excitons de Mott-Wannier (figure 2.7). L'exciton de Frenkel est spatialement très localisé (1nm) et les charges le constituant sont très fortement liées entre elles. L'exciton de Mott-Wannier est un exciton très faiblement lié possédant un rayon pouvant aller de 4nm à 10nm. Les excitons de Frenkel sont les seuls à être présents dans un matériau SCO [54].

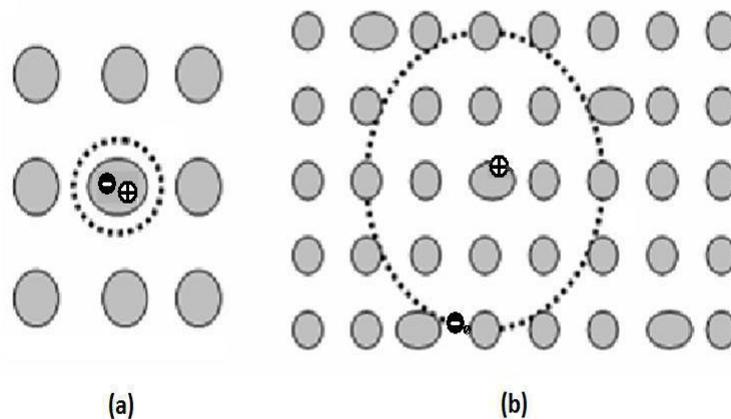


Figure 2.6 : Représentation schématique d'un solide organique composé de plusieurs molécules avec (a) un exciton de Frenkel (b) un exciton de Mott-Wannier

### 2.2.3.2. Modèle de Langevin

Dans les matériaux organiques la recombinaison se réalise en deux phases. Il y a d'abord la phase de rapprochement des porteurs de charges, puis la formation de l'exciton par capture Langevin dès que la distance électron/trou sera inférieure au rayon de capture critique  $r_c$  appelé distance d'OSANGER, et pour lequel l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux charges sera égale à l'énergie thermique  $K_B T$ , donné par la relation [47]:

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 k_B T} \quad (2.44)$$

où ;

$q$  est la charge électronique élémentaire.

$\epsilon_r$  est la constante diélectrique relative.

$\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide.

$K_B$  est la constante de Boltzmann.

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

Lors des recombinaisons électron- trou, il y'a formation des excitons type singulet et triplet d'un ratio 1 :3 ces types d'excitons se diffèrent par leurs spins statistiques. Si les spins des deux charges sont antiparallèles, l'exciton est dit singulet ; s'ils sont parallèles, il est dit triplet ; ce ratio est un facteur déterminant le rendement maximal de l'OLED. Uniquement les excitons type singulet se désexcitent de manière radiative.

La fluorescence dans une OLED résulte d'une désexcitation radiative des excitons type singulet. L'équation de continuité de l'exciton type singulet est donnée par la relation [55].

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_i(x,t)}{\partial t} = & G_i R(x,t) + \nabla \cdot \overrightarrow{J_{S_i}}(x,t) - \\ & K_{radi}(x,t) + K_{nonradi} S_i(x,t) - K_{annihilation} S_i(x,t)^2 + \sum_{j=1}^{n_{exe}} (K_{ji} \cdot S_j(x,t) - \\ & K_{ij} \cdot S_i(x,t)) \end{aligned} \quad (2.45)$$

$G_i$  est la constante d'efficacité de génération de la lumière à partir des excitons (fluorescence pour singulet et phosphorescence pour triplet).

$K_{\text{radi}}$  est le taux de recombinaison radiative.

$K_{\text{nonradi}}$  est le taux de recombinaison non radiative.

$K_{\text{annihilation}}$  est le taux d'annihilation

### 2.2.3.3. Désactivation de l'exciton

L'exciton une fois formé, se désactive soit de manière radiative, ou non radiative. Ces deux processus conditionnent l'efficacité finale de l'OLED. La désactivation radiative d'un singulet donne lieu au phénomène de fluorescence. Quant pour l'exciton triplet, sa désactivation radiative donne lieu à la phosphorescence avec un rendement quasi nul pour les matériaux fluorescents. Par conséquent, l'efficacité quantique interne maximale des dispositifs à base des matériaux fluorescents est limitée théoriquement à 25% compte tenu du ratio de génération d'excitons singulet / triplet.

### 2.2.3.4. Durée de vie et rendement de fluorescence

La durée de vie  $\tau_e$  de l'état excité détermine le temps pendant qu'il interagit avec son environnement (transition radiative ou non radiative). Expérimentalement elle peut être déterminée par une mesure de la décroissance de l'intensité de fluorescence, elle répond à une équation de la forme [41] :

$$I_{\text{fluore}}(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) \quad (2.46)$$

$I_0$  est l'intensité de fluorescence initiale.

$\tau_e$  est la durée de vie.

Si on associe aux processus de désactivation radiative et non radiative d'un exciton singulet respectivement les durées de vie de  $\tau_R$  et  $\tau_{NR}$ , donc les fréquences des transitions radiative et non radiative sont respectivement :

$$\nu_R = \frac{1}{\tau_R} \quad \text{et} \quad \nu_{NR} = \frac{1}{\tau_{NR}}. \quad (2.47)$$

La durée de vie de l'état excité s'exprime :

$$\tau_e = \frac{1}{\nu_R + \nu_{NR}} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}} \quad (2.48)$$

#### 2.2.4. Efficacité des OLEDs :

En générale, l'efficacité d'une OLED peut être caractérisée par son rendement [44] :

1. Rendement quantique.
2. Rendement de courant (Efficacité Lumineuse) [cd/A].
3. Rendement énergétique (Efficacité en Puissance) [lum/w].

Le rendement quantique externe (EQE) est défini par le rapport entre le nombre de photons émis à l'extérieure de l'OLED et le nombre de paires électron trous injectés.

La luminance en ( $\text{cd/m}^2$ ) est donnée par la relation [53] :

$$L = \eta_{\text{coupling}} K(\lambda) \cdot S \cdot h\nu \frac{1}{\pi} \quad (2.49)$$

$K(\lambda)$  est la sensibilité de l'œil humaine,  $K(\lambda)$  est la constante qui relie grandeurs énergétiques et grandeurs visuelles ; à  $\lambda = 555 \text{ nm}$ , on a  $K(\lambda) = 683 \text{ lm/w}$ .

$S$  est la densité des excitons type singulet.

$h\nu$  est l'énergie du photon émis.

$\eta_{\text{coupling}}$  sont les pertes due aux guide d'onde et l'absorption dans la couche active.

$$\eta = \frac{1}{2n^2} \quad (2.50)$$

$n$  est l'indice de réfraction du matériau organique ( $n = 1,6$ ).

Pour l'efficacité lumineuse : on va décrire la puissance de luminance émise dans une certaine direction sous une certaine densité de courant injectée, donnée par la relation :

$$\eta_c = \frac{L}{J} \quad (2.51)$$

Où :

$L$  est la luminance de l'OLED ( $\text{cd/m}^2$ ).

$J$  est la densité de courant ( $\text{A/m}^2$ ).

Pour l'efficacité en puissance : celle-ci est définie comme le rapport entre la puissance de luminance émise sur la puissance électrique, donnée par la relation :

$$P_E = EQE \cdot h\nu \cdot U^{-1} \quad (2.52)$$

EQE est l'efficacité quantique externe.

$h\nu$  est l'énergie du photon émis.

U est la tension appliquée.

### 2.3. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons abordé le principe de fonctionnement des OLEDs monocouche avec toutes les étapes ; à savoir : l'injection, le transport, la recombinaison et l'émission de lumière. Ensuite on est passé aux différents modes de conduction intervenant lors de l'injection et le transport dans une OLED, ainsi que le formalisme dérive diffusion permettant de simuler les OLEDs, qui a été également évoqué en détail.

## CHAPITE III

ETUDES ET MODELISATION DES DIODES ELECTROLUMINESCENTES  
ORGANIQUES A DEUX COUCHES

3.1. Introduction

Dans la première partie de ce chapitre on va étudier par simulation les diodes électroluminescentes organique (Organic Light Emitting Diode ; OLED) à deux couches. Elles sont formées d'une couche d'injection de trous HIL (Hole Injection Layer) et une couche d'injection d'électron ETL (Electron Transport Layer). On représente la caractéristique J-L-V, le taux de recombinaison Langevin, la densité des excitons types singulet et la puissance lumineuse. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous allons étudiés l'effet de l'injection de charge sur les performances des OLEDs, pour démontrer que le mode d'injection dépend énormément de la hauteur de la barrière énergétique entre métal/organique. Le modèle théorique a été basé sur la résolution des équations unidimensionnelle « drift diffusion » basé sur l'équation de Poisson.

3.2. Effet de la variation de l'épaisseur de la couche d'injection de trous (HIL)

La structure d'une diode lumineuse à deux couches organiques est représentée sur la figure 3.1 :

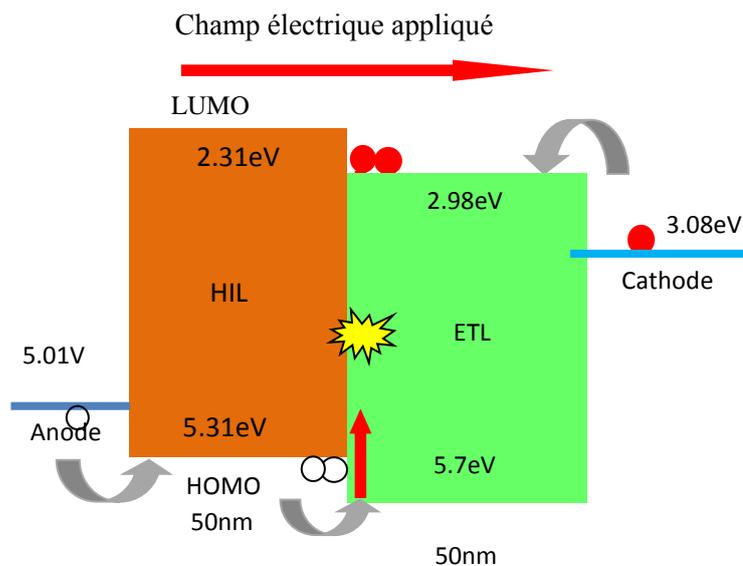


Figure 3. 1. Modèle de simulation OLED basée : 1-naphdata/Alq<sub>3</sub>

Les matériaux organiques, sont pris en sandwich entre l'anode et la cathode. L'anode est formée de l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) transparent et conducteur avec un haut travail de sortie. En effet, le schéma de bande représenté sur la figure (3.1) de la structure bicouche ITO/1-naphdata/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al, montre que le niveau HOMO 5.31eV de la couche HIL (1-naphdata) est intermédiaire entre celui de la couche Alq<sub>3</sub> 5.68eV et le travail de sortie de l'anode 5.01eV (ITO), celui-ci facilite l'injection des trous dans la structure [56-66].

Dans cette partie, on a fait varier l'épaisseur de la couche d'injection de trous (HIL) de 10 nm à 50 nm. Cette couche organique se trouve au contact de l'anode, peut jouer différents rôles, notamment de parfaite l'aplanissement de l'interface entre l'anode et la couche organique. Elle peut également constituer une barrière de diffusion d'impuretés, tel que, l'oxygène ou l'indium à partir de l'anode en ITO vers l'émetteur organique [67]. Par conséquent, l'oxygène peut provoquer un vieillissement prématuré de la structure, dont il peut constituer un centre de recombinaison non radiative. Tandis que la cathode est formée de LiF/Al. L'utilisation de la couche de LiF a pour but d'améliorer l'électroluminescence par accroissement de l'injection des charges négatives, ce qui réduit le déséquilibre entre le courant d'électrons et le courant de trous dans la zone d'émission. De façon générale le matériau de la cathode doit être choisi pour s'adapter au mieux au niveau LUMO de la couche ETL, par contre, les métaux requis présentent un faible travail de sortie ; tels qu'ils sont hautement réactifs, ce qui peut conduire à des faibles stabilités et des faible durée de vie des composants. Cela nécessite l'usage de matériaux à plus grand travail de sortie avec la nécessité d'abaisser artificiellement ces travaux de sorties par l'usage d'une couche isolante de LiF ou d'un alliage de LiF/Al entre la couche d'injection d'électrons et la cathode ; et il peut être mise en contact avec différents matériaux comme : Al, Mg, Ag, Au et Pt [44].

La recherche bibliographique effectuée sur les matériaux des couches considérées : 1-naphdata couche HIL et d'Alq<sub>3</sub> couche ETL. Nous a permis de sélectionner les propriétés que nous avons rassemblées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Paramètres de simulation des couches 1-naphdata et Alq<sub>3</sub>.

<b>Paramètres de simulation:</b>	<b>1-naphdata (HIL)</b>	<b>Aq<sub>3</sub>(ETL)</b>
Epaisseur (nm)	50 nm	50 nm
Affinité électronique (eV)	2.31	2.98
Energie du gap E <sub>g</sub> (eV)	2	2.72
Mobilité des électrons (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	1.18.10 <sup>-7</sup>	1.86.10 <sup>-6</sup>
Mobilité des trous (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	1.18.10 <sup>-5</sup>	1.86.10 <sup>-8</sup>
Permittivité relative	3	3
Densité d'états de la BC	10 <sup>20</sup>	10 <sup>20</sup>
N <sub>c</sub> (cm <sup>-3</sup> )		
Densité d'états de la BV	10 <sup>20</sup>	10 <sup>20</sup>
N <sub>v</sub> (cm <sup>-3</sup> )		
Longueur de diffusion des existants (cm)	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-6</sup>
Durée de vie (s)	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-9</sup>
Travail de sortie de l'ITO (eV)	5.01	

En effet, en appliquant une différence de potentiel de 7V entre l'anode et la cathode, les électrons sont injectés de la cathode vers le niveau LUMO de la couche ETL et en même temps, les trous sont injectés de l'anode vers le niveau HOMO de la couche HIL, et sous l'influence d'un champ électrique externe ces charges injectées migrent au sein du matériau organique.

La figure.3.2 représente la caractéristique J-L-V d'un composant OLED à deux couches. A une tension de seuil (tension de démarrage) environ 2.5V la densité de courant commence à augmenter drastiquement, ce qui a été démontré théoriquement par les relations [44]:

$$V_D = \frac{\Delta W_M}{e} = \frac{W_{anode} - W_{cathode}}{e} \quad (3.1)$$

ou ;

$$V_D = \frac{E_{LUMO(ETL)} - E_{HOMO(HTL)}}{e} \quad (3.2)$$

Cependant, le composant a commencé à émettre la lumière (la luminance de seuil) autour de 3.5 V et la puissance lumineuse est d'environ  $0.00145\text{W}/\mu\text{m}^2$  et atteint  $0.009835\text{W}/\mu\text{m}^2$  à 7V.

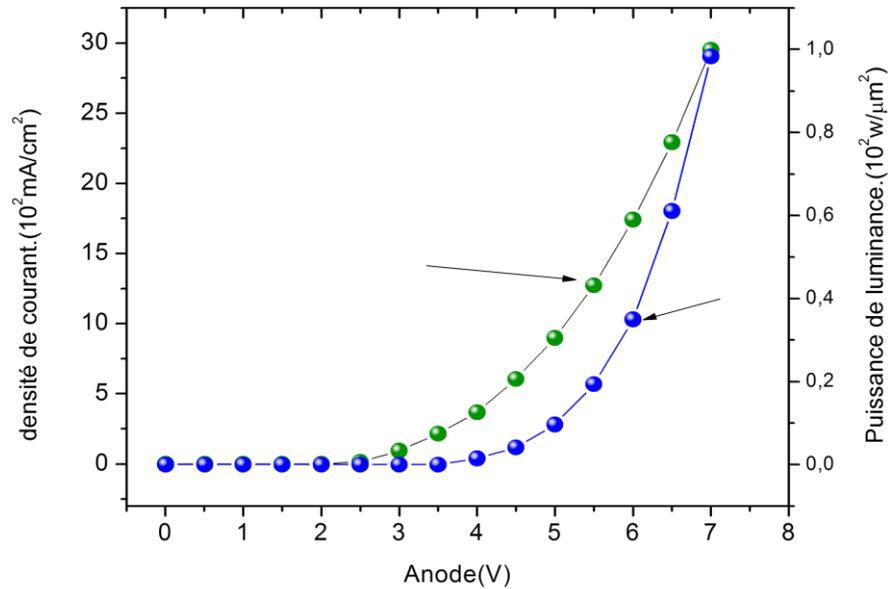


Figure 3.2 : Caractéristique J-L-V

La figure 3.3 représente le taux de recombinaison Langevin d'une série de structure OLEDs (A-E) ; dont on a fait varier l'épaisseur de la couche HIL (10nm-50 nm), d'où les résultats nous indiquent que le taux de recombinaison Langevin augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche HIL :  $1.42 \times 10^{27}$  ( $\text{cm}^{-3}/\text{s}$ ),  $1.48 \times 10^{27}$  ( $\text{cm}^{-3}/\text{s}$ ),  $1.63 \times 10^{27}$  ( $\text{cm}^{-3}/\text{s}$ ),  $1.81 \times 10^{27}$  ( $\text{cm}^{-3}/\text{s}$ ),  $2.11 \times 10^{27}$  ( $\text{cm}^{-3}/\text{s}$ ) respectivement ; pour des épaisseurs du composants : 10nm/90nm, 20nm/80nm, 30nm/70nm, 40nm/60nm et 50nm/50nm. Ceci implique qu'une augmentation de 48.59% du taux de recombinaison obtenu pour le composant (E) et qui correspond à une épaisseur du composant 50 nm/50nm se trouve au centre du composant. On a déduit que les recombinaisons radiatives des porteurs de charges libres électrons et trous auront lieu dans la couche  $\text{Alq}_3$  à environ  $200\text{Å}$ . Ces recombinaisons sont confinées dans une région étroite dans la couche émissive  $\text{Alq}_3$  près de l'interface HIL/ETL et ce résultat correspond au résultat obtenu par C.W.Tang [39,65].

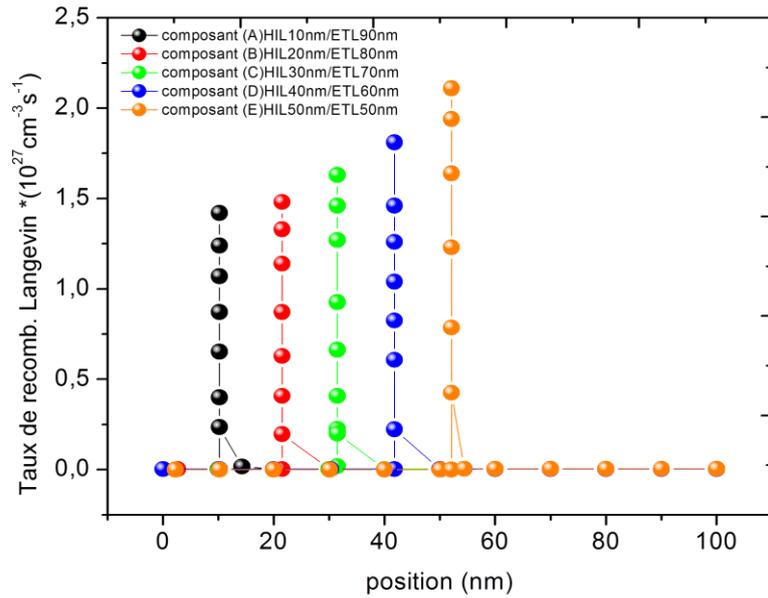


Figure 3.3 : Taux de recombinaison Langevin d'une série de structure OLEDs (A-E)

La figure 3.4. Représente la densité des excitons type singulet d'une séries de structure OLEDs (A-E) à l'interface HIL/ETL:  $1.83 \times 10^{16} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ ,  $2.03 \times 10^{16} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ ,  $2.29 \times 10^{16} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ ,  $2.46 \times 10^{16} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ ,  $2.72 \times 10^{16} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$  respectivement ; pour des épaisseurs du composants : 10nm/90nm, 20nm/80nm, 30nm/70nm, 40nm/60nm et 50nm/50nm.

