

# Table des matières

<b>Préface</b> . . . . .	11
Pierre-Noël FAVENNEC	
<b>Remerciements</b> . . . . .	13
Azzedine BOUDRIOUA, Mahmoud CHAKAROUN et Alexis FISCHER	
<b>Introduction</b> . . . . .	15
<b>Chapitre 1. Les semi-conducteurs organiques</b> . . . . .	17
1.1. Rappels de chimie organique . . . . .	17
1.2. Modèle quantique de l'atome . . . . .	18
1.2.1. La structure électronique des atomes . . . . .	20
1.2.1.1. Les orbitales atomiques <i>s</i> et <i>p</i> . . . . .	21
1.2.1.2. Les orbitales <i>s</i> . . . . .	21
1.2.1.3. Les orbitales <i>p</i> . . . . .	21
1.2.2. Les orbitales moléculaires . . . . .	22
1.2.2.1. Couche de cœur, couche de valence. . . . .	22
1.2.2.2. Liaisons entre atomes . . . . .	22
1.2.2.3. Recouvrement d'orbitales . . . . .	22
1.3. Les liaisons sigma ( $\sigma$ ) et pi ( $\pi$ ) . . . . .	25
1.4. Exemple d'orbitales moléculaires pour des molécules simples . . . . .	25
1.4.1. Exemple de la molécule de dihydrogène . . . . .	25
1.4.2. Le cas du carbone . . . . .	26
1.4.3. L'hybridation de l'atome de carbone . . . . .	27
1.4.4. L'hybridation $sp^3$ du carbone . . . . .	28
1.4.5. L'hybridation $sp^2$ du carbone . . . . .	28
1.4.6. L'hybridation $sp$ du carbone . . . . .	29

1.5. Diagramme d'énergie des différentes hybridations . . . . .	30
1.6. Molécules conjuguées. . . . .	32
1.6.1. Ethylène . . . . .	33
1.6.2. Benzène. . . . .	33
1.7. Polymères conjugués . . . . .	34
1.8. Influence de la longueur de conjugaison. . . . .	35
1.9. Propriétés électroniques des matériaux organiques . . . . .	37
1.10. Propriétés optiques des semi-conducteurs organiques . . . . .	39
1.10.1. Fluorescence et phosphorescence. . . . .	39
1.10.2. Les transitions optiques dans les matériaux organiques. . . . .	40
1.10.3. Les phénomènes de transfert d'énergie . . . . .	44
1.10.4. Mécanisme de Förster . . . . .	44
1.10.5. Mécanisme de Dexter. . . . .	46
1.11. Les pertes dans les matériaux organiques . . . . .	47
1.11.1. Les pertes par interaction bimoléculaire. . . . .	47
1.11.2. Les pertes par absorption polaronique . . . . .	47
1.11.3. Les pertes singulet-singulet (S-S). . . . .	48
1.11.4. Annihilation triplet-triplet (T-T) . . . . .	48
1.11.5. Les pertes singulet-triplet (S-T) . . . . .	49
1.11.6. Les pertes par croisement inter-système. . . . .	49
1.11.7. Les pertes par absorption polaronique . . . . .	49
1.12. Notions de photométrie . . . . .	50
1.12.1. Le flux lumineux . . . . .	51
1.12.2. L'intensité lumineuse. . . . .	52
1.12.3. La luminance . . . . .	53
1.12.4. L'éclairement . . . . .	54
1.12.5. Les rendements . . . . .	55
1.12.5.1. Le rendement quantique . . . . .	55
1.12.5.2. Le rendement quantique interne $\eta_{\text{int}}$ . . . . .	56
1.12.5.3. Le rendement lumineux . . . . .	56
1.13. Notions de colorimétrie . . . . .	57
1.14. Conclusion . . . . .	58
<b>Chapitre 2. Les diodes électroluminescentes organiques . . . . .</b>	<b>59</b>
2.1. Fonctionnement d'une OLED . . . . .	60
2.2. L'injection de porteurs de charges . . . . .	62
2.2.1. Signification et intérêt de l'alignement des niveaux d'énergie . . . . .	63
2.2.2. Les différents mécanismes d'injection des charges aux électrodes . . . . .	64
2.2.2.1. L'injection thermoélectronique ( $T \neq 0$ ; $E_a = 0$ ) . . . . .	65

2.2.2.2. L'injection par effet de champ (émission Schottky) :	
$E_a$ moyennement intense . . . . .	66
2.2.2.3. Injection par effet tunnel . . . . .	67
2.2.3. Optimisation de l'injection de charges . . . . .	68
2.2.3.1. Choix de l'anode . . . . .	69
2.2.3.2. Choix de la cathode . . . . .	70
2.3. Le transport de charges . . . . .	70
2.3.1. Couche de transport des trous . . . . .	71
2.3.2. Couche de transport des électrons . . . . .	77
2.4. Recombinaisons de charge et génération d'excitons . . . . .	80
2.4.1. Le matériau hôte idéal . . . . .	81
2.4.2. Matériaux hôtes transporteurs d'électrons . . . . .	81
2.4.3. Matériaux hôtes transporteurs de trous . . . . .	82
2.5. Dopants . . . . .	83
2.5.1. Les dopants émettant dans le rouge . . . . .	84
2.5.2. Les dopants émettant dans le vert . . . . .	86
2.5.3. Les dopants émettant dans le bleu . . . . .	86
2.6. Les techniques de fabrication des OLED . . . . .	89
2.6.1. Dépôt par évaporation thermique sous vide . . . . .	90
2.6.2. Dépôt par tournette ( <i>spin-coating</i> ) . . . . .	92
2.6.3. Dépôt par impression jet d'encre ( <i>ink-jet</i> ) . . . . .	93
2.6.3.1. Avantage de la technique de dépôt par jet d'encre . . . . .	93
2.6.3.2. Inconvénient de la technique de dépôt par jet d'encre . . . . .	94
2.6.4. La technique de dépôt par <i>Roll-to-Roll</i> . . . . .	95
2.6.5. Quelle est la meilleure méthode de dépôt ? . . . . .	95
2.7. Caractérisation de l'électroluminescence d'une OLED . . . . .	95
2.8. Caractérisation courant-tension-luminance (J-V-L) d'une hétérostructure OLED . . . . .	96
2.9. Conclusion . . . . .	99

