



HAL
open science

Diodes électroluminescentes organiques à microcavités résonnantes compatibles CMOS

Frédérique Jean

► **To cite this version:**

Frédérique Jean. Diodes électroluminescentes organiques à microcavités résonnantes compatibles CMOS. Physique [physics]. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2002. Français. NNT : . tel-00002144

HAL Id: tel-00002144

<https://theses.hal.science/tel-00002144>

Submitted on 16 Dec 2002

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre :

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

Mention : *Optoélectronique*

par

Frédérique JEAN

Diodes électroluminescentes organiques à microcavités résonnantes compatibles CMOS

soutenue le 6 mai 2002 devant la commission d'examen :

Composition du Jury :

Rapporteurs : Jean-Michel Nunzi, Pr Université d'Angers
Dominique Vuillaume, DR CNRS

Examineurs : Jack Cariou, Pr UBO Brest
Christian Brosseau, Pr UBO Brest
Bertrand Lambert, Pr INSA Rennes
Jean-Yves Mulo, ISEB Brest
Bernard Geffroy, CEA Saclay

Invité : Pierre Cambon, ISEB Brest

Le but de ce travail est d'étudier la possibilité d'intégrer à faible coût des sources optiques dans les circuits électroniques. Les matériaux organiques apparaissent comme de bons candidats car il est aisé de les déposer sur toutes sortes de substrats et certains matériaux électroluminescents ont un très bon rendement. Les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) ont une émission très large, tant sur le plan spectral que sur le plan angulaire, ce qui en fait des composants peu adaptés à la réalisation d'interconnexions optiques. Nous avons donc travaillé sur des OLEDs à microcavités résonnantes, qui ont été fabriquées sur des substrats de silicium oxydé thermiquement.

La caractérisation optique a permis de mettre en évidence l'influence des microcavités sur la forme des spectres et les diagrammes angulaires d'émission. Grâce aux caractéristiques optiques de deux microcavités, nous avons déterminé la variation de l'indice de l'ITO en fonction de la longueur d'onde. L'émission monochromatique est concentrée dans des lobes orientés selon les directions vérifiant la condition de résonance, ce qui produit une augmentation de l'intensité rayonnée selon ces directions. Nous avons observé dans nos structures une amplification selon la normale d'un facteur compris entre 11,3 et 15,3. Nous avons également vérifié qu'une microcavité ne modifie quasiment pas l'intensité lumineuse totale émise par la diode. Ces résultats sont en accord avec notre modélisation.

La caractérisation électrique des échantillons a montré que la résistance de l'ITO n'a pas une influence déterminante sur les caractéristiques courant - tension des OLEDs, et qu'un recuit de l'ITO n'apporte aucune amélioration. Il existe un certain retard entre l'établissement du champ électrique et le début de l'électroluminescence, causé par une ou des barrières de potentiel. Les fréquences de coupure qui ont été mesurées sont comprises entre 6,3 kHz et 8,5 kHz.

The aim of this work is to study the possibility to integrate low-cost optical sources in electronic circuits. Organic materials appear to be good candidates because they can be easily deposited on all kinds of substrates and some electroluminescent materials have a very good efficiency. Organic electroluminescent diodes (OLEDs) have a very broad spectral and spatial light emission, which make them poor light sources for an optical interconnection system. Therefore we worked with resonant microcavity OLEDs which were made on thermally oxidized silicon substrates.

The optical characterization of the samples showed the influence of the microcavities on the spectra and on the angular emission patterns. With the optical characteristics of two microcavities, we established the dependence of the refractive index of the ITO layer on the wavelength. Monochromatic emission is concentrated into lobes which are oriented in directions given by the resonance condition. This concentration leads to an intensity enhancement in these directions. In our structures, we observed an amplification in the forward direction comprised between 11.3 and 15.3. We also checked that a microcavity almost does not change the total intensity which is emitted by the diode. These results are in agreement with our model.

The electrical characterization of the samples showed that the resistance of the ITO layer is not a deciding factor for the current - voltage characteristics of the OLEDs, and that an annealing of the ITO causes no improvement. There is a time delay between the beginning of the electrical field and the onset of the electroluminescence, due to one or several potential barriers. We measured cut-off frequencies between 6.3 kHz and 8.5 kHz.

A mon père

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Département d'Optoélectronique de l'Institut Supérieur d'Electronique de Bretagne. Je remercie en premier lieu M. Pierre Cambon, responsable du Département, pour m'avoir accueillie dans son équipe.

M. Jean-Yves Mulot, enseignant-chercheur à l'ISEB, a eu la tâche de m'encadrer durant toute la durée de cette thèse. Pour tout le travail que nous avons effectué ensemble, pour sa disponibilité, ses conseils et ses encouragements constants, qu'il reçoive ici la marque de mon amitié et de ma reconnaissance.

Je tiens également à adresser tous mes remerciements à M. Bertrand Lambert, du Laboratoire de Physique des Solides de l'INSA de Rennes, pour avoir accepté d'être le directeur de cette thèse.

Rien n'aurait été possible sans M. Jean-Michel Nunzi, aujourd'hui directeur de l'ERT 15 : Cellules Solaires Plastiques Photovoltaïques, qui m'a ouvert toutes grandes les portes du Laboratoire Composants Organiques du CEA/Saclay. Je lui adresse mes sincères remerciements pour m'avoir accueillie dans son équipe et avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteur. M. Dominique Vuillaume, Directeur de Recherches au CNRS, a également accepté d'être rapporteur pour cette thèse. Qu'il en soit remercié.