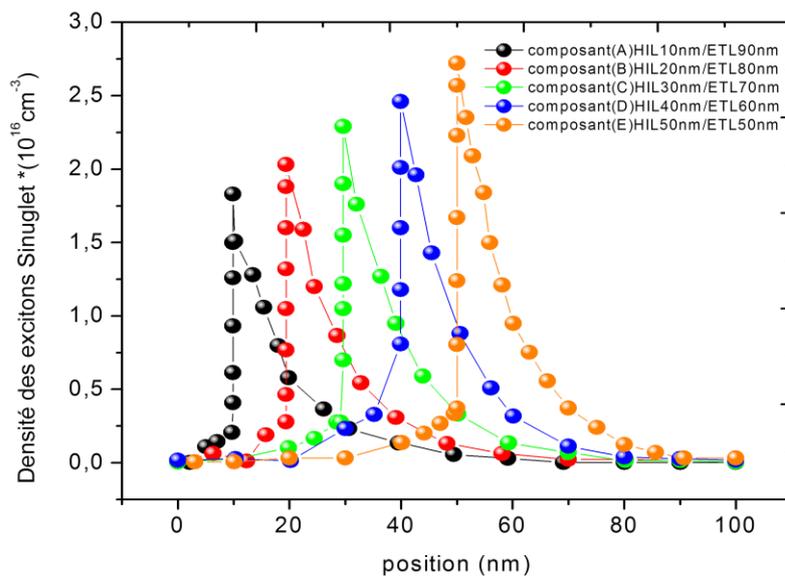


Figure 3.4 : Densité des excitons type singulet pour une série de structure OLED (A-E)

On observe que la densité des excitons type singulet augmente de 48.63% avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche HIL et devient plus large au centre du

composant 50nm/50nm ; il est judicieux de déplacer vers le volume du matériau la zone de recombinaison; ce qui peut être expliquée; qu'à chaque fois qu'on s'éloigne des électrodes, les recombinaisons radiatives augmentent.

Le spectre de la puissance lumineuse en fonction du voltage pour une série de structures OLEDs (A-E) est représenté sur la figure 3.5 ; ce qui nous ramène à déduire que ce résultat coïncide avec les résultats obtenus préalablement. Les valeurs obtenues sont respectivement :  $0.72 \text{ W}/\mu\text{m}^2$ ,  $0.833 \text{ W}/\mu\text{m}^2$ ,  $0.933 \text{ W}/\mu\text{m}^2$ ,  $1.05 \text{ W}/\mu\text{m}^2$ ,  $1.15 \text{ W}/\mu\text{m}^2$ .

On observe que la puissance lumineuse augmente de 59.72 % avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche HIL. L'épaisseur de la couche HIL est choisie de telle façon que la zone d'émission doit être au centre du composant ; et doit être loin des deux électrodes et cela pour diverses raisons ; à savoir [67] :

1. Pour réduire le phénomène de « quenching » dû aux électrodes ; suite à la diffusion de l'indium ou de l'oxygène vers la couche organique qui risque de rentrer en recombinaison non radiative avec l'exciton.
2. Une désexcitation non radiative des excitons qui peut être produite près de l'un des électrodes suite à la différence de mobilités des deux types de porteurs de charges électrons ou trous qui résulte une augmentation de courant d'électrons ou courant de trous.
3. Pour augmenter l'efficacité et la durée de vie du composant en réduisant la tension de fonctionnement.

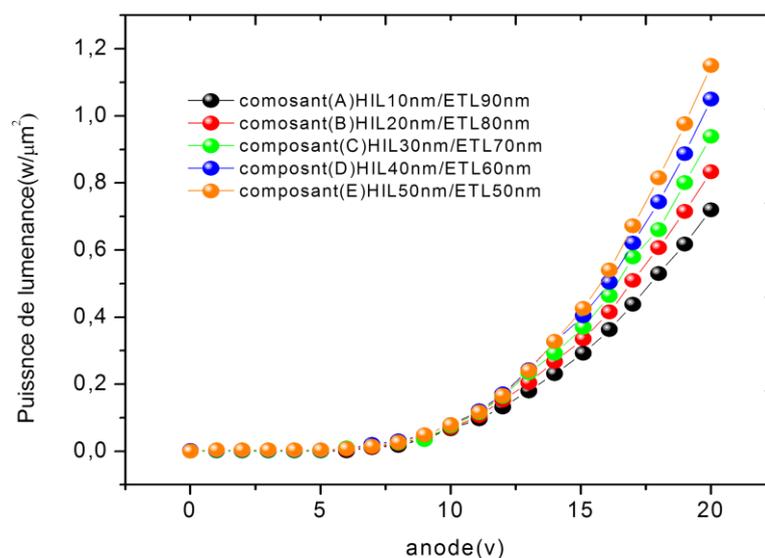


Figure 3.5 : La puissance de luminance pour une série de structure OLEDs (A-E)

### 3.3. Effet de la variation de la hauteur de la barrière énergétique aux interfaces métal/organique

Pour construire une OLED électroluminescente efficace, il est impératif de faire un choix judicieux sur le matériau électroluminescent utilisé, ainsi que sur la hauteur de la barrière énergétique aux interfaces métal/organique, celle-ci correspond à la différence entre le niveau de Fermi du métal et le potentiel d'ionisation pour l'injection de trous respectivement l'affinité du matériau pour l'injection des électrons [61]. Cet équilibre est essentiel pour générer les existants ; sinon [39,63-71] :

- Un important courant d'électron ou de trous travers la structure sans produire des excitons et conduit à un abaissement de la luminescence.
- Où la formation des excitons auraient 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.

Pour la même structure étudiée préalablement, on a fait varier la hauteur de la barrière énergétique à injection côté anode et côté cathode de 0eV à 0.4eV. La figure 3.6 montre le diagramme énergétique interface métal-organique et les barrières d'injections [70-74].

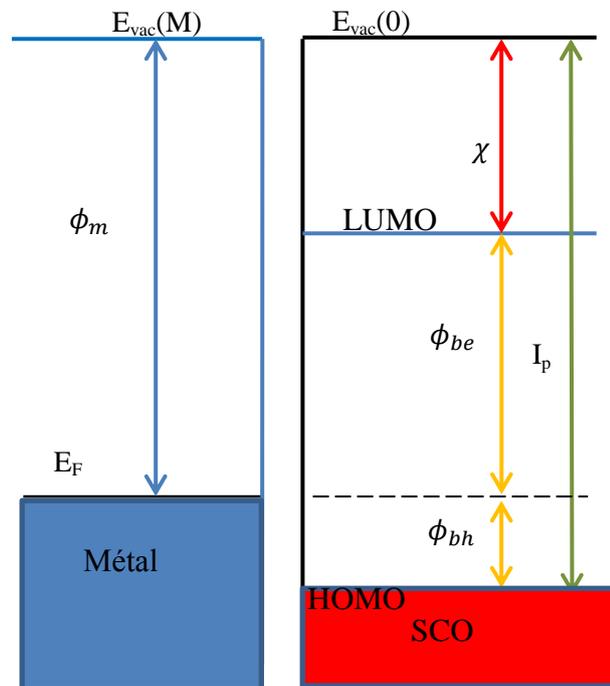


Figure 3.6 : Diagramme énergétique interface métal-organique [70]

En premier lieu, les électrons doivent franchir la barrière énergétique  $\Phi_{be}$ , qui correspond à la différence du travail de sortie du métal et l'affinité du matériau, tandis qu'en second lieu, les trous doivent franchir la barrière d'énergie  $\Phi_{bh}$  qui correspond à la différence entre le travail sortie du métal et le potentiel d'ionisation du matériau utilisé.

$$\Phi_{be} = \phi_m - \chi \quad (3.1)$$

$$\phi_{bh} = (E_g - \phi_{be}) = E_g - (\phi_m - \chi) \quad (3.2)$$

L'énergie du photon émise correspond à la différence du gap du matériau utilisé ; donc la couleur émise peut être choisie [68-71].

Le profil typique du champ électrique dans la structure étudiée pour une tension de fonctionnement de 7 V est représenté sur la figure 3.7. Ce qui a conduit à deux résultats :

- Le pic du champ électrique ( $4.35 \cdot 10^6$  V/cm) se situe à l'interface HIL/ETL.
- Le champ électrique est élevé dans la couche EML ( $2.25 \cdot 10^6$  V/cm).

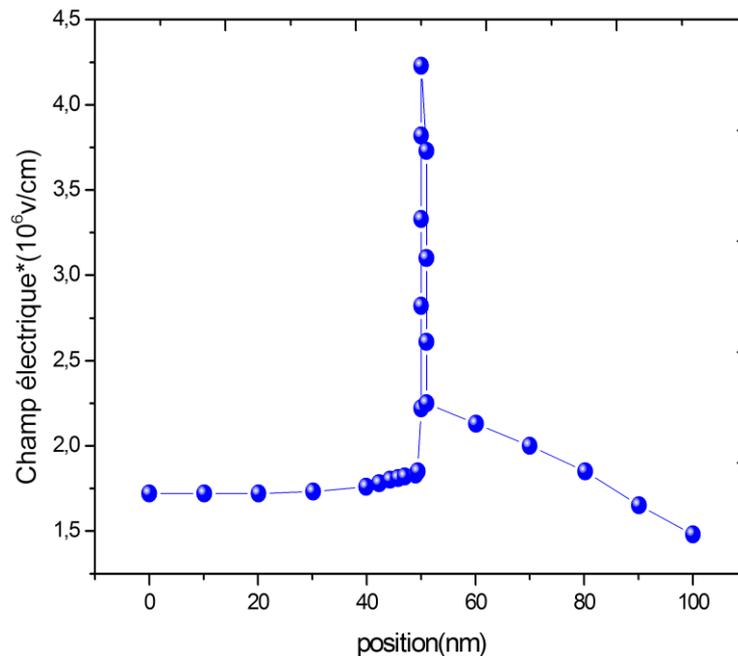


Figure 3.7 : Profil du champ électrique dans la structure ( $V_{ap}=7V$ )

### 3.3.1. Variation de la hauteur de la barrière énergétique côté anode

A ce stade, nous entamons l'effet de la variation de hauteur de la barrière énergétique  $\phi_{bh}$  entre : anode/organique de 0eV à 0.4 eV (trous injection contact) [71]. La figure 3.8 ; nous donne une comparaison des courbes J-V pour les différentes barrières d'injection de trous.

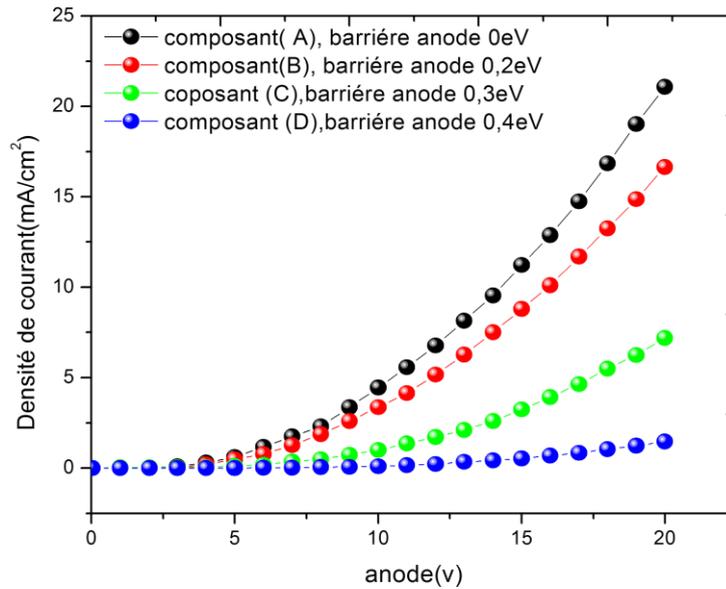


Figure 3.8 : Caractéristique J-V d'une série de structure OLEDs avec une barrière d'injection côté anode  $\phi_{bh}$  varies de 0 eV à 0.4 eV

Le résultat de simulation montre lorsque la hauteur de la barrière à injection des charges positives  $\phi_{bh} \leq 0.3\text{eV}$ , un important courant d'injection de trous peut traverser facilement la barrière énergétique (anode/ organique), et on observe une diminution de la tension de seuil d'une valeur de 6.5 V à 2.5V pour une barrière d'injection de trous variant de 0.3eV à 0eV et de la tension de fonctionnement de 18 V à 10V respectivement pour une densité de courant de  $5\text{mA}/\text{cm}^2$ . Dans ce cas le courant est contrôlé par le volume, et il dépend par la densité des charge pièges pour un champ électrique appliqué moyen (TCLC), et lorsque le champ électrique augmente en passe au cas du courant limité par la charge d'espace (SCLC) [67, 71].

Pour une hauteur de la barrière ( $\phi_{bh} > 0.3\text{eV}$ ), le courant de trous injectés a donc diminués et on obtient un déséquilibre au niveau des charges injectées (électrons et trous), ce qui entraîne une importante augmentation de la tension de seuil et de la tension de fonctionnement du composant ; dans ce cas les trous sont injectés par effet tunnel.

La figure 3.9 représente le taux de recombinaison Langevin d'une série de structures OLEDs ; dont la hauteur de la barrière  $\phi_{bh}$  d'injection de trous (côté anode) varie de 0 eV à 0.4 eV. Le résultat indique que les recombinaisons des porteurs de charges libres (électrons-trous) auront lieu dans la couche émissive  $\text{Alq}_3$  [39, 55] ; ainsi que le taux de recombinaison augmente de 76.75% lorsque la hauteur de la barrière d'injection de trous diminue et atteint une valeur de  $1.12 \cdot 10^{28} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  pour un contact ohmique ( $\phi_{bh}=0\text{eV}$ ) ;

ce qui impose qu'il faut réduire la hauteur de la barrière entre le niveau de Fermi du métal et le niveau HOMO du matériau organique.

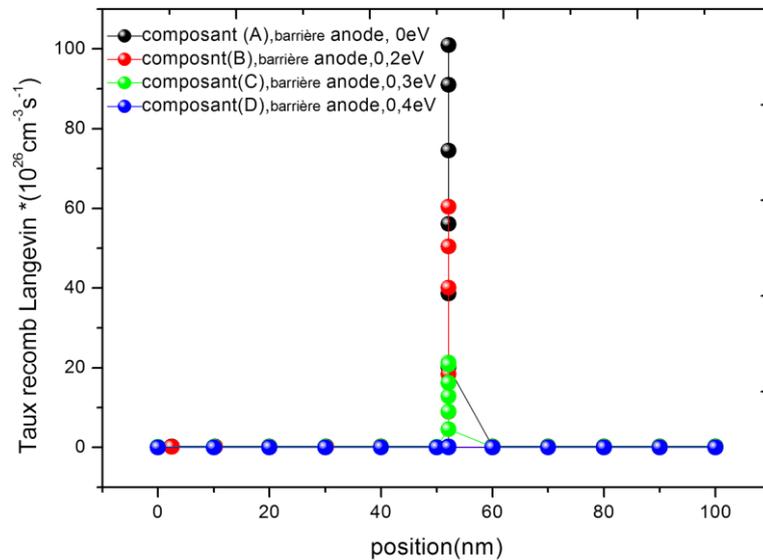


Figure 3.9 : Taux de recombinaison Langevin d'une série de structure OLED (A-D) avec une barrière d'injection côté anode varie de 0eV à 0.4eV

La figure 3.10. Représente la luminance d'une série de structure OLEDs (A-D), et qui nous indique que la luminescence dépend fortement de la hauteur de la barrière d'injection.

En effet, pour une faible hauteur de la barrière d'injection de trous ( $\phi_{bh} < 0.3\text{eV}$ ) ; la luminance de seuil est d'environ 4V. On remarque une injection de courant de trous élevée qui rentre en recombinaison dans la zone d'émission provoquant l'augmentation de la luminance, Par conséquent, le contact peut être traitée comme ohmique et le courant n'est plus conditionné que par le du volume du matériau. Cependant, lorsque la hauteur de la barrière est ( $\phi_{bh} \geq 0.3\text{eV}$ ), la luminance de seuil augmente est environ 10V pour une barrière de  $\phi_{bh} = 0.3\text{eV}$ , on a déduit l'existence d'un faible courant de trous, un faible taux de recombinaison et la luminance diminue. Dans ce cas le courant est donc limité par l'injection est décrit par l'équation de Fowler -Nordheim et résulte d'un effet tunnel, nécessite une importante tension de fonctionnement, ce qui a été démontré théoriquement [67, 71].

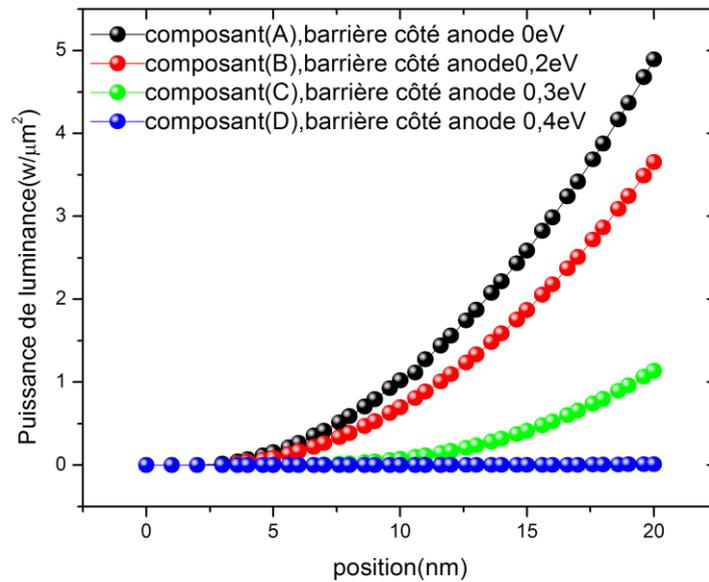


Figure 3.10 : Puissance de luminance d'une série OLEDs (A-D) d'une barrière d'injection trous (côté anode) varies de 0eV à 0.4eV

### 3.3.2. Variation de la hauteur de la barrière énergétique côté cathode

A ce niveau l'étude est basée sur la simulation de l'effet de la variation de la hauteur de la barrière énergétique à l'interface cathode/organique de 0 eV à 0.3 eV [71].

La figure 3.11 ; représente une comparaison des caractéristiques I-V pour des différentes barrières d'injections.

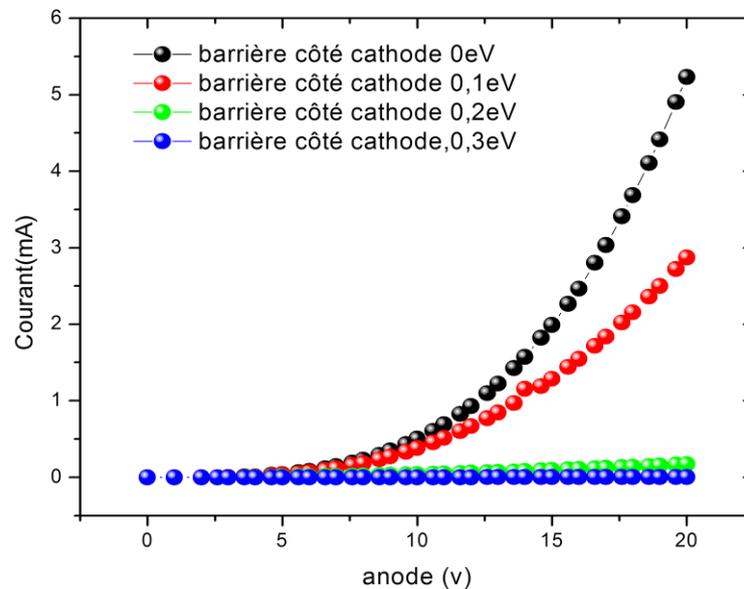


Figure 3.11 : Caractéristique I-V d'une série de structure OLEDs d'une barrière d'injection côté cathode  $\phi_{be}$  varies de 0 eV à 0.3eV

On observe que la tension de seuil augmente pour une variation de la hauteur de la barrière côté cathode de 0eV à 0.2eV, de même on a une grande tension de fonctionnement. A cet effet, on peut dire que les porteurs de charges injectées négatives sont plus sensibles à la variation de la hauteur de la barrière énergétique côté cathode [71].