## Chapitre 3. Les lasers organiques . . . . . 101

3.1. Principe du laser . . . . .	101
3.1.1. Mécanismes de transitions . . . . .	101
3.1.2. La cavité laser . . . . .	107
3.1.3. Le pompage . . . . .	112
3.1.3.1. Le pompage optique . . . . .	112
3.1.3.2. Le pompage électrique . . . . .	112
3.2. L'effet laser dans les matériaux organiques . . . . .	112
3.2.1. Le gain optique dans les semi-conducteurs organiques . . . . .	113
3.2.2. Les résonateurs optiques . . . . .	115

3.3. Modèle théorique du laser à semi-conducteurs organiques . . . . .	115
3.4. Lasers organiques sous pompage optique . . . . .	118
3.4.1. Le milieu à gain organique . . . . .	118
3.4.2. Différents types de cavités lasers . . . . .	119
3.4.2.1. Laser Fabry-Perot . . . . .	120
3.4.2.2. Laser DFB ( <i>Distributed Feedback Lasers</i> ) . . . . .	120
3.4.2.3. Laser DBR ( <i>Distributed Bragg Reflector</i> ) . . . . .	121
3.4.2.4. Laser à cristal photonique 2D . . . . .	122
3.4.2.5. Les microcavités Fabry-Perot (verticales) . . . . .	122
3.4.2.6. Les lasers « micro-pilier » . . . . .	123
3.5. Vers le laser organique en pompage électrique . . . . .	123
3.5.1. État de l'art . . . . .	123
3.5.2. Vers la diode laser organique (pompée électriquement) . . . . .	129
3.6. Conclusion . . . . .	132

## Chapitre 4. Vers les nanolasers organiques . . . . . 133

4.1. Propriétés optiques des métaux . . . . .	133
4.1.1. Modèle de Drude . . . . .	134
4.1.2. Modèle de Drude-Lorentz . . . . .	135
4.1.3. Modèle de Drude à deux points critiques . . . . .	136
4.2. Qu'est-ce qu'un plasmon ? . . . . .	137
4.2.1. Plasmon de volume . . . . .	137
4.2.2. Plasmon de surface délocalisé . . . . .	138
4.2.3. Plasmon de surface localisé . . . . .	139
4.3. Approche théorique du plasmon de surface localisé (LSP) . . . . .	140
4.3.1. Théorie de Mie . . . . .	141
4.3.2. Modèle dipolaire ou approximation quasi statique . . . . .	141
4.3.3. Théories des fonctions diélectriques effectives . . . . .	143
4.3.4. Étude numérique par FDTD ( <i>Finite-Difference Time-Domain</i> ) . . . . .	143
4.4. Paramètres influençant le plasmon de surface localisé . . . . .	144
4.4.1. Effet de la taille . . . . .	144
4.4.2. Effet de la forme . . . . .	144
4.4.3. Effet de la composition . . . . .	145
4.4.4. Effet de l'environnement . . . . .	146
4.5. Les matériaux plasmoniques et leurs propriétés . . . . .	146
4.6. Propriétés optiques d'un émetteur au voisinage d'une NP métallique . . . . .	148
4.6.1. Modification de l'absorption . . . . .	150
4.6.2. Modification de l'électroluminescence . . . . .	151
4.6.3. Modification de la photoluminescence . . . . .	154

---

4.6.4. Amplification contre pertes : analyse et discussion . . . . .	156
4.7. Effet du LSP sur les propriétés des sources organiques : état de l'art . . . . .	157
4.7.1. Étude de l'effet de nanoparticules aléatoires (RMN) sur les propriétés des OLED . . . . .	160
4.7.2. Étude de l'effet de nanoparticules périodiques (PMN) sur les propriétés des OLED . . . . .	164
4.7.2.1. Technique de lithographie électronique. . . . .	164
4.7.2.2. Les micro-OLED : intérêt, fabrication et caractérisation. . .	166
4.7.2.3. Étude d'une $\mu$ -OLED verte incorporant des structures PMN d'aluminium . . . . .	167
4.7.3. Étude d'une OLED plasmonique en demi-cavité verticale. . . . .	169
4.8. Vers un laser plasmonique organique ? . . . . .	172
4.9. Conclusion . . . . .	177
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>179</b>
<b>Annexe. Une brève histoire des lasers organiques</b> . . . . .	<b>183</b>
<b>Bibliographie</b> . . . . .	<b>191</b>
<b>Index</b> . . . . .	<b>205</b>