

Electronique et optoélectronique organiques

Springer

Paris

Berlin

Heidelberg

New York

Hong Kong

Londres

Milan

Tokyo

André Moliton

Electronique et optoélectronique organiques

 Springer

André Moliton

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

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

© Springer-Verlag France, 2011

Imprimé en France

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

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

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

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

Maquette de couverture: Jean-François Montmarché

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



COLLECTION Télécom

Directeur de la Collection : Pierre-Noël Favennec

COMITÉ SCIENTIFIQUE

Président : Claude Guéguen

Michel Allovon (Orange Labs)
Chantal Ammi (Télécom Ecole de management)
Annie Blandin (Télécom Bretagne)
Jean-Pierre Cocquerez (UTC Compiègne, GDR ISIS)
Frédérique de Fornel (ICB Dijon, GDR Ondes)
Georges Fiche (APAST Lannion)
Alain Hillion (Télécom Bretagne)
René Joly (Télécom ParisTech)
Henri Maître (Télécom ParisTech)
Chantal Morley (Télécom SudParis)
Gérard Pogorel (Télécom ParisTech)
Gérard Poulain (APAST Lannion)
Serge Proulx (UQAM Montreal)
Nicolas Puech (Télécom ParisTech)
Guy Pujolle (UPMC Paris)
Pierre Rolin (Télécom SudParis)
Basel Solaiman (Télécom Bretagne)
Sami Tabbane (SupCom Tunis)
Joe Wiart (Orange Labs)

Préface

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

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

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

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

Jean-Luc Brédas

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

Atlanta, avril 2010

Table des matières

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

Liste des abréviations.....	xix
------------------------------------	------------

Introduction : origine et développement de l'électronique et de l'optoélectronique organiques	xxi
--	------------

1. Généralités : électronique organique ou électronique plastique ? Avec quels matériaux ?	xxi
2. La naissance de l'électronique organique	xxiii
3. Ce que propose ce livre	xxiv

Chapitre 1 : Rappels sur l'origine de la structure de bandes dans les milieux périodiques unidimensionnels	1
---	----------

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

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

1. Introduction	27
2. Extension à 3D de la structure de bande obtenue à 1D dans le cas d'un réseau où les atomes associés aux nœuds présentent une seule orbitale s (notamment cas du système cubique simple).....	28
2.1. Généralisation à 3D de l'expression de l'énergie permise	28
2.2. Expressions de la masse effective, de la largeur de bande et de la mobilité	29
3. Cristal covalent 3D dans le modèle moléculaire (atomes en état d'hybridation sp^3 aux nœuds du réseau)	30
3.1. Position du problème	30
3.2. Au départ, on considère des atomes de carbone isolés	31
3.3. Au point critique M	31
3.4. Étude ensuite dans un premier temps de l'effet du seul couplage de type A entre les atomes de carbone immédiatement voisins	33
3.5. Dans un dernier temps, étude de l'effet supplémentaire du couplage B des orbitales moléculaires entre elles	33
4. Les solides organiques π -conjugués.....	33
4.1. Généralités : intérêt des matériaux π -conjugués en optoélectronique	33
4.2 Définition des matériaux conjugués : rappels pour physiciens ou électroniciens !	35
5. Structure de bande des polymères π -conjugués	36
5.1. Exemples de structures chimiques de polymères π -conjugués	36
5.2. Structure de bande d'un polymère π -conjugué dégénéré ; exemple de l'archétype des polymères conducteurs : le polyacétylène	38
5.3. Schémas de bande d'un polymère π -conjugué non dégénéré : cas du polyparaphénylène	39
6. Structure électronique des systèmes dits à « petites molécules ».....	45
6.1. Exemples de petites molécules	45
6.2. Évolution des niveaux d'énergie en passant d'un système de molécules isolées les unes des autres à un système de molécules condensé (état solide)	47
6.3. Distribution des niveaux d'énergie dans Alq_3	48
6.4. États et niveaux électroniques des fullerènes	49
7. Conclusion : niveaux d'énergie et transport électronique	53
8. Annexe : l'hybridation des orbitales atomiques	56
8.1. Notion d'hybridation	56
8.2. Les différents niveaux d'hybridation	56