La Figure 3.12. Représente la luminance d'une série de structure OLEDs (A-D), on observe que la luminance de seuil augmente pour des barrières d'injection côté cathode entre 0eV et 0.2eV, on déduit que la luminance dépend fortement de la hauteur de la barrière d'injection d'électrons.

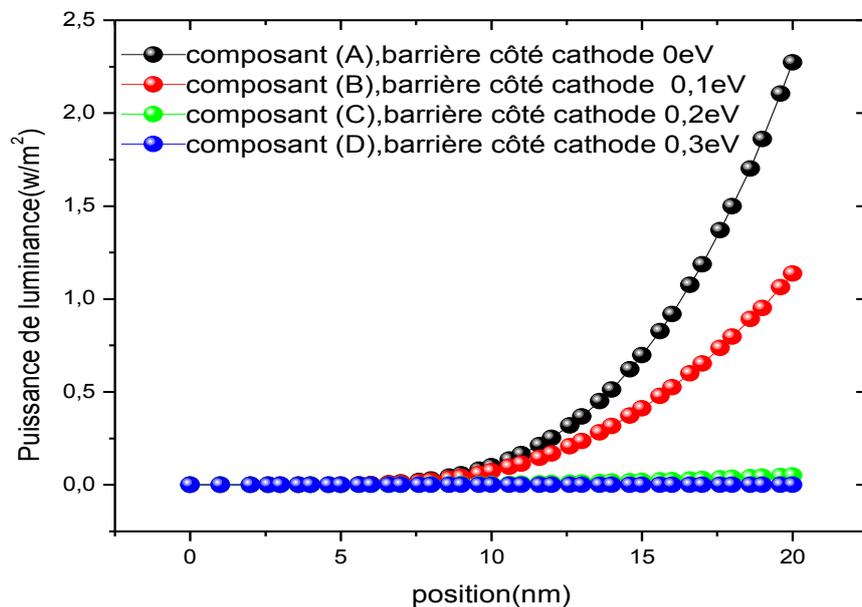


Figure 3.12 : Puissance de luminance d'une série OLEDs (A-D) avec une barrière d'injection côté cathode varie de 0eV à 0.3eV

Dans ce cas l'injection des électrons est plus sensible à la hauteur de la barrière énergétique et les électrons se déplacent difficilement à travers la barrière côté cathode et ceux pour divers raisons [75-78]:

1. D'abord, dus à la présence de la force image à cette interface qui empêche le déplacement des électrons vers le SC.O.
2. Les électrons ont une mobilité plus faible que celle des trous dans les matériaux organiques, cela est dû à une faible affinité électronique du matériau lui-même.

3. La présence des niveaux pièges et des impuretés entre le niveau HOMO et LUMO du SC.O qui tend à piéger les électrons.

#### 3.4. Effet de la variation de l'épaisseur du composant

Dans cette partie nous allons faire l'étude sur la variation de l'épaisseur du composant OLED de 100nm à 160nm, la structure étudiée est la même que celle représentée sur la figure (3.1). Les figure 3.13 et figure 3.14. Représente la caractéristique (I-V) et la puissance de luminance (L-V), d'une série OLEDs (A-D) pour différentes épaisseurs du composant (100nm-160nm). La tension de seuil est d'environ 2.5V reste constante et ne dépend pas de l'épaisseur du composant, elle dépend uniquement des travaux de sortie de l'anode et la cathode et de la différence entre les niveaux d'énergies des couches ETL et HTL. Tandis que la tension de fonctionnement du composant est réduite avec la réduction de l'épaisseur du composant ; celle-ci varie de :

9V pour une épaisseur de composant de 80nm/80nm, 8V pour 70nm/70nm, 7V pour 60nm/60nm et 6V pour 50nm/50nm. Et la luminescence de seuil varie de 6V, 5V, 4V, 3V respectivement pour les épaisseurs de composants varie comme : 80nm/80nm, 70nm/70nm, 60nm/60nm et 50nm/50nm.

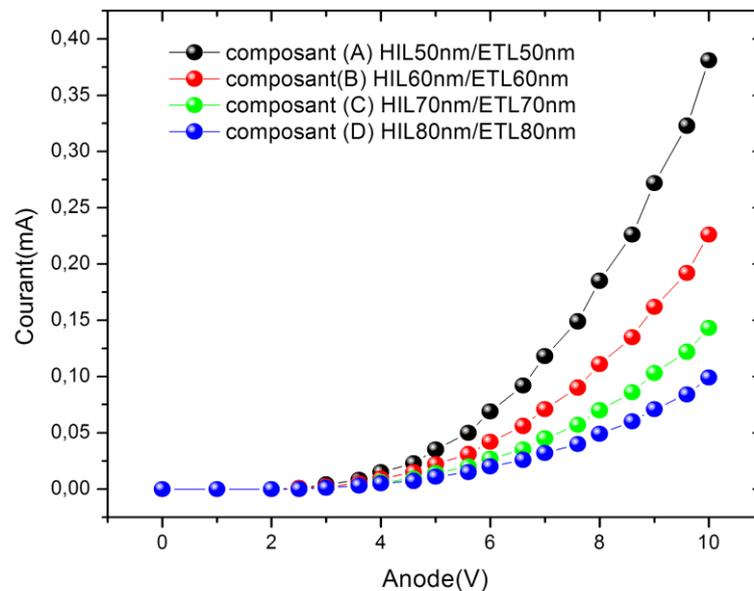


Figure 3.13 :(I-V) caractéristiques pour composant OLEDs (A-D) dont l'épaisseur du composant varie de 100nm à 160nm

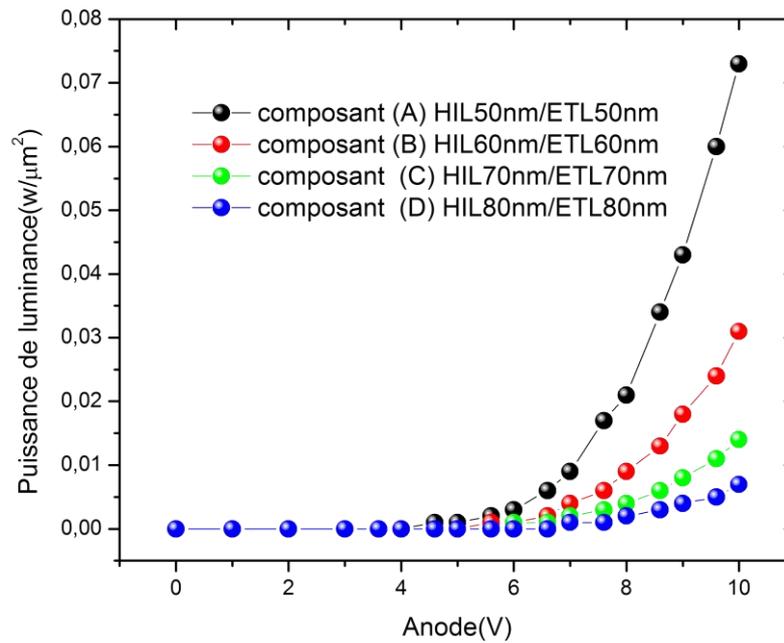


Figure 3.14 (L-V) Courbe de OLEDs (A-D) dont l'épaisseur du composant varie de 100nm à 160nm

Les résultats de simulation montrent qu'à chaque fois que l'épaisseur du composant est réduite, on obtiendra une augmentation importante de la puissance de luminance émise, réduction de la tension de fonctionnement ainsi qu'une minimisation importante du temps de réponse de la structure, et cela est dû à [42] :

1. La mobilité des porteurs de charges des matériaux organiques étant très faible, cela convient à réduire au maximum l'épaisseur du composant.
2. L'existence de densité de pièges dont leurs présences joue le rôle de centre de recombinaisons non radiatives (centre tueur d'électroluminescence).
3. Réduction de la capacitance de la structure comme déjà mentionné dans le chapitre 1.

### 3.5. Conclusion

Notre étude par simulation sur les diodes électroluminescente organique à deux couches, concerne d'abord la variation de l'épaisseur de la couche HIL (10nm-50nm), ce qui nous a donné : un taux de recombinaison Langevin de  $2.11 \times 10^{27}$  ( $\text{cm}^{-3}/\text{s}$ ), une densité des excitons type singulet de  $2.72 \times 10^{16}$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) et une puissance de luminance d'une valeur

de  $1.15\text{W}/\mu\text{m}^2$  atteinte au centre du composant (50nm/50nm). Ensuite, il a été démontré que la position de la zone de recombinaison dépend de l'épaisseur de la couche HIL, et que les recombinaisons électrons-trous seront confinées dans la couche  $\text{Alq}_3$  à l'interface HIL/ETL. Le résultat obtenu coïncide avec ce qui a été annoncé expérimentalement par C.W.Tang [39] ; comme indique le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Tableau comparative représente la distance de recombinaison électrons-trous à l'interface HIL/ETL avec référence [39] :

Distance de recombinaison électrons-trous à l'interface HIL/ETL	Ref
Nos résultats	200Å
Résultats de W.Tang	300Å [39]

Également, une étude a porté sur l'effet de la hauteur de barrière énergétique (métal/semi-conducteur organique), côté anode et côté cathode sur les performances des OLEDs. On peut dire que le mode de conduction des OLEDs dépend de la hauteur de la barrière énergétique entre métal/organique. Pour une faible hauteur de la barrière d'injection de trous ( $\phi_{bh} < 0.3\text{eV}$ ), le courant n'est plus conditionné que par le volume du matériau est limité par la densité des pièges (TCLC) sous un champ électrique moyen, et lorsque le champ électrique augmente le courant est limité par la charge d'espace (SCLC), et dans ce cas le contact est considéré comme ohmique. Lorsque la hauteur de la barrière d'injection de trous ( $\phi_{bh} \geq 0.3\text{eV}$ ) le courant est décrite par l'équation de Fowler- Nordheim, donc le courant est limité par l'injection. Il a été constaté que lorsque la hauteur de la barrière sera faible, cette dernière favorise l'injection de charges dans la zone de recombinaison et le taux de recombinaison Langevin devient important et une diminution importante de la tension de seuil, par conséquent une augmentation de la puissance lumineuse, donc une amélioration importante de la durée de vie du composant. En dernier ; on a ciblé l'effet de la variation de l'épaisseur du composant sur la puissance de luminance émise et le résultat indique qu'il est impératif de réduire l'épaisseur du composant ; ceci revient à la faible mobilité des porteurs (point faible majeur des matériaux organiques), et à la présence des densités de pièges. Et de cela a pour but de minimiser la capacitance et de réduire le temps de réponse de la structure.

# CHAPITRE IV

## ETUDES ET MODELISATION DES DIODES OLEDs

### MULTICOUCHES

#### 4.1. Introduction

Dans ce chapitre une étude comparative a été évoquée entre quatre dispositifs OLEDs ; à savoir :

- Le dispositif bicouche (A) constitué de couche d'injection de trous (HIL) et couche de transport d'électrons (ETL).
- Le dispositif multicouche (B) constitué de couche HIL, couche de transport de trous (HTL,  $\alpha$ -NPD: N, N' – di (naphthalen-1-yl)- N, N' – diphenylbenzidine) et couche ETL.
- Le dispositif multicouche (C) constitué de couche HIL, couche de transport de trous (HTL, TAPC : 1,1-Bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane) et la couche ETL.
- Le dispositif multicouche (D) constitué de couche HIL, couche de transport de trous (HTL, p-TTA: tri (p-terphenyl-4-yl) amine) et la couche ETL.

La première partie de l'étude concerne ; l'injection de charges ; le taux de recombinaison Langevin, la densité d'excitons singulet et la luminance qui s'est basée sur l'influence du matériau de transport de trous sur les performances des OLEDs à trois couches. A cet effet, nous avons décidé d'utiliser trois différents matériaux HTL tels que :  $\alpha$ -NPD, TAPC et p-TTA [16-19] avec le même matériau transporteur d'électrons Alq<sub>3</sub>.

La deuxième partie traite les mêmes objectifs que l'étude des OLEDs fluorescentes vertes à quatre différents matériaux transporteurs d'électrons (Electron Transport Material ETM). Ces derniers possèdent des différentes mobilités d'électrons et différentes barrières à injections d'électrons et différentes barrières de blocage de trous.

#### 4.2. Effet de la variation du matériau de transport de trous HTL sur les performances des OLEDs

A cet stade ; nous allons démontrer que les OLEDs multicouches sont plus efficaces que les OLEDs bicouches. Notamment, deux conditions sont nécessaires pour avoir une meilleure luminance : en premier lieu, il s'agit de l'injection de porteurs de charges des électrons et trous qui doivent être en équilibre entre eux afin de réduire les recombinaisons non radiatives. En deuxième lieu, il est important que la position de la zone de recombinaison soit au centre du composant, il a été également démontré que le TAPC est le meilleur matériau utilisé comme transporteur de trous, à cause de sa meilleure mobilité de trous et son niveau élevé de LUMO 2.0eV, ce qui permet d'empêcher le déplacement des électrons vers l'anode et les maintenir confinés à l'interface TAPC/EML favorisant la réduction des courants de fuite.

Tableau 4.1. Montre les niveaux d'énergies HOMO et LUMO, T<sub>g</sub> (température de cristallisation) et de la mobilité des trous des matériaux transporteurs de trous utilisés dans notre étude.

<b>Matériaux transporteurs de trous</b>	<b><math>\alpha</math>-NPD</b>	<b>TAPC</b>	<b>p-TTA</b>
[References]	[53, 79]	[80, 81, 82]	[83, 84]
HOMO (eV)	5.5	5.5	5.6
LUMO (eV)	2.5	2.0	2.6
T <sub>g</sub> (C°)	100	89	107
$\mu_h$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	6.1.10 <sup>-4</sup>	1.10 <sup>-2</sup>	6.9.10 <sup>-3</sup>

La structure et le diagramme schématique des niveaux d'énergie de l'OLED à base d'Alq<sub>3</sub> comme couche de transport d'électron et couche émettrice à trois différents matériaux transporteurs de trous est représentée sur la figure 4.1.(a.b). Les quatre appareils OLEDs, HIL/HTL/ETL se structurent comme suit :

Dispositif A : pas de HTL /1-naphdata (50nm)/Alq<sub>3</sub> (50nm).

Dispositif B : 1-naphdata (40 nm)/  $\alpha$ -NPD (10 nm)/ Alq<sub>3</sub> (50 nm).

Dispositif C : 1-naphdata (40 nm)/ TAPC (10 nm)/ Alq<sub>3</sub> (50 nm).

Dispositif D : 1-naphdata (40 nm)/ p-TTA (10 nm)/ Alq<sub>3</sub> (50 nm)

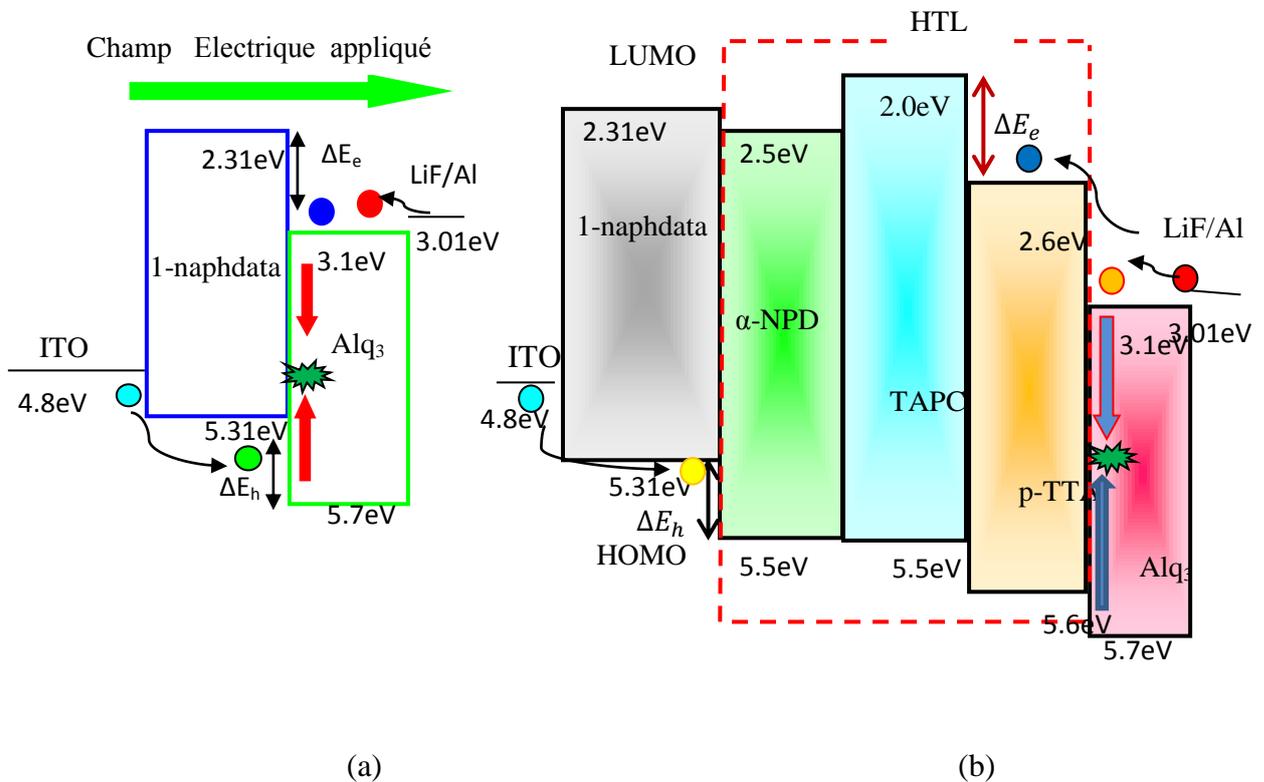


Figure 4.1 (a,b) . diagramme des niveaux d'énergie d'une OLED fluorescente verte à base de Alq<sub>3</sub> à trois différents HTL ( $\alpha$ -NPD, TAPC, p-TTA), (a) ITO/1-naphdata (50nm)/Alq<sub>3</sub>(50nm)/LiF/Al, b ) ITO/1-naphdata (40nm) /HTL(10nm)/Alq<sub>3</sub>(50nm) /LiF/Al

En appliquant une différence de potentiel électrique de 7V entre l'anode et la cathode, les électrons seront injectés de la cathode vers le niveau LUMO de la couche ETL; en même temps, les trous sont injectés de l'anode vers le niveau HOMO de la couche HIL.

Les charges injectées migrent vers le matériau organique sous l'influence d'un champ électrique externe et la recombinaison se produit au niveau de l'hétérojonction pour former les excitons. Une partie de ces derniers se désexcite de façon radiative pour donner naissance au phénomène d'électroluminescence.

La figure 4.2 représente les caractéristiques (I-V) des OLEDs étudiées basées sur différents matériaux HTL.