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

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

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

Chapitre 4 : Propriétés de transport électronique. I - Mécanismes

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

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

Chapitre 5 : Propriétés de transport électronique. II - Mécanismes d'injection

et de transport dans les milieux relativement résistifs 131

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

5.3 Applications	158
5.4. Balance entre courant de recombinaison bimoléculaire et courant d'extraction aux électrodes : distinction entre fonctionnement OLED et OPV	160
5.5. Remarque sur la terminologie : « recombinaison géminée »	162
6. Cas particulier : la conduction par effet Poole-Frenkel	163
6.1. Pièges coulombiens	163
6.2. Conduction par effet Poole-Frenkel (discrimination avec l'effet Schottky)	164
7. Exemple d'application	165
7.1. Utilisation du modèle Poole-Frenkel et de sa forme modifiée : mobilité de Poole-Frenkel ; températures intermédiaires et basses tensions	166
7.2. Utilisation des courants limités par la charge d'espace (lois SCLC ou TCL) : domaine des basses températures et des tensions modérées	169
Chapitre 6 : Photophysique et processus optiques dans les milieux π-conjugués	173
1. Introduction	173
2. Niveaux d'énergie dans les édifices moléculaires : propriétés générales	175
2.1. Rappel de quelques propriétés de base	175
2.2. Règle de sélection relative à la parité des orbitales pour les systèmes qui présentent un centre de symétrie	177
2.3. Cas de molécules plus complexes. Existence et exemples classiques de chromophores	178
3. Description détaillée des processus d'absorption et d'émission dans les solides moléculaires : le rôle du couplage électrons-réseau (électrons-phonons)	182
3.1. Intérêt et usage du diagramme de configuration pour mettre en évidence le couplage électrons-phonons	182
3.2. Effet du couplage électron-réseau lors des transitions électroniques dans les milieux π -conjugués	184
3.3. Étude des transitions permises à l'aide des règles de sélection	185
3.4. Diagramme de Jablonsky modifié ; modification des règles de sélection. Fluorescence et phosphorescence	187
4. Résultats expérimentaux ; discussion de l'interprétation des spectres d'absorption et de photoluminescence dans les milieux π -conjugués	190
4.1. Résultats expérimentaux	190
4.2. Discussion de l'interprétation des spectres dans les milieux π -conjugués	192
5. Les excitons	193
5.1. Introduction	193
5.2. Les excitons de Wannier et les excitons à transfert de charge	194
5.3. Les excitons de Frenkel	197
6. Interactions entre molécules excitées appartenant à un système donné : dimère physique, chaîne de n molécules, agrégats	198
6.1. États, niveaux d'énergie et transitions dans un dimère physique	198
6.2. Cas d'un système contenant un nombre infini de molécules en interaction ; bande d'excitons. Déplacement et éclatement de Davidov	202
6.3. Le problème des agrégats	204
7. Transfert de l'énergie d'excitation : mécanismes de Förster et de Dexter	206
7.1. Généralités	206
7.2. Mécanismes possibles de transfert non radiatif de l'excitation entre D et A	207

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

Chapitre 7 : Élaboration des composants organiques et caractérisations électriques et optoélectroniques	215
1. Méthodes de dépôts.....	215
1.1. Dépôts des matériaux organiques à la tournette	215
1.2. La méthode VDP : polymérisation en phase vapeur	216
1.3. Dépôts des matériaux organiques en phase vapeur	217
1.4. Dépôt et fabrication de la cathode	221
1.5. Croissance de films déposés en phase vapeur ; l'intérêt des méthodes de dépôts assistés	223
1.6. Dépôt de l'anode (couche d'ITO) ; les films d'oxydes transparents et conducteurs OTC	229
2. Techniques de fabrication et structures des composants organiques.....	231
2.1. Structures et fabrication des OLEDs	231
2.2. Structures et fabrication des cellules solaires organiques	235
2.3. Structures des transistors organiques et des phototransistors	239
3. Fabrication pratique des composants	242
3.1. Fabrications en laboratoire	242
3.2. Fabrications dans l'industrie	251
4. Caractérisations électriques.....	258
4.1. Configurations de dopage et explication qualitative de l'origine du transport	258
4.2. Mesures de la conductivité et du pouvoir thermoélectrique	262
4.3. Mesure de la mobilité	264
5. Caractérisations photométriques des LEDs organiques (OLEDs ou PLEDs)	265
5.1. Définitions générales	265
5.2. Le problème des émissions internes et externes aux composants : flux interne et externe, rendement quantique interne et externe	270
5.3 Mesures de la luminance et des rendements avec une photodiode : montage pratique	275
5.4. Détermination à l'aide d'une photodiode de la luminance et des rendements pour des sources monochromatiques et polychromatiques	279
5.5. Effet de la correction polychromatique sur les différentes luminances et les différents rendements dans le cas des OLEDs rouges, verts et bleues	283
6. Caractérisation optoélectronique des cellules solaires	285