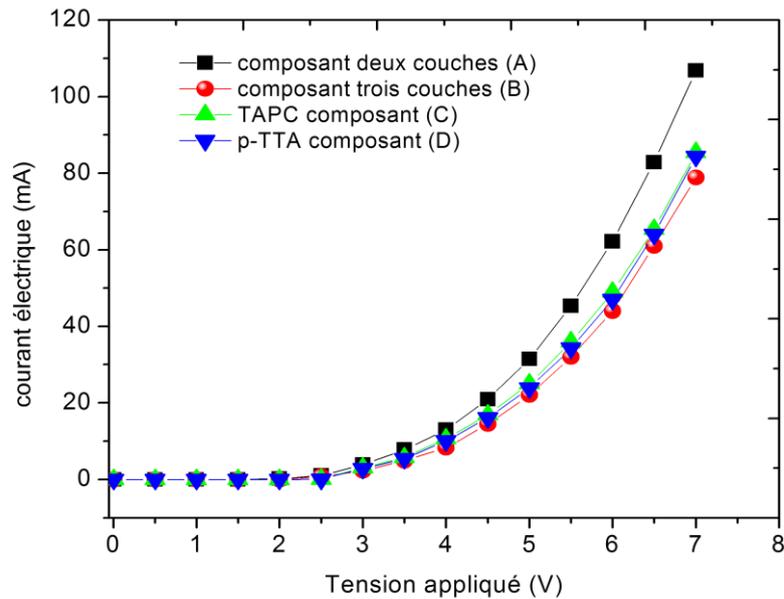


Figure 4.2 : I-V Caractéristiques d'une série de composants OLEDs (A-D) à 7V

Le dispositif bi-couches (A) présente tension de seuil la plus basse de 2,5 V, et pour les dispositifs à base de :  $\alpha$ -NPB (dispositif B), TAPC (dispositif C) et p-TTA (dispositif D) ont une tension de seuil de 3,5 V [80]. On remarque par exemple que lorsque le courant sera de 20 mA, la tension de fonctionnement du dispositif bicouche est de 4,3 V, tant-dis que les autres dispositifs auront la même tension de fonctionnement d'environ 5 V.

La figure 4.3 représente la distribution de la densité des porteurs de charges en fonction de la position  $x$  de l'anode. Les trous s'accablent du côté avant à l'interface HIL/ETL (50nm/50nm) en raison de la différence entre les niveaux d'énergies HOMO  $\Delta E_h$ . La couche HIL ne transporte que les trous et bloque le mouvement des électrons injectés depuis la cathode [53, 85], tandis que les électrons s'accablent au front de l'interface HIL/ETL (côté ETL) en raison de la différence entre les niveaux LUMO  $\Delta E_e$  [53, 85, 86]. Nous avons obtenu une concentration équilibrée des charges  $1.2 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$  à l'interface, au centre du composant (50nm/50nm), et les charges accumulées créent ainsi la zone de recombinaison [87, 88-92]. Dans le dispositif multicouche (B), on a ajouté une couche intermédiaire entre les deux couches HIL/ETL ; résultat : les niveaux énergétiques HOMO et LUMO forment une barrière énergétique en cascade «energetic-staircase » [53]. Les trous ont traversé la barrière énergétique entre les niveaux HOMO des deux couches organiques  $\Delta E_h$  [93, 94]. En effet les résultats de simulation sur la figure 4.4 montrent que les porteurs de charges s'accablent à l'interface HTL/ETL [89-91,95].

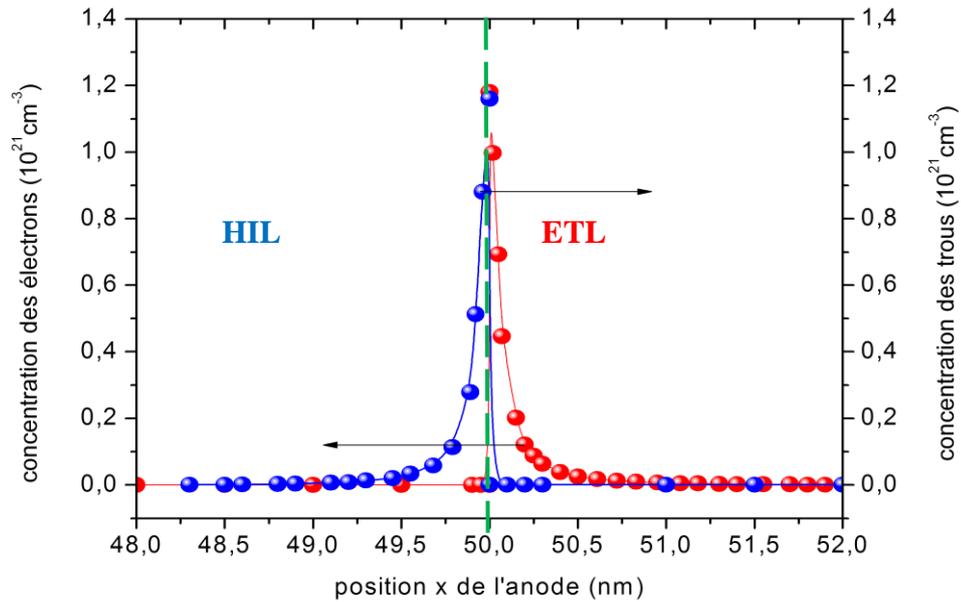


Figure 4.3 : Distribution des porteurs de charges libre du composant (A)

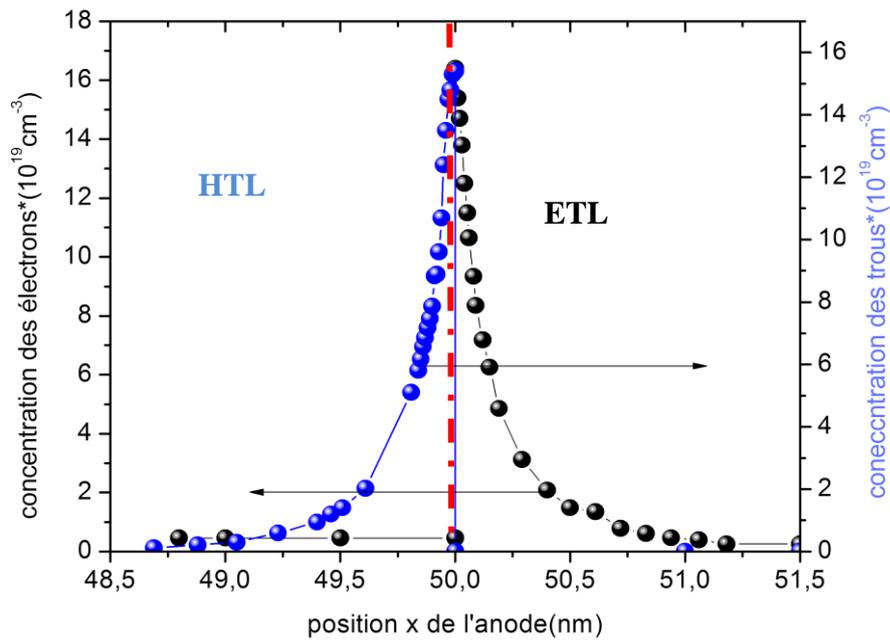


Figure 4.4 : Distribution des porteurs de charges libre du composant (B)

Il a été constaté que le dispositif (C) avec TAPC comme matériau HTL donne une concentration maximale de porteurs de charges en raison de sa mobilité de trous élevée  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (figure 4.5) ainsi que le dispositif p-TTA présente une faible concentration suite à sa faible mobilité  $6,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  par rapport à TAPC (figure 4.6) [80-82].

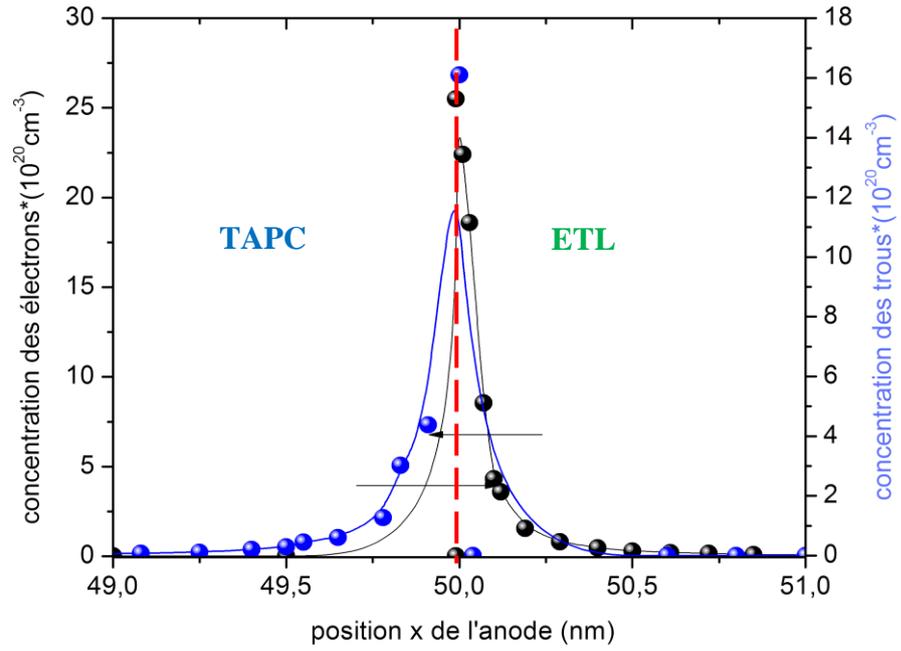


Figure 4.5 : Distribution des porteurs de charges libre du composant (C)

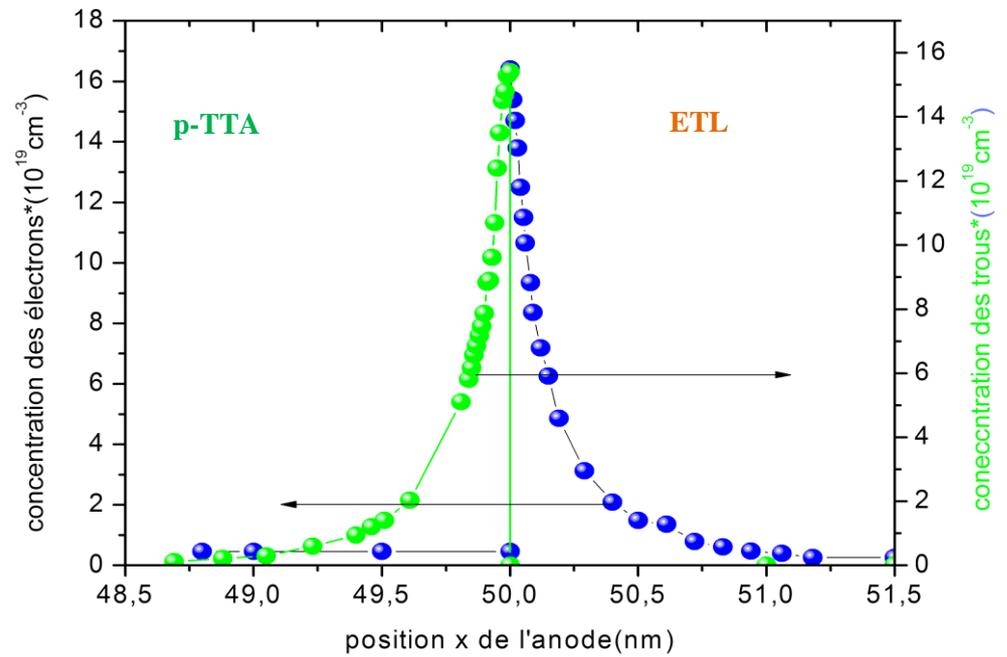


Figure 4.6 : Distribution des porteurs de charges libre du composant (D)

Le taux de recombinaison Langevin d'une série de dispositifs OLEDs (A-D) à 7V est représenté sur la figure 4.7, il a été constaté que les recombinaisons radiatives des porteurs de charges libres injectés électrons et trous ont eu lieu au niveau de la couche  $\text{Alq}_3$ , et se situe à environ 200 Å de l'interface HTL/ETL où la couche  $\text{Alq}_3$  joue le rôle d'une couche émissive (EML). Les résultats obtenus sont ceux réalisés expérimentalement par C.W.Tang [39 ,99]. Notons que le flux de photon sera réfléchi par la cathode formée de LiF/Al. La recombinaison des porteurs de charges libres pour le dispositif (A) est confinée à une région très étroite dans EML avec un taux de  $1,49.10^{25} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ , et un faible taux de recombinaison pour le dispositif (B) et (D) avec  $\alpha\text{-NPD}$ , p-TTA comme matériaux HTL respectivement en raison de la faible mobilité des trous  $6.1.10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  et  $6.9.10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  respectivement. Et pour le dispositif (C) présentant une grande zone de recombinaison et indiquant un taux de l'ordre de  $1,36.10^{26} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ , car le TAPC représente la mobilité des trous la plus élevée  $10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [82] avec une excellente valeur LUMO de (2 eV), servant à bloquer efficacement les électrons à l'interface TAPC / EML ( $\Delta E_e = 1,1 \text{ eV}$ ) et les empêche à escarper vers l'anode favorisant ainsi la recombinaison des excitons dans l'EML [82,85].

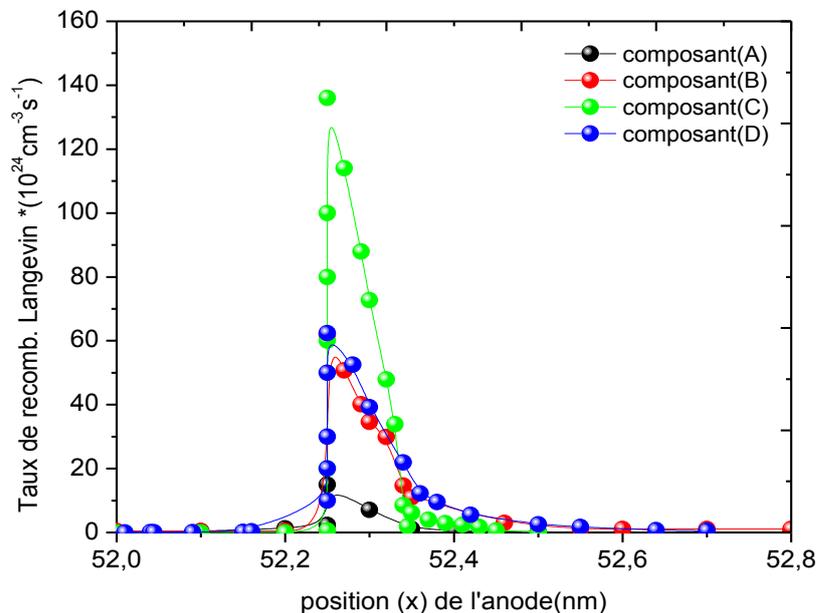


Figure 4. 7: Taux de recombinaison Langevin d'une série de composants OLEDs (A-D) à.

Notamment, nous avons observé les mêmes résultats pour la densité d'excitons singlet représentée sur la figure 4.8, car la recombinaison de Langevin entraîne la formation d'excitons singlet et triplet, avec un rapport de 1:3 dû à la statistique de spin. L'émission de lumière fluorescente due aux recombinaisons radiatives ne peut être obtenue qu'à partir de la d'excitation radiative de l'exciton singlet [100,101]. L'exciton diffuse d'une concentration élevée vers les faibles concentrations, et s'étendra à environ 30 nm de l'interface HTL/ETL dans l'EML et formera la zone émettrice [102,103].

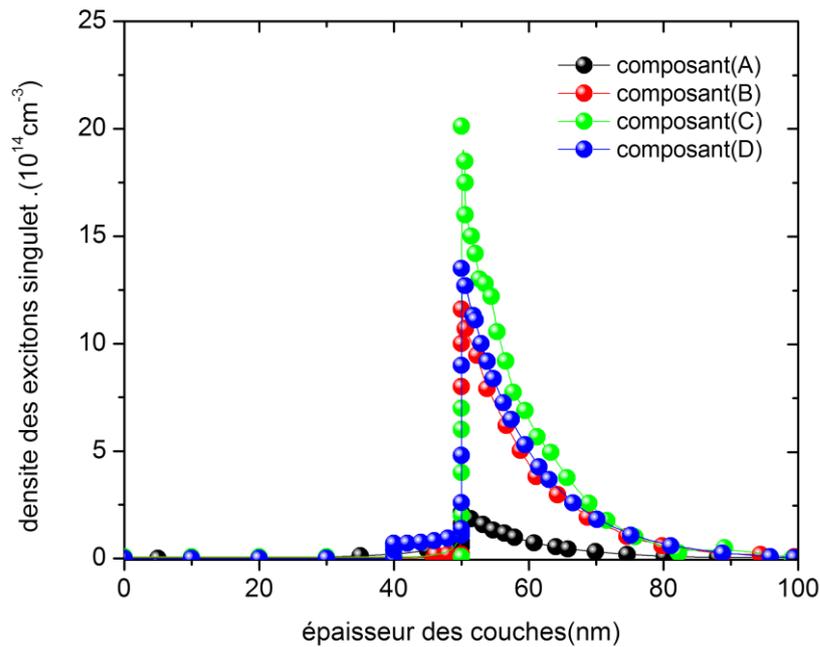


Figure 4.8: Densité des excitons singlet d'une série de composants OLEDs (A-D) à 7V

L'énergie de l'exciton émet un photon, dont la couleur de la lumière émise peut être choisie [93,104] :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.1)$$

où ;  $\lambda$  est la longueur d'onde d'émission.

La validation de notre modèle numérique est représentée sur la figure 4.9 et met en évidence les caractéristiques (J-L) d'une série de dispositifs OLEDs (A-D) avec les résultats expérimentaux de la référence [80]. Le calcul de la luminance en ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) est donné par la relation (2.49) [53,105] :

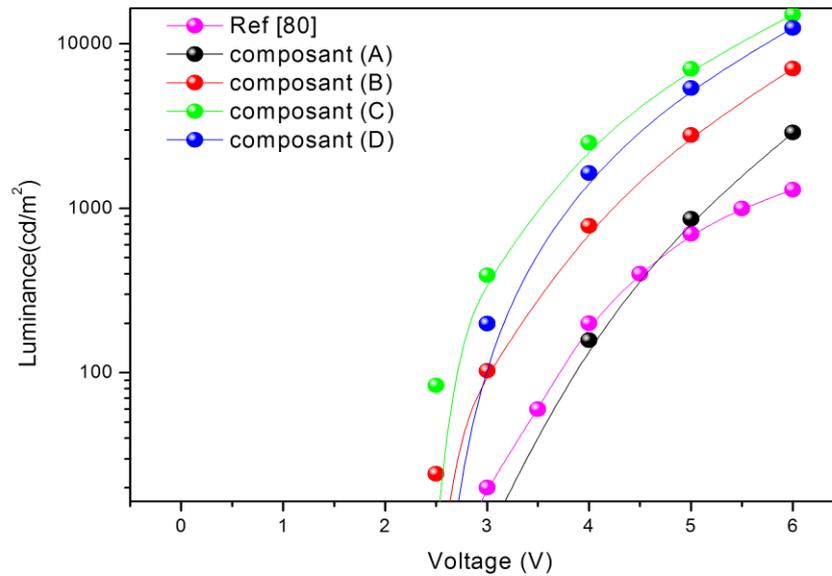


Figure 4.9 : L-V caractéristiques d'une série de composants OLEDs (A-D) à 6V comparés à la référence [80]

Tableau 4.2 : Tableau comparative représente différentes structures avec les références [62, 87] :

	Tension de seuil (V)	Taux recomb.Langevin ( $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ )	puissance de luminescence ( $\text{W}/\mu\text{m}^2$ )	Ref
Dispositif A	2.5	$1.49.10^{25}$	$9.93.10^{-3}$	
		$2.10^{25}$		[87]
Dispositif B	3.5	$6.19.10^{25}$	0.043	
		$3.10^{24}$		[62]
Dispositif C	3.5	$1.36.10^{26}$	0.075	
Dispositif D	3.5	$6.24.10^{25}$	0.05	

Les spectres de puissance de luminance en fonction de la tension d'une série de dispositifs OLEDs (A-D) sont représentés sur la figure 4.10. Ces spectres coïncident avec les résultats discutés préalablement. Le dispositif (A) a une puissance de luminance minimale ( $9.93.10^{-3}\text{W}/\mu\text{m}^2$ ), cette faible valeur peut être expliquée par une insuffisante génération d'exciton en volume dans EML, de même on a des recombinaisons directes responsables

de la formation de l'exciplex ; celui-ci est une quasi particule, se désexcite d'une manière non radiative [53,106], ceci revient à une hauteur relativement élevée de la barrière énergétique  $\Delta E_h = 0.39\text{eV}$  empêchant les porteurs de charges de traverser l'interface HIL/ETL [87]. Le dispositif (B) constitué d'une couche de confinement HTL réduisant la barrière énergétique des trous ont des barrières en cascades  $\Delta E_{1h} = 0.19\text{eV}$  et  $\Delta E_{2h} = 0.2\text{eV}$  ayant pour but de séparer les porteurs de charges libres accumulés à l'interface organique/organique, afin d'empêcher la formation de l'exciplex pour diminuer les recombinaisons d'interface directe. L'addition de la couche HTL est une source efficace permettant la création des excitons en volume (the bulk exciton) de type Frenkel et participe aux recombinaisons radiatives et entraîne une augmentation de la puissance de luminance  $0,043\text{ W}/\mu\text{m}^2$  [53,93, 96, 97]. Pour le dispositif (D) à base de p-TTA comme matériau HTL, nous avons remarqué une augmentation de puissance de luminance modérée de l'ordre de  $0,05\text{ W}/\mu\text{m}^2$ , en raison de sa mobilité élevée des trous ( $6.9 \cdot 10^3\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) par rapport à la mobilité de  $\alpha\text{-NPD}$  ( $6 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [80]. Le dispositif (C) présente une barrière de blocage des électrons  $\Delta E_e = 1.01\text{eV}$  au niveau de la couche EML, indiquant une puissance de luminance maximale de  $0,075\text{ W}/\mu\text{m}^2$ . Ces performances sont principalement attribuées à la bonne mobilité des trous et son niveau élevé de LUMO (2eV) ; qui est un paramètre important favorisant le blocage des électrons à l'interface ETL/HTL. On peut dire que la puissance luminance est fortement liée à la densité d'excitons générés dans l'EML et à la concentration équilibrée entre les électrons et les trous à l'interface [82, 107].

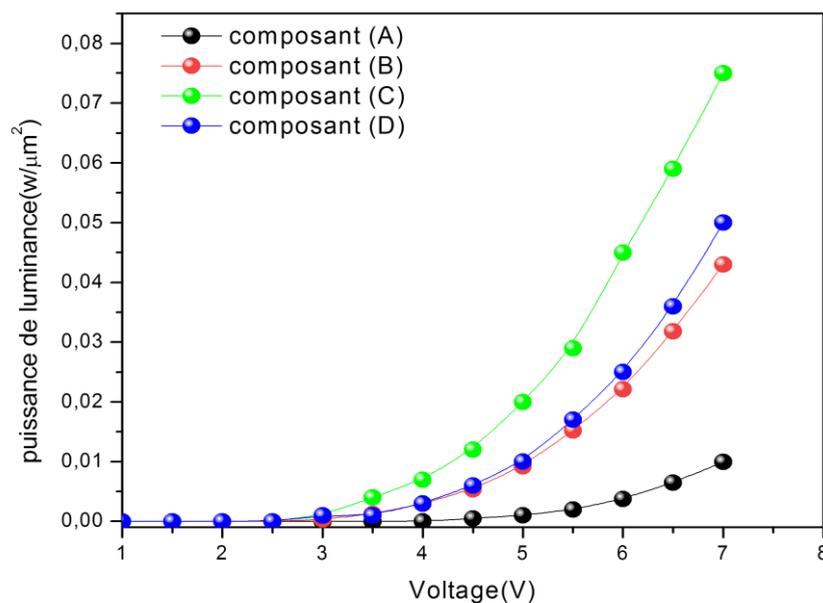


Figure 4.10 : La puissance de luminance pour une série d'OLEDs (A-D)

En résumé ; l'étude faite sur une série de dispositifs OLEDs (A-D), nous a montré que pour le dispositif à deux couches nous avons obtenu une faible puissance de luminance  $9.93.10^{-3} \text{ W}/\mu\text{m}^2$ , tant dis que pour le dispositif à trois couches à base de  $\alpha$ -NPD comme matériau HTL, on a obtenu une augmentation de la puissance de luminance de l'ordre de  $0,043 \text{ W}/\mu\text{m}^2$ , qui est dû à une augmentation de la densité des excitons type singulet  $1.16.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Ensuite, nous avons utilisé TAPC, p-TTA comme matériau de couche de transport de trous, nous avons conclu que le dispositif à base de TAPC donne les meilleures caractéristiques, en raison d'une haute mobilité des trous ( $1.10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et son excellent niveau LUMO 2.0eV qui empêche le déplacement des électrons d'EML vers l'anode. Également une puissance de luminance maximale de  $0.075 \text{ W}/\mu\text{m}^2$  ceci est dû à une importante densité d'excitons singulet de  $2.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Nous concluons que les performances des OLEDs sont contrôlées par le type de matériaux HTL utilisés (Tg, mobilité) ainsi que par la hauteur de la barrière énergétique à l'interface HTL/ETL (organique/organique) et de l'interface (anode/organique), donc le matériau TAPC peut être considéré en tant que matériau HTL prometteur pour les futures applications des OLEDs.

#### 4.3. Effet de la variation du matériau de transport des électrons sur les performances des OLED

A ce stade, on évoquera les caractéristiques électriques et optiques des OLEDs fluorescentes vertes, constitués de quatre matériaux transporteurs d'électrons différents (Electron Transport Material ETM), notamment: la tension de seuil, la tension de fonctionnement, la densité de courant, le taux de recombinaison Langevin, la densité des excitons singulet, la largeur de la zone de recombinaison (RZ), la luminance, EQE et l'efficacité énergétique [108]. Parmi les matériaux ETMs les plus utilisés : Bphen (4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)[109], Alq<sub>3</sub>Tris(8-hydroxyquinoline aluminium) [109], TPBi (2,2',2''-(1, 3,5-benzinetriyl)-tris(1-phényl-1-H-benzimidazole)[109,110], TAZ (3-phényl-4(10-naphtyl)-5-phényl-1,2,4-triazole) [111,112]. Les matériaux ETMs possèdent des mobilités des électrons différents, de différentes barrières d'injections d'électrons  $\Delta\phi_{be}$  et des différentes hauteurs des barrières énergétiques permettant le blocage de trous ( $\Delta E_h$ ) entre les niveaux de l'orbite moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) des EML/ETM.

Figure 4.11. Représente les diagrammes des niveaux d'énergies de l'OLED étudiées, la structure des couches et la surface émissive de l'appareil était de  $0,1 \text{ cm}^2$  [112].

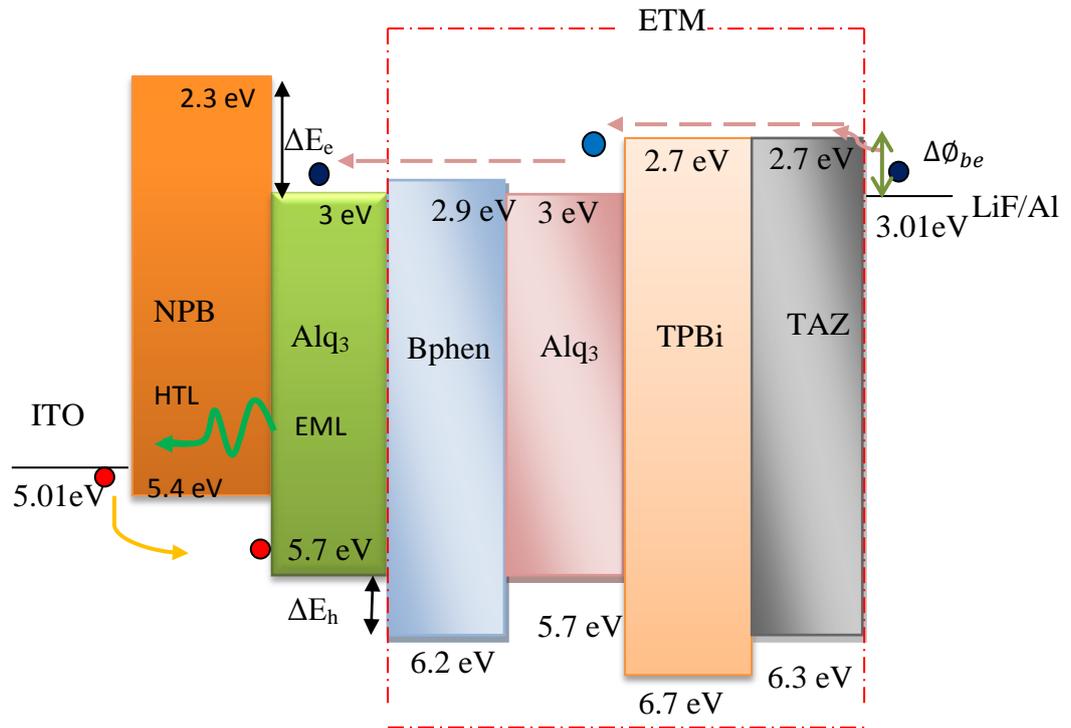


Figure 4.11 : Diagramme d'énergies d'une OLED fluorescente verte avec quatre ETM différents (Bphen, Alq<sub>3</sub>, TPBi, TAZ) [112] ITO/NPB (50nm)/Alq<sub>3</sub>(30nm)/ETMs (30nm) /LiF/Al

Tableau 4.3 : Affiche diverses performances des matériaux de transport d'électrons (ETM) (valeurs T<sub>g</sub>, mobilité, niveaux HOMO et LUMO).

Matériaux de transport d'électrons	Bphen	Alq <sub>3</sub>	TPBi	TAZ
[References]	[82,109]	[108,109,114]	[82,109]	[111,112]
HOMO (eV)	6.2	5.7	6.7	6.3
LUMO (eV)	2.9	3.0	2.7	2.7
T <sub>g</sub> (C <sup>0</sup> )	66	175	127	-
μ <sub>e</sub> (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	3.25.10 <sup>-4</sup>	1.51.10 <sup>-7</sup>	6.53.10 <sup>-5</sup>	1.57.10 <sup>-6</sup>
μ <sub>e</sub> (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )		8.05.10 <sup>-6</sup>		

Les quatre dispositifs OLEDs, sont sous forme: HTL/EML/ETMs (Bphen, Alq<sub>3</sub> TPBi, TAZ) et se structurent comme suit [112] :

ITO/NPB (50nm)/ Alq<sub>3</sub> (30nm)/Bphen (30nm)/LiF/Al nommé dispositif Bphen.

ITO/NPB (50nm)/ Alq<sub>3</sub> (30nm)/Alq<sub>3</sub>(30nm)/LiF/Al nommé dispositif Alq<sub>3</sub>.

ITO/NPB (50nm)/ Alq<sub>3</sub> (30nm)/TPBi (30nm)/LiF/Al nommé dispositif TPBi.

ITO/NPB (50nm)/ Alq<sub>3</sub> (30nm)/TAZ (30nm)/LiF/Al nommé dispositif TAZ.

La figure 4.12. Montre les caractéristiques (J-V) des OLEDs fluorescentes vertes à quatre ETMs différents à 12V, le dispositif Bphen a une tension de seuil la plus basse de 2V et les dispositifs à base de Alq<sub>3</sub> et TPBi ont une même tension de seuil de 3.9eV, le dispositif TAZ indique une tension de seuil la plus élevée de l'ordre de 4,7V ; par exemple, pour obtenir la densité de courant de 5 mA/cm<sup>2</sup>, la tension de fonctionnement des OLEDs avec Bphen, Alq<sub>3</sub>, TPBi et TAZ respectivement est : 7,6 V, 8,6 V, 9,6 V, 11,4 V. On a déduit que ces résultats sont influencés par la mobilité et les niveaux d'énergies des différents ETMs comme le montre la figure 4.11

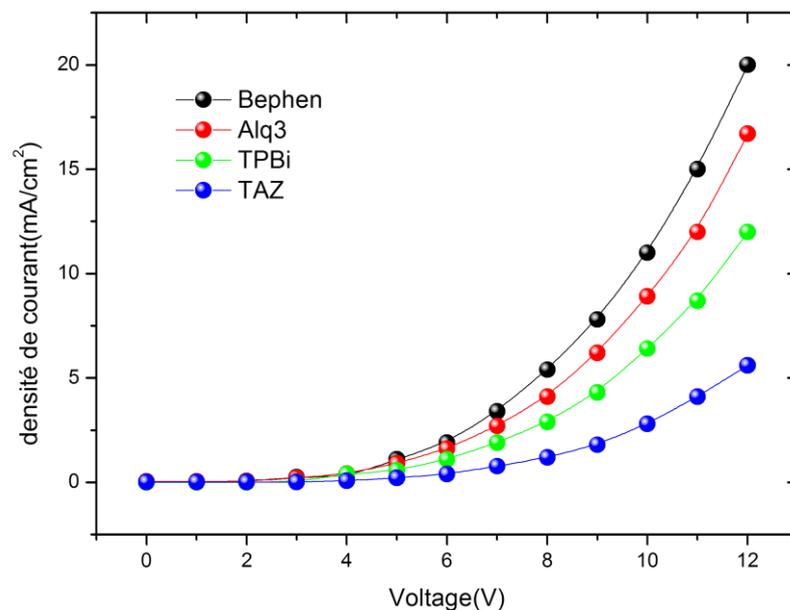


Figure 4.12 : J-V caractéristiques des OLEDs à quatre ETMs : Bphen, Alq<sub>3</sub>, TPBi, TAZ

Les dispositifs à base de Bphen et Alq<sub>3</sub> présentent un niveau LUMO aligné avec le niveau de Fermi du LiF/Al (la cathode); permettant une injection facile des électrons de la cathode vers les niveaux LUMO de la couche ETL de ces deux appareils. Et concernant

les dispositifs TPBi et TAZ, les électrons surmontent une barrière d'énergie interfaciale de  $\Delta\phi_{be} = 0,3$  eV existant entre le travail de sortie de la cathode et le niveau LUMO de l'ETL. [112]. Nous remarquons également l'existence de trois régions dans les courbes (J-V), la première, concerne les basses tensions c'est la région ohmique, pour la deuxième région lorsque la polarisation augmente, dans ce cas le courant sera limité par les charges piégées (TCLC) et tandis que pour la région de haute tension, le courant sera limité par la charge d'espace (SCLC) [71, 112,115].

Les taux de recombinaison Langevin des OLEDs à quatre ETMs différents à 12V sont représentés sur la figure 4.13. On constate que les recombinaisons radiatives des porteurs de charges libres injectées électrons et trous injectés auront lieu à l'interface HTL/EML dans la couche émissive Alq<sub>3</sub> [116].

Le dispositif à base de Bphen possède un taux de recombinaison le plus élevé  $2.25 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , dont les causes sont cités comme suit:

1. Nous avons un équilibre de charge dans la couche émissive (EML) entre le courant de trous et le courant d'électrons injectés de l'anode et de la cathode respectivement [82].
2. La mobilité des trous de HTL (NPB) est de  $2.6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  coïncide avec celle de la mobilité des électrons de Bphen qui est de  $3.25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [112, 113].
3. L'alignement du niveau LUMO de Bphen avec le travail de sortie de LiF/Al  $\Delta\phi_{be} = 0 \text{ eV}$  permet une injection des électrons facile.
4. Bphen présente une double fonction ; on peut l'utiliser comme couche de blocage des trous (Hole Bloking Layer HBL), en raison de l'existence d'une barrière d'énergie entre les niveaux HOMO d'EML et Bphen ( $\Delta E_h = 0,5$  eV) qui favorise le confinement des trous entre EML et Bphen comme indique la figure (4.14.a), ou couche de transport des électrons [109,117].

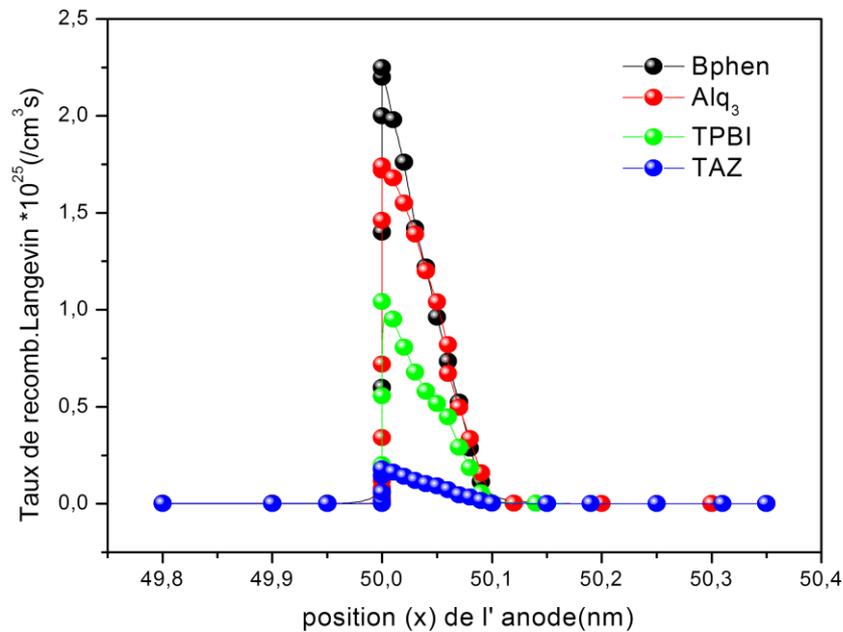
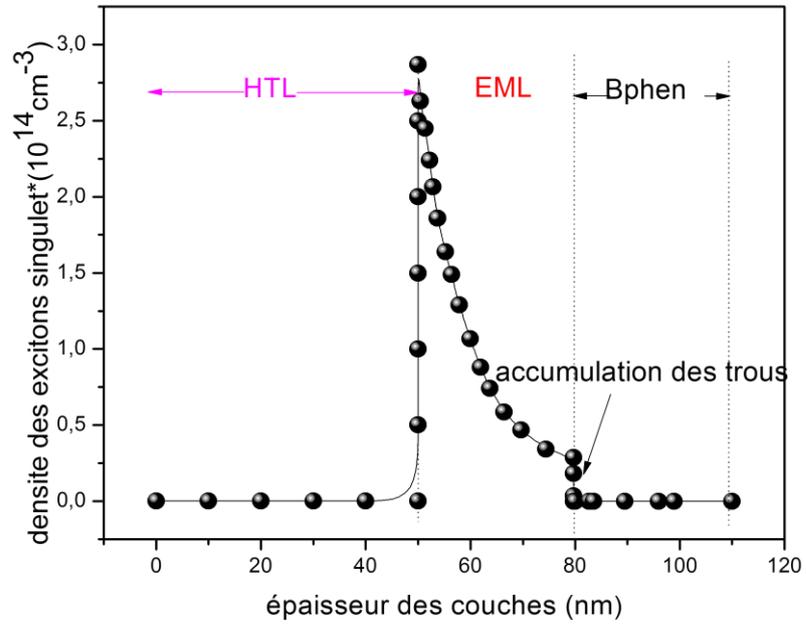


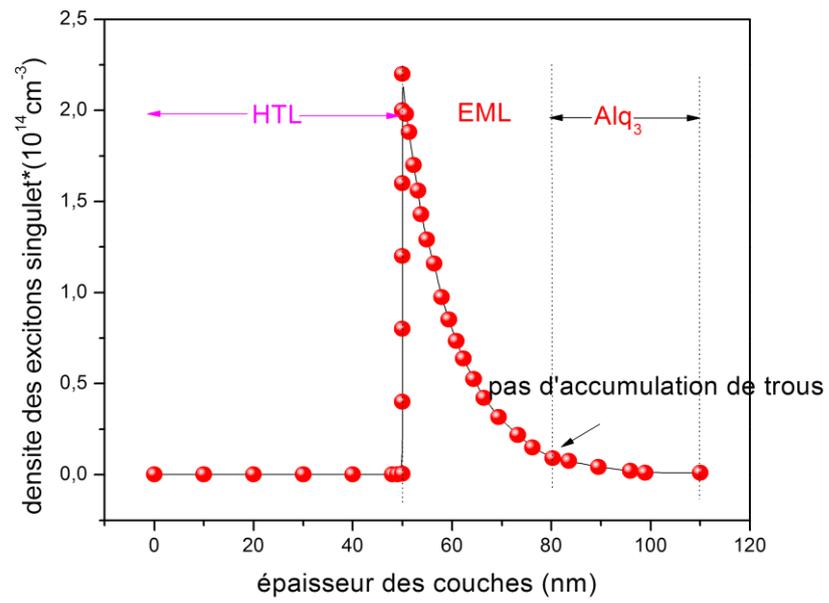
Figure 4.12 : Taux de recombinaison Langevin pour les OLEDs à quatre ETMs différents

D'autre part, le dispositif Alq<sub>3</sub> agit uniquement comme une couche de transport d'électron et il ne contient pas de barrière d'énergie qui permet l'accumulation de trous à l'interface EML/ETL et la formation d'excitons s'affaiblie à une valeur de l'ordre de  $1.74 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  comme indiqué dans la (figure 4.14.b) [114].