Chapitre 8 : Transistors organiques et mesures de la mobilité	287
1. Introduction : historique et intérêt des OTFTs	287
1.1. Bref historique	287
1.2. Intérêt des transistors organiques	287
2. Fonctionnement physique des transistors organiques	288
2.1. Structures des différents types de transistors	288

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

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

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

4. Ajustement des propriétés électroniques des solides organiques pour les applications en électroluminescence	357
4.1. Le problème de l'équilibrage du courant d'injection des électrons et des trous	357
4.2. Le problème des interfaces et le choix des matériaux d'électrodes	358
4.3. L'intérêt des couches de confinements	359
5. Exemples de structures multicouches organiques : améliorations des propriétés optoélectroniques.....	360
5.1. Les structures monocouches : origine de leur faible performance	360
5.2. Nature des différentes couches supplémentaires	360
5.3. Exemples classiques de l'effet de couches organiques spécifiques	363
5.4. Les diodes p-i-n	366
5.5. Effet d'un traitement physique de la zone émettrice au contact de l'anode	368
5.6. Rôle d'une couche LiF à la cathode d'une structure multicouche	369
5.7. Origine de la valeur de la tension de démarrage (tension seuil)	369
6. Ajustement des propriétés optiques des solides organiques pour les applications en électroluminescence ; PHOLED	371
6.1. Ajustement de la longueur d'onde d'émission	371
6.2. Mécanismes de transfert de l'énergie d'excitation dans des films dopés avec un colorant fluorescent ou phosphorescent	373
6.3. Contournement des règles de sélection ; récupération des excitons triplets non radiatifs	374
6.4. Transfert d'énergie dans le cas des terres rares ; OLEDs infrarouges	377
6.5. Microcavités et effets laser dans les organiques	380
7. Applications dans le domaine de l'éclairage et de l'affichage	382
7.1. Les avantages des OLEDs	382
7.2. Le problème du vieillissement	382
7.3. Les diodes blanches (WOLED)	383
7.4. Structure des écrans organiques	387
7.5. Description des procédés de fabrication des pixels organiques RVB	389
7.6 Les autres technologies organiques en cours d'émergence : la « page souple électronique »	396
8. Le développement du marché des écrans organiques ; historique et situation actuelle (début 2010).....	398
8.1. La naissance du marché avec les vraies/fausses annonces (jusqu'en 2001)	398
8.2. Le début véritable de la commercialisation (2003-2005)	400
8.3. La situation actuelle (février 2010) : le marché des écrans OLEDs et des panneaux lumineux	401
Chapitre 10 : Le photovoltaïque organique (OPV).....	405
1. Idées générales et historique sur le photovoltaïque organique	405
1.1. Généralités : l'effet photovoltaïque	405
1.2. Historique : les premiers essais avec les matériaux organiques ; cas des phthalocyanines	408
1.3. Du principe général des cellules de Graetzel aux cellules solaires organiques actuelles	410
2. Cas des matériaux π -conjugués ; généralités sur les nouveaux systèmes organiques développés pour la conversion de l'énergie solaire.....	412

2.1. Structure MIM	412
2.2. Le fonctionnement des hétérostructures classiques bicouches et leur limite	413
2.3. Les structures interpénétrées	416
2.4. Les différentes voies de développement	418
3. Caractérisation des structures OPV (cellules solaires organiques).....	422
3.1. Rappels : caractéristiques générales d'une structure pn	422
3.2. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque ; puissance	424
3.3. Les résistances série et shunt	425
3.4. Les rendements	428
3.5. Fonctionnement d'un banc d'acquisition du spectre d'IPCE	430
3.6. Remarque : correction due au facteur de disparité M (mismatch facteur)	434
4. Description schématique et physique des mécanismes de pertes en OPV	435
4.1. Description schématique	435
4.2 Étude des facteurs de pertes en relation avec les différentes étapes de la conversion photovoltaïque	437
4.3. Pertes dues aux mécanismes électriques	442
5. Modélisations électriques ; ordre de grandeur des paramètres requis	443
5.1. Origine des courants et de la tension en circuit ouvert : V_{CO}	444
5.2. Ordres de grandeur des paramètres requis pour un bon fonctionnement des cellules solaires organiques	451
5.3. Les effets d'agencement et de taille des électrodes des cellules OPV	453
6. Modélisations optiques	461
6.1. Modélisation du champ optique et des paramètres photovoltaïques (J_{CC} , EQE)	461
6.2. Exemple de modélisation : cas d'une cellule bi-couche CuPc- C_{60}	463
6.3. Autres exemples issus de la littérature : rôle d'espaceur optique joué par une couche de ZnO	465
6.4. Conclusion	467
7. Différentes voies pour améliorer les cellules organiques.....	467
7.1. Amélioration de la morphologie des composites	467
7.2. Rôle de couches spécifiques	476
7.3 Cellules solaires organiques tandem (de type multi-jonctions)	483
7.4. Modélisation électrique et applications	488
8. Analyse de la structure de bande conduisant aux meilleurs résultats en OPV	490
8.1. Structure de bande pour les systèmes à petite molécule ; origine de V_{CO}	490
8.2. Comment atteindre les 10 %, voire plus !... (cas des polymères)	492
8.3. Les meilleurs rendements obtenus jusqu'alors	498
9. Conclusion	501
Bibliographie	503
Index alphabétique.....	523
Liste des Copyrights.....	531