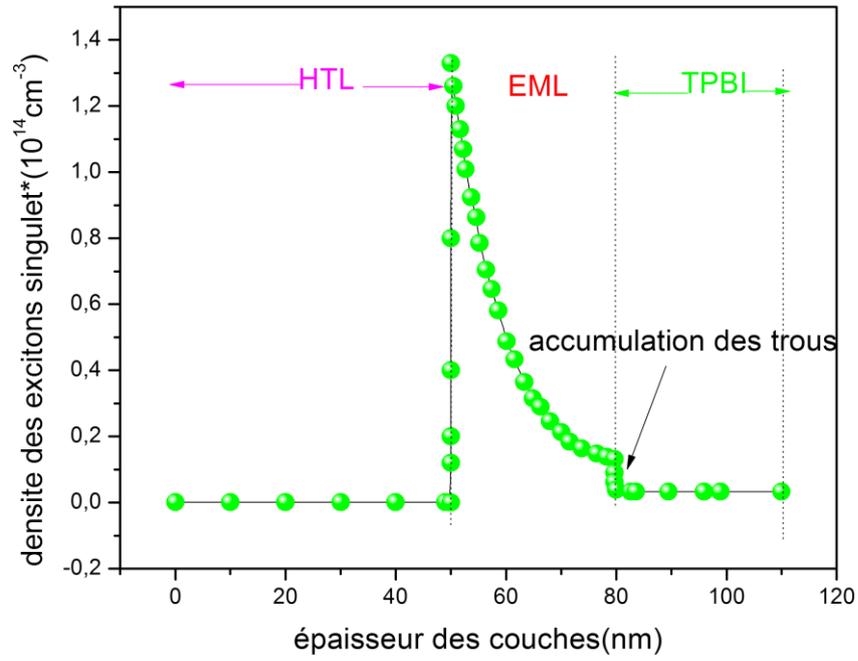
D'ailleurs, les appareils à base de TPBi et TAZ ont un taux de recombinaison respectivement égal à  $1.04 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  et  $1.79 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Néanmoins, le dispositif TAZ a donné un faible taux de recombinaison, ce qui est dû à la faible mobilité des électrons  $\mu_e = 1.57 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [114], et sont en déséquilibre de charges avec la mobilité des trous de la couche HTL (NPB), tels que  $\mu_h = 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . En outre, il a été constaté que l'équilibre entre courant d'électrons et courant de trous favorise l'augmentation des recombinaisons radiatives et donc l'étendue de la zone de recombinaison (ZR) [118]. Ces constats peuvent être vérifiés en comparant la densité d'excitons singulet et la zone d'émission pour les appareils avec: (a) Bphen, (b) Alq<sub>3</sub>, (c) TPBi, (D) TAZ, comme illustré dans la figure (4.15). Par ailleurs, on a déduit que la largeur de la zone d'émission dépend des ETMs utilisés, de même lorsque la mobilité des électrons augmente, la zone de recombinaison devient large dans l'EML [114]. Entre autres, la couche HTL à base de NPB permet une injection efficace des trous dans l'EML et permet le confinement des électrons dans l'EML, suite à l'existence de la barrière ( $\Delta E_e = 0,7 \text{ eV}$ ) entre les niveaux LUMO de HTL/EML.



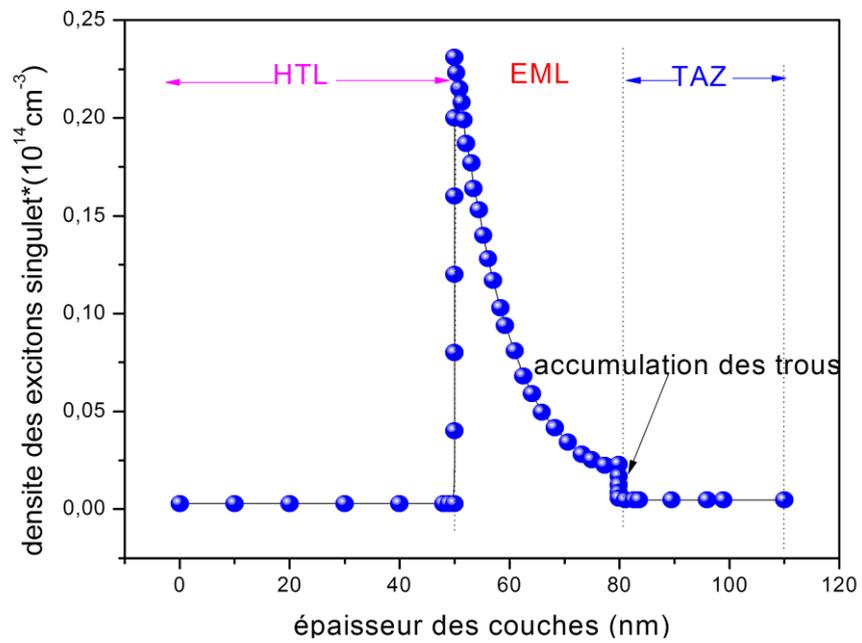
(a)



(b)



(C)



(D)

Figure 4.14 : Densité des excitons singulet et le contrôle de la zone d'émission des OLEDs avec : (a) Bphen, (b) Alq<sub>3</sub>, (c) TPBi, (D) TAZ

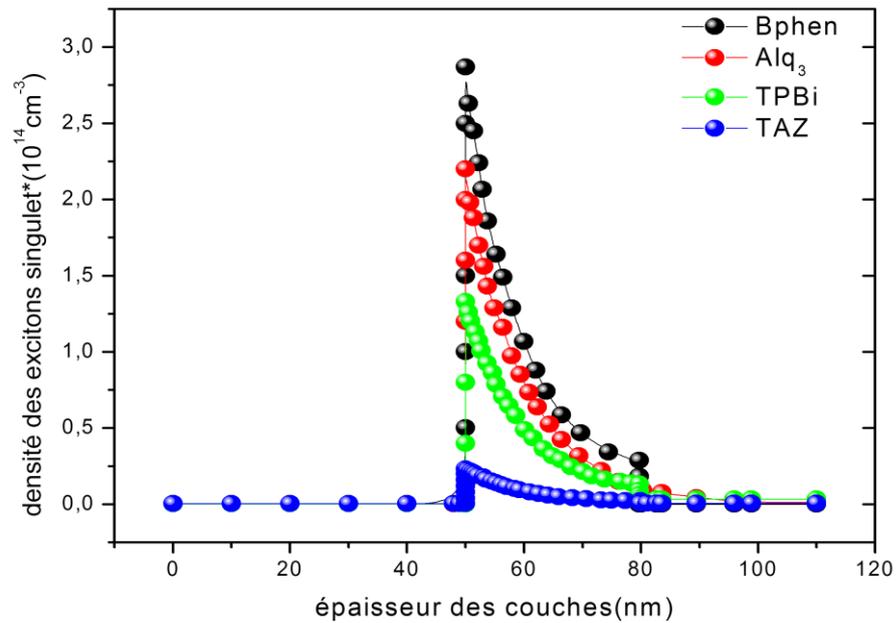


Figure 4.15 : Comparaisons de densité des excitons singulet et le contrôle de la zone d'émission ; zone pour des OLEDs avec : (a)Bphen, (b) Alq<sub>3</sub>, (c)TPBi, (D) TAZ

Les caractéristiques optiques des OLEDs formés à base de Alq<sub>3</sub> comme émetteur de lumière verte d'une longueur d'onde de 523 nm [112], représentées sur la figure (4.15) (L-V). Il s'agit des OLEDs à base de différentes ETMs, on a obtenu donc une luminance maximale, dont la valeur est de 4700cd/m<sup>2</sup> concernant l'OLED à base de Bphen, néanmoins, un équilibre a été observé entre la mobilité des électrons de Bphen  $3.25 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (ETL) et la mobilité des trous de HTL (NPB)  $2.6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , par conséquent, le taux de recombinaison a augmenté d'une valeur de  $2.25 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , de plus, une formation de densité d'excitons singulet de l'ordre de  $2.87 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , ensuite une brillance importante de l'appareil(A). Le seuil de la luminance était à environ 6 V pour les appareils à base de: Bphen, Alq<sub>3</sub> et TPBi ; et de 9 V pour l'appareil à base de TAZ. Ainsi, la luminance peut atteindre 1000cd/m<sup>2</sup> à environ 9V, 9,7V, 10,4V et 12,9V en ce qui concerne respectivement les appareils à base de : Bphen, Alq<sub>3</sub>, TPBi et TAZ. Comme il a été indiqué sur la figure (4.16) le dispositif Bphen est le plus brillant, car il possède la plus haute luminance, par contre le dispositif TAZ donne une luminance plus faible, à cause de sa faible densité d'excitons singulet générée dans l'EML. La luminance est calculée en (cd/m<sup>2</sup>) par la relation (2.49).

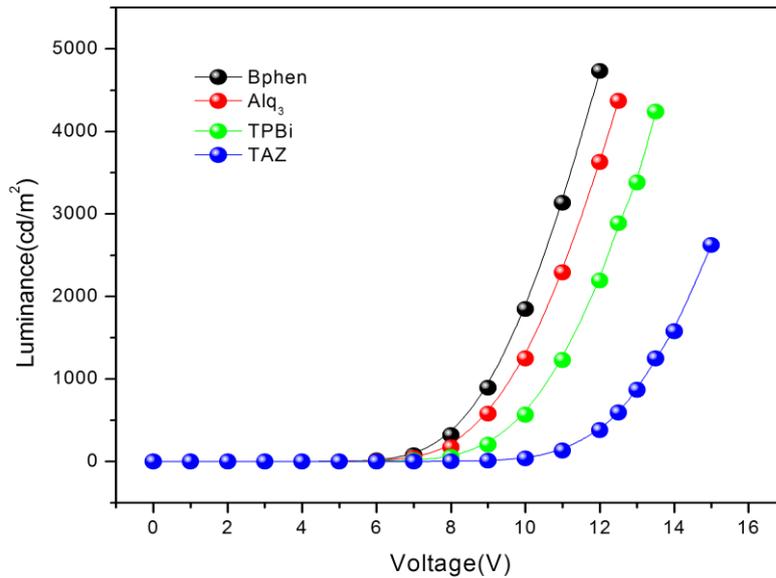


Figure 4.16 : L- V. Caractéristiques des OLEDs à base de différentes ETMs Bphen, Alq<sub>3</sub>, TPBi, TAZ pour  $\mu_e=1.51.10^{-7} \text{cm}^2/\text{Vs}$  d'EML

La figure 4.17 montre L-V Caractéristiques des OLEDs à base de différentes ETMs ; Bphen, Alq<sub>3</sub>, TPBi et TAZ pour  $\mu_e=8.05.10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$  d'EML. La vérification de nos résultats de simulation en comparaison avec ceux annoncé expérimentalement, peut-être jugée [112] acceptable.

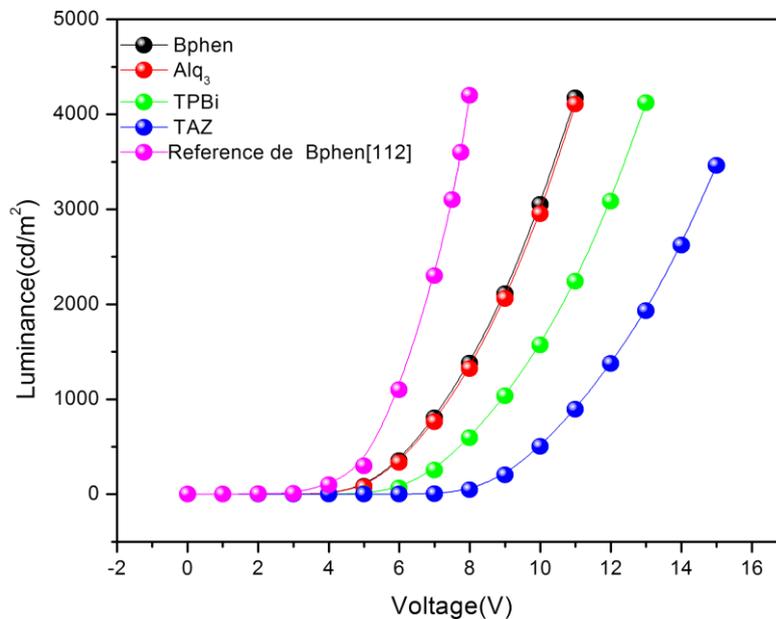


Figure 4.17 : L-V Caractéristiques des OLEDs à base de différentes ETMs ; Bphen, Alq<sub>3</sub>, TPBi et TAZ pour  $\mu_e=8.05.10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$  d'EML comparé à la référence [112]

Les caractéristiques électriques et optiques des OLEDs fluorescentes vertes étudiées pour deux cas de mobilités d'EML ( $\mu_e=1.51.10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/Vs,  $\mu_e=8.05.10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/Vs), y compris : la tension de seuil, la luminance de seuil, l'EQE et l'efficacité énergétique par rapport au référence [112] sont mentionnés dans le tableau 4.4 ci-dessous :

Tableau 4.4 : Résumé des caractéristiques électriques et optiques des OLEDs fluorescentes vertes étudiées pour deux cas de mobilités d'EML [112] :

Composants $\mu_e$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	Voltage (V)			EQE (%)	PE (lm/w)	Ref
	Tension de seuil	Luminance de seuil	1000 cd.m <sup>-2</sup>	100/1000/10000	cd/m <sup>2</sup>	
Composant Bphen						
EML $\mu_{1e}=1.51.10^{-7}$	2	6	9			
EML $\mu_{2e}=8.05.10^{-6}$	1.9	4.5	7.3	7.531/22.50/24.92	1.83/3.78/2.20	
	1.8	4	6			[112]
Composant Alq <sub>3</sub>						
EML $\mu_{1e}=1.51.10^{-7}$	3.9	6	9.7			
EML $\mu_{2e}=8.05.10^{-6}$	3.9	4.5	7.5	7.188/22.23/24.79	1.734/3.726/2.18	
	3.8	4	6.7			[112]
Composant TPBi						
EML $\mu_{1e}=1.51.10^{-7}$	3.9	7	10.4			
EML $\mu_{2e}=8.05.10^{-6}$	3.9	6	8.9	7.026/22.08/24.7	1.19/3.11/1.88	
	3.8	4	7.6			[112]
Composant TAZ						
EML $\mu_{1e}=1.51.10^{-7}$	4.7	9	12.9			
EML $\mu_{2e}=8.05.10^{-6}$	4.7	8	11.2	5.99//21.9/24.6	0.88/2.42/1.58	
	4.7	6.5	9.9			[112]

Notamment, d'après le tableau 4.4, on a fait ressortir que le dispositif à base de Bphen indiquait les meilleures caractéristiques électriques et optiques; également lorsque la mobilité d'EML tend vers une valeur élevée de  $\mu_{1e}=1.51.10^{-7}$  (cm<sup>2</sup>/Vs) à  $\mu_{2e}=8.05.10^{-6}$  (cm<sup>2</sup>/Vs), ce qui favorise une amélioration importantes des performances de la diode ;à savoir : la tension de seuil la plus faible est de 1.9V et la luminance de seuil est de 4.5V ainsi que la luminance peut atteindre 1000cd/m<sup>2</sup> à environ 9V ; de l'autre côté Bphen

démontre l'efficacité quantique externe la plus élevée EQE est de : 7.531%, 22.50%, 24.92% respectivement pour une luminance de  $100\text{cd/m}^2$ ,  $1000\text{cd/m}^2$  et  $10000\text{cd/m}^2$  et d'une efficacité énergétique de 1.83 lm/w, 3.78lm/w et 2.20lm/w respectivement pour une luminance de  $100\text{cd/m}^2$ ,  $1000\text{cd/m}^2$  et  $10000\text{cd/m}^2$  et ce pour une mobilité des électrons de la couche d'EML est de  $\mu_{2e}=8.05.10^{-6}(\text{cm}^2/\text{Vs})$ . La vérification de nos résultats de simulation en comparaison avec ceux annoncé expérimentalement est acceptable [112].

L'efficacité énergétique représente le rapport entre la puissance lumineuse de sortie et la puissance électrique d'entrée, elle est définie par la relation (2.52) [119] :

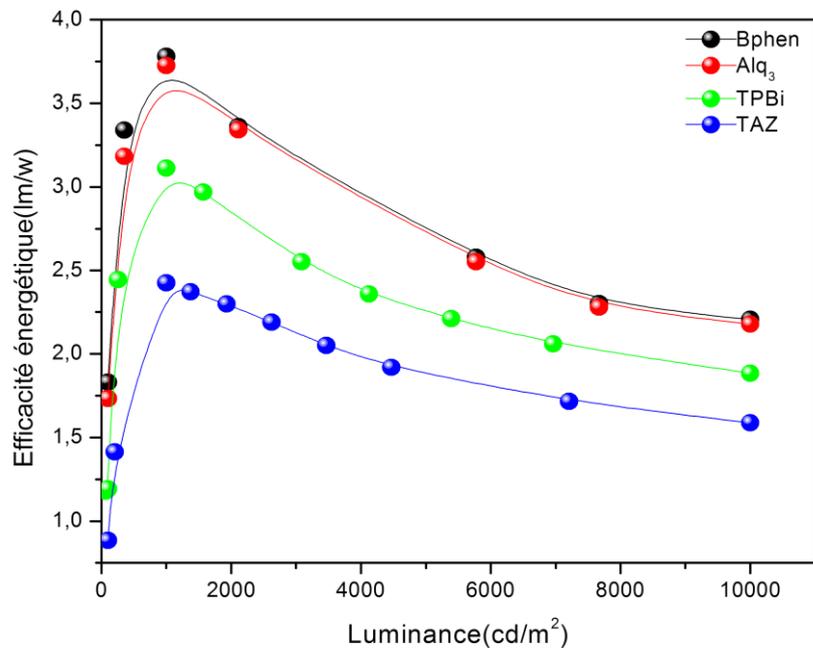


Figure 4.18 : L'efficacité énergétique en fonction de la luminance des OLEDs avec différentes ETMs: Bphen, Alq<sub>3</sub>, TPBi, TAZ pour  $\mu_{2e}=8.05.10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$  d'EML

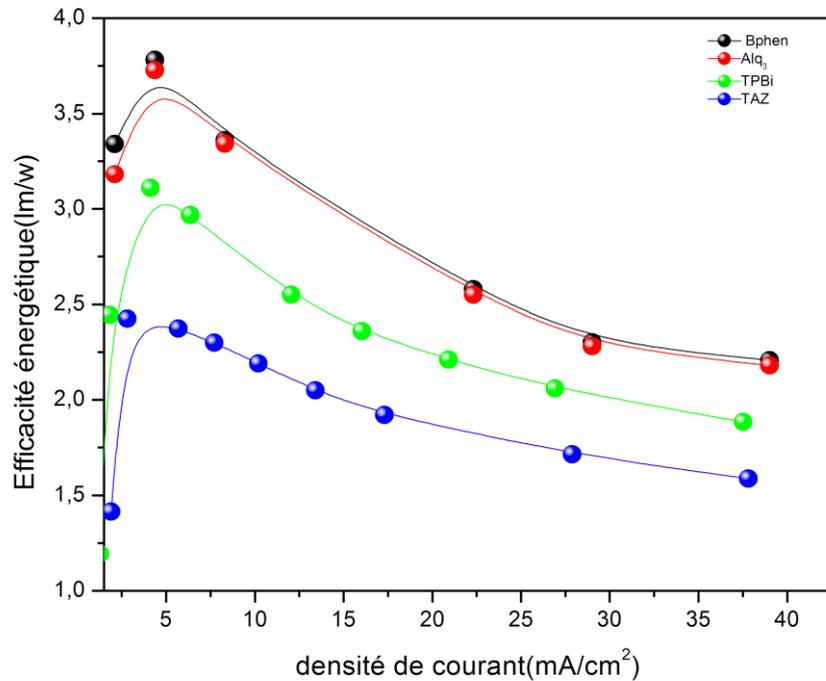


Figure 4.19 : L'efficacité énergétique en fonction de la densité de courant des OLEDs avec différentes ETMs: Bphen, Alq<sub>3</sub>,

TPBi, TAZ pour  $\mu_{2e}=8.05.10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$  d'EML

En se basant sur les figures 4.18, 4.19; nous avons déduit que le pic d'efficacité énergétique est maximal pour les quatre appareils OLEDs pour une densité de courant comprise entre  $4\text{mA}/\text{cm}^2$  et  $8\text{mA}/\text{cm}^2$  et nous avons obtenu les valeurs de :  $3,781\text{ lm}/\text{w}$ ,  $3,726\text{ lm}/\text{w}$ ,  $3,111\text{ lm}/\text{w}$  et  $2,425\text{ lm}/\text{w}$  pour les composants à base de : Bphen, Alq<sub>3</sub>, TPBi et TAZ respectivement pour une luminance égale à  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  et une densité de courant de:  $4,36\text{ mA}/\text{cm}^2$ ,  $4,37\text{ mA}/\text{cm}^2$ ,  $4,43\text{ mA}/\text{cm}^2$ ,  $7,7\text{ mA}/\text{cm}^2$ . Par contre lorsque la densité de courant augmente, on remarque une diminution importante de l'efficacité énergétique [114,120].

A cet effet, la lumière de l'OLED est couplée à l'espace libre entraîne une diminution importante de l'efficacité énergétique [121-122].

#### 4.4. Conclusion

Notre travail de simulation, a concerné l'effet de la variation des ETMs sur les OLEDs. Tels que : Bphen, Alq<sub>3</sub>, TPBi, TAZ. En conséquence, on a déduit que le dispositif Bphen possède les meilleures caractéristiques électriques et optiques qui est due à : L'alignement du niveau d'énergie de Bphen avec le niveau de Fermi de la cathode. Le

matériau Bphen peut être utilisé comme ETL et comme couche de blocage des trous HBL qui favorise le confinement des trous à l'interface de l'EML/ ETL, ce qui a entraîné un bon équilibre de charges dans l'EML, aussi Bphen possède une mobilité des électrons élevée adaptée à la mobilité des trous de HTL (NPB), ce qui est indispensable pour augmenter la création des excitons singulet. Enfin, il a été constaté que la largeur de la zone d'émission dépend des ETM utilisés, et lorsque la mobilité augmente, la zone de recombinaison sera large dans EML.

## CONCLUSION GENERALE

Ce projet de thèse à porte sur l'étude, la modélisation et la simulation des diodes électroluminescentes organiques à deux et multicouches. Nous avons particulièrement marqué l'accent sur les points suivants :

- Effet de la variation de l'épaisseur de la couche d'injection de trous HIL.
- Effet de la variation de la hauteur de la barrière énergétique métal/organique.
- Effet de la variation de l'épaisseur du composant.
- Effet de la variation du matériau de transport de trou HTL.
- Effet de la variation du matériau de transport d'électron ETL.

La première partie de notre travail s'est focalisée sur les OLEDs à deux couches : L'étude s'est basée sur la variation de l'épaisseur de la couche d'injection de trous (couche HIL) de 10nm-50nm. En effet, la valeur optimale de l'épaisseur de la couche HIL était de 50nm, et correspond à un maximum de taux de recombinaison, et de densité d'exciton type singulet et une puissance de luminance émise maximale. Cependant, il a été démontré que lorsque la couche HIL est de 50nm, la zone d'émission sera au centre du composant (50nm/50nm), et de cet effet, on a pu réduire les recombinaisons non radiatives qui pouvaient se produire près de l'un des électrodes « le phénomène du quenching ».

Dans la deuxième partie, on a démontré que la hauteur de la barrière énergétique à l'interface métal/organique détermine le mode de conduction des OLEDs. En outre, pour une hauteur  $\phi_{bh} < 0.3\text{eV}$ , le courant est conditionné par le volume du matériau tant dis que pour  $\phi_{bh} > 0.3\text{eV}$ , la conduction est à contact limité par l'injection donc la hauteur optimale sera de l'ordre de  $\phi_{bh} < 0.3\text{eV}$ . Dans ce cas, le contact peut être considéré comme un contact ohmique, d'où on a une injection maximale des charges, ce qui nous ramène à faire un choix judicieux sur le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique du matériau organique les plus proches du travail de sortie des électrodes pour l'injection des trous et des électrons respectivement. Dans ces conditions on obtient un taux important de recombinaison, et une meilleure puissance de luminance émise, avec une tension de seuil réduite qui est un paramètre important pour l'amélioration de la durée de vie du composant. On a visé également la variation de l'épaisseur du composant, et puisque les matériaux organiques ont une faible mobilité de charges (point faible majeur des matériaux

organiques), ainsi qu'une grande densité de pièges, et pour minimiser le temps de réponses de la structure. Il a fallu réaliser des composants de faible épaisseur, dont l'épaisseur optimale est de 100nm.

L'ajout d'une troisième couche HTL entre la couche HIL et la couche ETL ayant pour but de réduire les recombinaisons directs. Ces derniers sont responsables de la formation de l'exciplex, et augmente la création des excitons en volume de type Frenkel. Ces derniers se relaxe de manière radiative, permettant l'augmentation de la densité des excitons type singulet et donc la luminance. Ensuite, l'utilisation du dispositif à base de TAPC a donné les meilleures caractéristiques, en raison de sa haute mobilité de trous ( $1.10^{-2}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) et son excellent niveau LUMO 2.0eV qui peut entraver le déplacement des électrons d'EML vers l'anode ; nous avons, donc obtenu une puissance de luminance maximale de  $0.075\text{W}/\mu\text{m}^2$ . En conclusion, on peut dire que les performances des OLEDs sont contrôlées par le type de matériaux HTL utilisés ( $T_g$ , mobilité) ainsi par la hauteur de la barrière énergétique à l'interface HTL/ETL. L'effet de la variation des ETMs sur les OLEDs a également fait l'objet de notre étude, pour cela, on a utilisé : Bphen, Alq<sub>3</sub>, TPBi, TAZ. Le dispositif Bphen présentait les meilleures caractéristiques électriques et optiques dues à l'alignement de son niveau d'énergie avec le niveau Fermi de la cathode. A cet effet, le matériau Bphen peut être utilisé comme ETL et comme couche de blocage des trous HBL, car il permet le confinement des trous à l'interface de l'EML/ ETL, par conséquent, on a abouti à un bon équilibre des charges dans l'EML.

Le Bphen possèdent une mobilité des électrons élevée adaptée à la mobilité des trous de HTL, et dans notre cas on a utilisé NPB, favorisant la formation des excitons singulet. En dernier, il a été constaté que la largeur de la zone d'émission dépend des ETM utilisés, et lorsque la mobilité augmente, la zone de recombinaison sera large.

Pour obtenir un composant OLED électroluminescent efficace son épaisseur doit être de l'ordre de 100nm et il faut réaliser des OLEDs multicouches avec un potentiel d'ionisation et une affinité électronique les plus proches des niveaux de Fermi de l'anode et de la cathode respectivement et avoir des OLEDs, à base de TAPC ayant un matériau HTL et le Bphen comme un matériau ETL, ce sont deux matériaux prometteurs pour les futures applications des OLEDs.

Cependant, nous aurons comme perspective inhérent à ce projet ; est l'utilisation des matériaux semi-conducteurs organiques dans le domaine du photovoltaïque organique et

plus particulièrement dans la réalisation des cellules solaires hybrides à couches minces de troisième génération. Ce sont les cellules solaires : « Organic-inorganic metal-halide Perovskite photovoltaic solar cell ». Ces derniers peuvent atteindre un rendement de conversion jusqu' à 25.2% comme record mondial en 2022. Par ce record cette technologies peut concurrencer les principales technologies du photovoltaïque existant sur le marché et donnant des meilleurs rendements ; tels que les cellules solaires à base de Silicium, de CIGS (Disulfure de cuivre de gallium et d'indium) ou encore à base de CdTe (Cadmium de Telluride).

## APPENDICE A

## LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATION

AMOLED	: Matrice active à base d'OLED (Active Matrix OLED).
Al	: Aluminium.
Alq <sub>3</sub>	: Tris (8-hydroxyquinoline) aluminium.
BC	: Bande de conduction.
BV	: Bande de valence.
ETL	: Couche de transport d'électron (Electron Transport Layer).
EML	: Couche d'émission (Emissive Layer).
EQE	: Rendement quantique externe.
h	: Constante de Planck ( $6.626 \cdot 10^{-34}$ JS).
HIL	: Couche d'injection de trous ( Hole Injection Layer).
HTL	: Couche de transport de trou (Hole Transport Layer).
HOMO	: Niveau orbital moléculaire le plus haut occupée.
ITO	: Oxyde d'indium dopé à l'étain.
K	: Constante de Boltzmann.
LED	: Diode électroluminescente.
LiF	: Fluorure de Lithium.
LUMO	: Niveau orbital moléculaire le plus bas inoccupée.
LCD	: Affichage à cristaux liquide.
OPV	: Cellule solaire photovoltaïque organique.
OLED	: Diode électroluminescent organique (Organic Light Emitting Diode).
OTFT	: Transistor organique à effet de champ.
PLED	: Diode électroluminescence organique à base de polymère.
p-TTA	: Tri (p-terphenyl-4-yl)amine.
q	: Charge d'électron.

SCO	: Semi-conducteur organique.
SCLC	: Courant limité par la charge d'espace.
TCLC	: Courant limité par les charges piégées.
TAPC	: 1,1-Bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane.
TPBi	: (2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris (1-phényl-1-H-benzimidazole).
TAZ	: (3-phényl-4(10-naphtyl)-5-phényl-1,2,4-triazole).
1-Naphdata	: 4,4',4'' –Tris (N-(1-naphthyl)-N-phenylamino)-triphenylamine.
$\alpha$ -NPD	: N, N' – di (naphthalen-1-yl)- N,N' – diphenylbenzidine.
$\chi$	: Affinité électronique.
$\phi_{bh}$	: Hauteur de la barrière énergétique côté anode.
$\phi_{eh}$	: Hauteur de la barrière énergétique côté cathode.
$\epsilon_0$	: Permittivité du vide.
$\epsilon_r$	: Permittivité relative.
$\phi$	: Travail de sortie.

Notre publication et conférences internationale :

S.Mehdi, R.Amraoui, A.Aissat, Numerical investigation of organic light emitting diode OLED with different hole transport material, Digest journal of nanomaterials and biostructures, vol.17.No.3.July-September2022.<http://doi.org/10.15251/DJNB.2022.173.781>.

S.Mehdi., A.Aissat Effect of the Charges Injection Contact on the Performance of Organic Light Emitting Diode(OLED), 978-1-7281-1182,2018,IEEE.

S.Mehdi., A. Aissat., Effect of Thickness Variation of Hole Injection Layer on the Performance of Organic Light Emitting Diode (OLED),International conference sciences and engineering for green energy conference, Ifran 2017.

## BIBLIOGRAPHIES

1. H.Choukri, "Contrôle de la couleur d'émission d'une Diode Electroluminescente Organique (OLED) multicouche via la diffusion des excitons". thèse de doctorat, Université Paris-Nord - Paris XIII, France 2008.
2. Z.Liron., x,Long., L.Dongxiang.,L. Peng., X.Wenping., X.Yuhong., S.Qinshu, A.Baiquan., "Strategies to Achieve High-Performance White Organic Light-Emitting Diodes ", Materials 2017, 10, 1378.
3. S. Ho., S. Liu., Y. Chen., Franky So, " Review of recent progress in multilayer solution-processed organic light-emitting diodes ", Journal of Photonics for Energy ", Journal of Photonics for Energy , 057611-1 Vol. 5, (2015).
4. M. Christian, "L'âge du plastique, Découverte et utilisations", Edition L'harmattan ISBN : 2-7475-8037-7 ,2005.
5. E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger., "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene. (CH)<sub>x</sub>", Journal of Chemical Society, Chemical Communication 16 , 1977, 578-580.
6. M. Mebarek., "Etude de nouveaux copolymères dérivés de PPV et PVK et leurs nano composites pour des applications en électronique organique ", Thèse de doctorat, université de Nantes, 2013.
7. A. Alchaddoud., "Etude du comportement électrique et photométrique des diodes électroluminescentes organiques pour l'éclairage ayant subi un vieillissement accéléré", thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2017.
8. A Fakharuddin., K. Mahesh.,Gangishetty, M.Abdi-Jalebi, S.H. Chin, A. R. Bin Mohd Yusoff., D.N. Congreve, W. Tress., F.Deschler., M. Vasilopoulou., H. J. B. Fakharuddin, A., Gangishetty, M.K., Abdi-Jalebi., Perovskite light-emitting diodes. Nat Electron 5, 203–216 ,2022. <https://doi.org/10.1038/s41928-022-00745-7>.
9. I. Chartier., " L'électronique organique imprimée Une nouvelle branche de l'électronique", Chimie et technologies de l'information. 122-131, 2014 .
10. J. Euvrard., B. P. Rand ., Crystalline order offers access to high speeds for organic transistors, Nature 606, 661-662 2022,doi: <https://doi.org/10.1038/d41586-022-01635-w>
11. L. Peng ., W.Xie ., Theoretical and experimental investigations on the bulk photovoltaic effect in lead-free perovskites MASnI<sub>3</sub> and FASnI<sub>3</sub>, RSC Adv., 2020, 10, 14679, DOI: 10.1039/d0ra02584d.
12. R.Stanton.,E.Russell.,H.Brandt.,D.J.Trivedi., Capture of Toxic Oxoanions from Water Using Metal–Organic FrameworksJ. Phys. Chem. Lett. 2021, 12, 37, 9175 9181 <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c02550>

13. H.Lin., H.Bai., Z.Yang., Q.Shen., M. Li., Y. Huang., F. Lv., S.Wang., Conjugated polymers for biomedical applications Chem. Commun., 2022,58, 7232-7244 ,DOI [https://doi.org/ 10.1039/D2CC02177C](https://doi.org/10.1039/D2CC02177C)
14. H.Kanaan., "Spectroscopie d'électro-absorption appliquée aux diodes électroluminescentes ", thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier (OLEDs) et aux cellules photovoltaïques (OPVs) , 2009.
15. P. Fayl., "dentification and optimization of mixed light emitting layers in phosphorescent multilayer OLEDs", Master-Thesis, University of Heidelberg, 2013.
16. B.Laure., "polymère semi-conducteur à faible largeur de bande interdite : de la synthèse au dispositif organique", thèse de doctorat, université de Strasbourg, 2010.
17. L.Vignau., " Vers des composants électroniques organiques de grande surface et flexibles ", thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2011.
18. L, Vignau., G, Wantz., L, Hirsch., P, Tardy., J,Parneix ., " Elaboration et caractérisation de composants organiques ", thèse de doctorat, université de Bordeaux, PCB .
19. K.Knauer., "High-Performance Single-Unit and Stacked Inverted Top-Emitting Eelectrophosphorence Organic Light-Emitting Diodes", thèse de doctorat, Georgia Institute of Technology , 2015.
20. H. C.Kim., " Approche Physique De La Modélisation Compacte Pour Les Composants Électroniques Organiques", thèse de Doctorat, École Polytechnique, 2013.
21. L.Bailly. , "Cellules Photovoltaïques Organiques Souples A Grande Surface " université de Bordeaux I, 2010.
22. V.Bayot., " l'électronique organique ", thèse de doctorat, université catholique de Louvain, 2002.
23. M. Urien., " Cellules photovoltaïques organiques à base copolymères à blocs de type rigide-flexible », thèse de doctorat, université Bordeaux I, 2008.
24. Y. Muart ., "Nouvelles structures électroluminescentes organiques pour applications signalétiques et petits afficheurs, thèse de doctorat, Ecole doctorale ,2017.
25. G.Wantz., " Elaboration, Caractérisation et Optimisation de Diodes Electroluminescentes à Base de Polymères Conjuguées", thèses de doctorat, Université de Bordeaux I, 2004.
26. L. Lamiri., " Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électro copolymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne) ", thèse de Magister, Université Ferhat Abbas – Setif, 2011.