Abréviations utilisées de façon courante

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

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

Introduction

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2. La naissance de l'électronique organique

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

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

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

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

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

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

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

3. Ce que propose ce livre

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

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

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

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

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

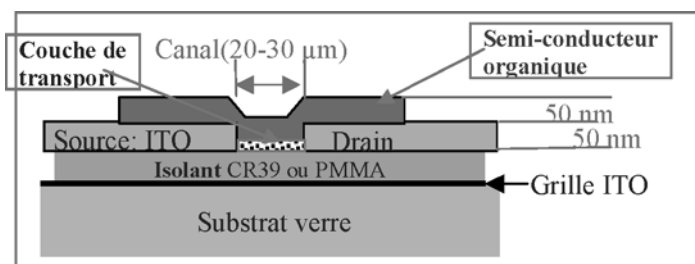


Figure 0.1. Structure sommaire d'un TFT.

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

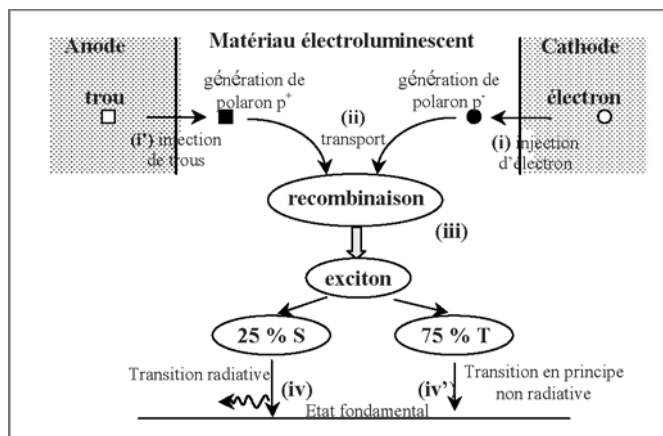


Figure 0.2. Les étapes de l'électroluminescence organique.

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

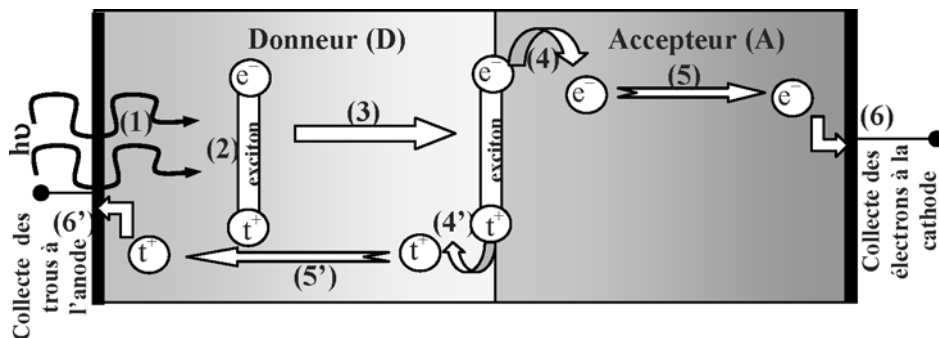


Figure 0.3. Les étapes de la conversion photovoltaïque organique : (1) absorption photonique, (2) photogénération d'excitons, (3) diffusion de l'exciton à l'interface D – A, (4 & 4') dissociation de l'exciton, (5 & 5') transport des charges, (6 & 6') collecte des charges aux électrodes.

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