27. M.BaoXiu., G.ZhiQiang., L. ZhangJin., H. Wei., H.C.Hsin., "Molecular hosts for triplet emitters in organic light-emitting diodes and the corresponding working principle", *Sci China Chem* , Vol.53 No.8, 2010.
28. B.Bouthinon., "Impact des états de gap sur les performances des photodiodes organiques", thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2014.
29. A .Djurisic., P.Chui., "Organic Emitting Diode : effect of anode traitement to device efficiency and stability", thèse de doctorat, université de Hong Kong.
30. B. Damilano, b.damilano, J. Brault, A. Dussaigne, J. Massies ., "Diodes électroluminescentes blanches pour l'éclairage", 86-91, 2002.
31. U.Mitschke., P.BaÈuerle., "The electroluminescence of organic materials", *J. Mater. Chem.*, 2000, 1471-1507
32. R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. BreÀ das, M. LoÈ gdlund, W. R. Salaneck., "Electroluminescence in conjugated Polymers", review article, *nature* , vol 397, 1999, 121-127.
33. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen., "Electroluminescence of doped organic thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 65, no. 9, 1989, pp. 3610–3616.
34. D. Ammermann, A. Böhler, J. Schöbel, W. Kowalsky., "Device Structures and Materials for Organic Light Emitting". Institut für Hochfrequenztechnik, TU Braunschweig, Annual report 1996.
35. M. Ben Khalifa., "Etude du transport et ingénierie de bandes dans les diodes organiques électroluminescentes à hétéro structures", thèse de doctorat, école centrale de Lyon, 2004.
36. J. Boizot "Optimisation de la durée de vie de micro-écrans vidéo à diodes électroluminescentes organiques", thèse de doctorat ,université de Grenoble ,2012.
37. LHirsch., "Les diodes électroluminescentes organiques : des sources « plates » de lumière", conférence Bordeaux 193-198.2014
38. R.Liu., "Enhanced performance of organic light-emitting diodes (OLEDs) and OLED -based photoluminescent sensing platforms by novel microstructures and device architectures", Doctor of philosophy, Iowa State University , 2012.
39. C.W.Tang., S.A.Vansylke., "Organic electroluminescent diodes", *App.Phys. Lett* , 51.(12) (1987).
40. M.G.Helander., "Electrode/Organic Interfaces in Organic Optoelectronics", Doctor of Philosophy, University of Toronto (2012).
41. C. A .Chamberlain ., "Etude théorique et expérimentale de micro-OLEDs rapides sur électrodes coplanaires en régime d'impulsions à haute densité de courant", thèse de doctorat, université Paris 13,(2017).
42. M.Guan, L. Niu, Y. Zhang, X. Liu.,Y. Lia .,Y. Zeng., "Space charges and negative capacitance effect in organic light-emitting diodes by transient current response analysis. *RSC Adv.*, 2017, 7, 50598,DOI: [10.1039/c7ra07311a](https://doi.org/10.1039/c7ra07311a)

43. A. Chaddoud ., Etude du comportement électrique et photométrique des diodes électroluminescentes organiques pour l'éclairage ayant subi un vieillissement accéléré, thèse de doctorat, université Toulouse III-Paul Sabatier, 2017.
44. A. Moliton., "Electronique et optoélectronique organiques", Springer Verlag France, (2011).
45. J. Boizot., "Optimisation de la durée de vie de micro-écrans vidéo à diodes électroluminescentes organiques ", thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2012.
46. S.A. Moiz., I.A. Khan., W.A. Younis., K.S. Karimov., "Space Charge-Limited Current Model for Polymers", <http://dx.doi.org/10.5772/63527>.
47. C. Pinot., "Modélisation des diodes électroluminescentes organiques multicouches dopées. Application à de nouvelles architectures ", thèse de doctorat, Ecole Polytechnique X, 2008.
48. B.N. Limketkai., "Charge-Carrier Transport in Amorphous Organic Semiconductors", Massachusetts Institute Of Technology, 2008.
49. E. Knapp., B. Ruhstaller., "Numerical analysis of steady-state and transient charge transport in organic semiconductor devices", Opt Quant Electron, Springer Science, Business Media, LLC. (2011) DOI 10.1007/s11082-011-9443-1
50. H. Bassler., A. Kohler., "Charge Transport in Organic Semiconductors", Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2011).
51. S. Altazin., "Caractérisation et modélisation des diodes organiques", thèse de doctorat, Université de Grenoble; septembre 2011,
52. J. Chan., A. Raki., D. Kwong ., Z.T.Li ., A. B. Djuriši., M. L. Majewski, W.K. Chan ., P. C. Chui., "Device optimization of tris-aluminum (Alq<sub>3</sub>) based bilayer organic light Emitting Diode", Smart Materials and Structures, Vol 15, N° 1, (2005).
53. J. Staudigel., M. F. Stöbel., F. Steuber ., J. Simmerer., "A quantitative numerical model of multilayer vapor deposited organic light emitting diode " J. Appl. Phys. 86, 3895 (1999).
54. J. Boizot., "Optimisation de la durée de vie de micro écrans vidéo à diodes électroluminescentes organiques", thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2012.
55. H. Lee., Y. Hwang., T. Won., "Effect of inserting a hole injection layer in organic light emitting diodes a numerical approach", J. Korean Phys, Vol. 66, No. 1, (2015), 100-103.
56. K. Narayan., S. Varadharajaperumal., G. Mohan., R.M. Manoj Varma., T.Srinivas., "Effect of thickness variation of hole injection and hole blocking layers on the performance of fluorescent green organic light emitting diodes", Current Applied Physics 13 (2013) 18-25.
57. Y. Karzazi., "Organic Light Emitting Diodes: Devices and applications" J. Mater. Environ. Sci. 5 (1) (2014) 1-12; ISSN: 2028-2508; CODEN: JMESC�.

58. N. D. Nguyen., M. Schmeits., “Numerical simulation of impedance and admittance of OLEDs”; *phys. stat. sol. (a)* 203, No. 8, 1901–1914 (2006) / DOI 10.1002/pssa.2006 . (2014).
59. J. Chan., A.D. Raki., C.Y. Kwong., Z.T. Liu., A.B. Djuriši., M. L. Majewski., W.K. Chan., P. C. Chui., “Device optimization of tris-aluminum (Alq<sub>3</sub>) based bilayer organic light emitting diode “, *Smart Materials and Structures*, Vol 15, N° 1, (2005).
60. R. Katakura., Y. Koide., ‘’ Configuration-Specific Synthesis of the Facial and Meridional Isomers of Tris(8-hydroxyquinolate)aluminum (Alq<sub>3</sub>)’’, *Inorganic Chemistry*, vol. 45, no 15, (30 juin 2006), p. 5730-5732.
61. C.V. Hoven., R. Yang., A. Garcia., V. Crockett., A.J. Heeger., G.C. Bazan., T. Nguyen.,’’ Electron injection into organic semiconductor devices from high work function cathodes’’, 12730–12735 , *PNAS* September 2, (2008), vol. 105 , no. 35.
62. H. Wang., ’’Simulation of Organic Light Emitting Diode and Organic Photovoltaic Device’’, Thesis, University of Rochester, New York ,2012.
63. C. Qiu., H. Chen., M. Wong., H.S. Kwok., ’’Dependence of the Current and Power Efficiencies of Organic Light-Emitting Diode on the Thickness of the Constituent Organic Layers’’, *IEEE Transactions on Electron Devices*, VOL. 48, NO. 9, September (2001).
64. H. Wang., K.P. Klubek., C.W. Tang., ’’Current efficiency in organic light emitting diodes With a hole injection layer’’, (2008), *Appl. Phys. Lett.* 93, 093306.
65. C. Adachi., T. Tsutsui., S. Saito., “Confinement of charge carriers and molecular excitons within 5- nm- thick emitter layer in organic electroluminescent devices with a double heterostructure”, *Appl. Phys. Lett.* 57 (6), 6 August 1990.
66. A.Dirk, B.Achim , K.Wolfgang ; “Multilayer Organic Light Emitting Diodes for Flat Panel Displays”; Institut Hochfrequenztechnik, TU Braunschweig (1995).
67. C.M. Kang., H. Cho., M. Park., J.Roh., C. Lee.,’’Effects of Insertion of Hole Injection Layers on Pentacene Rectifying Diodes’’, *journal of Nanoscience and Nanotechnology* , Vol. 14, 5301–5303, 2014
68. T.V. Woudenbergh., ’’Charge Injection Into Organic Semiconductors’’, Voor mijn ouders, broers en zussen ,2005.
69. D. Saikia., R.Sarma.,’’ Improved performance of organic light-emitting diode with vanadium pentoxide layer on the FTO surface’’, *Pramana – J. Phys.* (2017) 88:83.
70. L.S. Hung., C. H. Chen., “Recent progress of molecular organic electroluminescent material and device”, *Materials Science and Engineering R* 39 (2002) 143–222.
71. P. S. Davids., I. H. Campbell, D. L. Smith., ‘’Device model for single carrier organic diodes’’, *J. Appl. Phys.* 82 (12), 1997.
72. K. Narayan ., S.Varadharajaperumal ., R. G.Mohan., V. Manoj .,M., Srinivas,T., “Effect of thickness variation of hole injection and hole blocking layers on the

- performance of fluorescent green organic light emitting diodes” , *Current Applied Physics* 13 (2013) 18-25.
73. K. Kim., Y. Hwang., T. Won ., “Numerical Simulation on the Electronic Properties in Multilayer Organic Light Emitting Diodes”, ISSN: 1662-8985, Vol. 629, (2012)pp 224-228.
  74. B.S. Mohammed., E.C. SARIN., M. S. KARA.,”Electrical and Optical Study of PLED & OLEDs Structures”, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, 16(3) 124 (2015).
  75. E.J. Ghassan., S. A. Carter., J. Kido., S.T. Lee., N.S. Sariciftci., ”Organic Light-Emitting Materials: Synthesis, Devices, Interfaces and Charge Transport”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 725*, (2002 ) Materials Research Society.
  76. L. Cosimbescu., L. Wang., M.L. Helm., E. Polikarpov., J.S. Swensen., A.B. Padmaperuma.,” Electron Transport Materials: Synthesis, Properties and Device Performance”; *International Journal of Organic Chemistry*, (2012), 2, 101-110.
  77. M.K. Wei ., C.W. Lin ., C.C. Yang. , Y.W. Kiang., J.H. Lee., H.Y. Lin., “Emission Characteristics of Organic Light-Emitting Diodes and Organic Thin-Films with Planar and Corrugated Structures”, *Int. J. Mol. Sci.* (2010), 11, 1527-1545.
  78. C.C. Huang., H.F. Meng., G.K. Ho., C.H. Chen., “Color-tunable multilayer light-emitting diodes based on conjugated polymers”, *Applied physics letters*,(2004), vol.84, n<sup>o</sup> 7.
  - 79 S. Shahnawaz., M.R. Swayamprabha., R.A.Nagar ., S. Yadav., D.K. Gull., J.D. Jou., “Hole-transporting materials for organic light-emitting diodes an overview”, *J. Mater. Chem. C*, (2019), 7, 7144.
  80. S.Sato., M. Takada., D. Kawate., M. Takada., T. Kobayashi., H. Naito.,” Interfacial charges and electroluminescence in bilayer organic light-emitting diodes with different hole transport materials”, *Japanese. J. Appl. Phys.* 58, SFFA02 .(2019).
  81. J.H. Jou., J.W. Weng., S.D. Chavhan., R.A.K. Yadav., T.W. Liang., “Investigation of charge-transporting layers for high-efficiency organic light-emitting diode “, *J. Appl. Phys.* 51 ,(2018), 454002 .
  82. N.Liu ., S. Mei., D. Sun., W. Shi ., J. Feng ., Y. Zhou ., F. Mei., J. Xu., Y. Jiang., X. Cao.,”Effects of Charge Transport Materials on Blue Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes with a Host-Dopant System”, *Micromachines* (2019), 10, 344.
  83. T. Asadaa., S. Kosekia.,” Simulation study of hole mobility in the amorphous phase of organic Molecules”;*Organic Electronics* 53 ,(2018), 141–150.
  84. Y.S. Kim., J.H. Kim., J.S. Kim., T. Kyoung., ” Prediction of Glass Transition Temperature (T<sub>g</sub>) of Some Compounds in Organic Electroluminescent Devices with Their Molecular Properties”; *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* (2002), 42, 75-81.
  85. R. Ashok ., K. Yadav., D.K. Dubey., S.Z. Chen., T.W. Liang., J.H..Jou1., “Role of Molecular Orbital Energy Levels in OLED Performance”; *Scientific Reports* .(2020), 10:9915 .

86. C. Lin., T.T. Tsai., Y. C. Chen.,” A Novel Voltage Feed back Pixel Circuit For AMOLED Displays “, J. Display Technology, (2008),V,4 N1.
87. L. Zhang., L. Wang., W.J. Wu., M. Chan.,” Modeling Current–Voltage Characteristics of Bilayer Organic Light-Emitting Diodes” , Transactions on Electronic Devices, 0018-9383, (2018) IEEE.
88. C. Weichsel., L. Burtone., S. Reineke., I. Hintschich., M.C. Gather., K. Leo., B. Lussem., “Storage of charge carriers on emitter molecules in organic light-emitting diodes”, Physical rev.(2012) ,B86, 075204.
89. N, Yukimasa., M. Yuya ., T.N. Sato., Y N,Yutaka.,” Charge accumulation at organic semiconductor interfaces due to a permanent dipole moment and its orientational order in bilayer devices”, J. Appl. Phys. 111, 114508 ,(2012).
90. Z.W. Wen., W. Zhao-Xin., L. Ying-Wen., D. Jun., Y. Xue-Wen., H. Xun.,”Thermal Analysis of Organic Light Emitting Diodes Based on Basic Heat Transfer Theory”, Chin. Phys. Lett. Vol. 32, No. 8, (2015), 087201.
91. M. Minagawa., Y. Tusuchida., K. Takahashi., A. Takahash., “Mitigation of Roll-off Property in OLED by Accumulated Electron Reduction at Emission /Electron Transport Layer Heterojunction Interface”, ITE Trans, On MTA, Vol.3, No.2, (2015).
92. J. Li., B. Qiao., S. Zhao., D. Song., C. Zhang., Z. Xua.,”Investigation on OLEDs efficiency roll-off with interfacial charge storage and their time-resolved emission spectra”, Organic Electronics 83,(2020),105756.
93. A. Uniyal., S.P. Mittal., “Performance Comparison of Monolayer; Bilayer and Multilayer Organic Light Emitting Diodes”; ICCCA, ISBN: 978-1-5090-1666-2/16( 2016).
94. H. Wang., K.P. Klubek., C. W. Tang.,” Current efficiency in organic light emitting diodes With a hole injection layer”, Appl. Phys. Lett. 93, (2008), 093306.
95. S. Zufle., S. Altazin., A. Hofmann., L. Jager., M.T. Neukom., W. Brutting., B. Ruhstaller.,”Determination of charge transport activation energy and injection barrier in organic semiconductor devices”, J.Appl .Phys .122, (2017), 115502.
96. M. Singh., J.H. Jou., S. Sahoo., S.S. Sujith., Z.K. He., G. Krucaite., S. Grigalevicius., C.W. Wang.,” High light-quality OLEDs with a wet-processed single emissive layer”; Scientific Reports,(2018) ,8:7133 .
97. S. Ho., S. Liu., Y. Chen., F. So.,” Review of recent progress in multilayer solution-processed organic light-emitting diodes”, Journal of Photonics for Energy 057611-1 V. 5,(2015).
98. R.A. Yadav., D.K. Dubey., S.Z. Chen., S. S. .Swayamprabha., T. W. Liang., J.H. Jou., “Effect of dielectric character of electron transporting materials on the performance of organic light-emitting diodes”, MRS Advances (2018), Materials Research Society DOI: 10.1557/adv.2018.365.

99. J. Chan., A.D. Rakic., Y.T. Yeow., A.B. Djurusic.,” Electrical and Optical Simulation of Tris (8-Hydroxyquinoline) Aluminium Based Microcavity Organic Light Emitting Diode (MOLED)”, IEEE, (2005), 7803-8820.
100. S.J. Zou., Y. Shen., F.M. Xie., J.D. Chen., Y.Q. Li., J.X. Tang.,” Recent Advances in Organic Light-Emitting Diodes: Toward Smart Lighting and Displays”; Mater. Chem. Front, (2020). DOI: 10.1039/C9QM00716D.
101. A. Salehi., C. Dong., D.H. Shin., L. Zhu., C. Papa., A.T. Bui., F.N. Castellano., F. So., “Realization of high-efficiency fluorescent organic light-emitting diodes with low driving voltage”, Nature Communications .(2019).10:2305 .
102. W. Sotoyama., T. Satoh., M. Kimoshita., M. Tobise., K. Kawato., T. Shihiro., H. Takizawa., S. Yamashita., “development of efficiency and stability of phosphorescent organic electroluminescent device”, Fuji film research and development, No .55, (2010).
103. M. Wei., C. Lin., C. Yang., Y. Kiang., J. Lee., H. Lin., “Emission Characteristics of Organic Light-Emitting Diodes and Organic Thin-Films with Planar and Corrugated Structures”, Int. J. Mol. Sci. 11, (2010), 1527-1545.
104. L.S. Hung., C.H. Chen., “Recent progress of molecular organic electroluminescent material and device”, Materials Science and Engineering R 39, (2002). pp.143–222.
105. C.C.Lee., M.Y. Chang., P. T. Huang., Y.C. Chen., Y. Chang.,” Electrical and optical simulation of organic light-emitting devices with fluorescent dopant in the emitting layer”, J. Applied .Physics 101, 114501 .(2007).
106. F. Kozłowski., “Numerical simulation and optimisation of organic light emitting diodes and photovoltaic cells”, Thesis University of Dresden (2005).
107. Y. Choe., S. Park., D. Park., W. Kim.,” Influence of a Stacked-CuPc Layer on the Performance of Organic Light-Emitting Diodes”, Macromolecular Research, Vol. 14, No. 1, (2006), pp .38-44.
108. Y. Shao., Y. Yang.,”Naturally formed graded junction for organic light-emitting diodes”, Appl. Phys. Lett., Vol. 83, No. 12, (2003).
109. B. Liu., L. Wang., H. Gu., H. Sun., H.V. Demir.,” Highly Efficient Green Light-Emitting Diodes from All-Inorganic Perovskite Nanocrystals Enabled by a New Electron Transport Layer”, Adv. Optical Mater. (2018), 1800220.
110. K. Togashi., S. Nomura., N. Yokoyama., T. Yasuda., C. Adachi., “Low driving voltage characteristics of triphenylene derivatives as electron transport materials in organic light-emitting diodes”, J. Mater. Chem.,( 2012), 22, 20689.
111. T.Y. Cheng., J.H. Lee., C.H. Chen., P.H. Chen., P.S. Wang., C.E. Lin., B.Y. Lin., Y.H. Lan., Y.H. Hsieh., J.J Huang., H.F. Lu., I. Chao., M.K. Leung., T.L. Chiu., C.F. Lin., ”Carrier Transport and Recombination Mechanism in Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diode with Hosts Consisting of Cabazole- and Triazole-Moiety”, Scientific Reports,(2019), 9:3654.

112. L.Liu., S. Li., Y.M. Zhou., L.Y. Liu., X.A. Cao.,” High-current stressing of organic light-emitting diodes with different electron-transport materials”, *Microelectronics Reliability* 71 ,(2017), 106–110.
113. C.C. Lee., M.Y. Chang., P.T. Huang., Y.C. Chen., Y. Chang.,”Electrical and optical simulation of organic light-emitting devices with fluorescent dopant in the emitting layer”, *J. Applied .Physics* 101,(2007), 114501 .
114. S.H. Rhee., K. Nam., C.S.Kim., M.Song., W.Cho., S.H. Jin., S.Y. Ryua.,”Effect of Electron Mobility of the Electron Transport Layer on Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes”, *ECS Solid State Letters*,(2014) 3, R19-R22.
115. W.X.Shi., N. Liu., Y.M.Zhou., X.A.Cao.,” Effects of Postannealing on the Characteristics and Reliability of Polyfluorene Organic Light-Emitting Diodes”, 0018-9383. (2019). IEEE.
116. M.Meng,M., W.Song., Y.M. Kim., S.Y.Lee., C.G. Jhun., F.R. Zhu., D.H. Ryu., W.Y. Kim.,” Effects of Electron Transport Material on Blue Organic Light-Emitting Diode with Fluorescent Dopant of BCzVBi”; *J. Nanoscience and Nanotechnology*. Vol. 13,(2013), 294–299.
117. W.Y.Hung., Z.W.Chen ., H.W.You ., F.C.Fan., H.F.Chen., K.T.Wong., “Efficient carrier- and exciton-confining device structure that enhances blue PhOLED efficiency and reduces efficiency roll-off”, *Organic Electronics* 12 .(2011). 575–581.
118. J.H.Jou., J.W.Weng., S.D.Chavhan., R.A.K.Yadav., T.W.Liang., “Investigation of charge-transporting layers for high-efficiency organic light-emitting diode”; *J. Phys. D: Appl. Phys.* 51 .(2018). 454002.
119. U.Mitschke., P.BaÈuerle., “The electroluminescence of organic materials”, *J. Mater. Chem*, (2000), 10, 1471-1507.
120. J.H.Liou.,P. Hsu.,Y. Chen., “Hole-Buffer Material Derived from Pyrene, Schiff Base and Tris to Enhance Emission Efficiency of Polymer Light-Emitting Diodes”, *J. Materials Science and Chemical Engineering*,(2018), 6, 31-46.
121. K.Narayan., S.Varadharajaperumal., G.M.Rao., M.M.Varma., T. Srinivas.,” Effect of thickness variation of hole injection and hole blocking layers on the performance of fluorescent green organic light emitting diodes”, *Current Applied Physics* 13.(2013). 18-25.
122. H.Lee., H.Ahn., C.Lee.,” Device characteristics of blue phosphorescent organic light-emitting diodes depending on the electron transport materials”, *J. Information Display* Vol. 12, No. 4, (2011), 219–222.