J'exprime ici toute ma gratitude à l'égard de MM. Bernard Geffroy et André Lorin et de Mme Christine Denis, du Laboratoire Composants Organiques du CEA/Saclay, qui ont effectué l'essentiel des dépôts et qui m'ont fait profiter de leur expérience. Bernard Geffroy a en outre effectué une partie des mesures, il m'a appris à me servir de tous les matériels que j'ai utilisés au Laboratoire Composants Organiques et il a accepté de faire partie du jury de cette thèse. Je lui adresse mes plus sincères remerciements.

Je remercie également MM. Christian Brosseau et Jack Cariou, de l'Université de Bretagne Occidentale, pour leur participation au jury de thèse.

Tous mes remerciements également à M. Michel Sarret, de l'Université de Rennes 1, pour avoir oxydé les substrats de silicium.

Je tiens à remercier toute l'équipe du Laboratoire Composants Organiques qui m'a accueillie chaleureusement lors de chacun de mes passages au CEA/Saclay. Enfin, tous mes remerciements à toute l'équipe de l'ISEB : Joël, Sébastien, Frédéric, Ahmed, Nathalie, ... et tous les autres, pour l'aide, le soutien et la gentillesse qu'il m'ont apportés.

Table des matières

Remerciements	v
Introduction	1
1 Les diodes électroluminescentes organiques	3
1.1 Introduction	3
1.2 Les matériaux organiques conjugués	4
1.2.1 Généralités	4
1.2.2 Les familles de matériaux à liaisons conjuguées	6
1.3 Mécanisme de l'électroluminescence	9
1.3.1 Injection des porteurs	9
1.3.2 Transport	16
1.3.3 Recombinaison des paires électron - trou	19
1.3.4 Extraction des photons	22
2 Emission spontanée en microcavité	23
2.1 Eléments théoriques	23
2.1.1 Electrodynamique classique	24
2.1.2 Quantification du champ	26
2.1.3 Emission spontanée d'un atome en espace libre	29
2.1.4 Emission spontanée dans un milieu homogène d'indice n	32
2.1.5 Emission spontanée et confinement	32
2.1.6 Simplification des calculs : approche semi-classique	35
2.1.7 Elargissement du modèle aux matériaux organiques	37
2.2 Champ électromagnétique dans un milieu stratifié	38
2.2.1 Propagation d'une onde plane dans un milieu stratifié	38
2.2.2 Matrices de diffusion	40
2.3 Etude d'une microcavité planaire	42
2.3.1 Calcul du champ par le formalisme des matrices de diffusion	42

2.3.2	Taux d'émission spontanée	45
2.3.3	Comptage de modes	46
2.3.4	Diagrammes de rayonnement	51
2.3.5	Pertes	54
2.4	Limites du modèle	55
2.5	Conclusion	56
3	Fabrication des échantillons	57
3.1	Structure de nos échantillons	57
3.1.1	Choix des matériaux	57
3.1.2	Fabrication des échantillons	59
3.2	Méthodes de dépôts	60
3.2.1	Evaporation sous vide	60
3.2.2	Pulvérisation cathodique magnétron	62
4	Caractérisation de diodes électroluminescentes organiques à microcavités	65
4.1	Caractérisation des couches	65
4.1.1	Epaisseur des couches	65
4.1.2	Fluorescence des couches organiques	66
4.1.3	Indices de réfraction des couches organiques et des miroirs	68
4.1.4	Caractérisation de l'ITO	68
4.2	Caractérisation électrique	71
4.2.1	Caractéristiques courant-tension	71
4.2.2	Réponse à une excitation variable	79
4.2.3	Rendement d'électroluminescence	82
4.3	Caractérisation optique	84
4.3.1	Présentation des bancs de mesure	84
4.3.2	Analyse spectrale	85
4.3.3	Analyse angulaire	90
4.4	Conclusion	96
	Conclusion et perspectives	97
A	La transformation de Power-Zienau-Woolley	99
A.1	Densités de polarisation et de magnétisation	99
A.2	Nouveaux lagrangien et hamiltonien	100
A.3	Développement multipolaire de l'interaction	101
A.4	Quantification	102

B Relation entre les amplitudes des champs incidents	103
B.1 Polarisation TE	104
B.2 Polarisation TM	105
Bibliographie	107

Introduction

Du fait de la miniaturisation constante des circuits intégrés, il apparaît que la limitation des systèmes ne viendra bientôt plus des circuits eux-mêmes, mais de leurs interconnexions. Les interconnexions électriques occupent une part sans cesse croissante de la surface des circuits, et avec l'augmentation nécessaire du débit se posent des problèmes de diaphonie. Le recours à l'optique permet de s'affranchir de ces difficultés. De nombreuses équipes travaillent sur ce thème, et diverses configurations utilisant des hologrammes, des guides d'ondes, des fibres optiques [1,2] ont été proposées.

Malgré tous les progrès réalisés dans le domaine, le problème des sources optiques se pose de façon récurrente. Etant un semiconducteur à gap indirect, le silicium n'émet pas de lumière, du moins dans sa forme cristalline. Le silicium poreux (fabriqué par attaque électrochimique d'un substrat de silicium), ainsi que les nanocristaux de silicium (fabriqués par LPCVD, PECVD ou pulvérisation) sont électroluminescents, mais avec ce type de matériau se pose le problème de la prise de contacts électriques. De plus, l'obtention d'un rendement élevé passe par le contrôle des états de surface des cristaux ainsi que de leur taille et de leur densité.

Les sources optiques à base de semiconducteurs (diodes électroluminescentes, lasers) sont généralement fabriquées à partir de semiconducteurs composés III-V tels que le GaAs et l'InP. Malheureusement, l'intégration de tels composants dans les circuits électroniques en silicium n'est pas un problème simple. Le désaccord de maille et la différence entre les coefficients de dilatation des III-V et du silicium font que la croissance épitaxiale de semiconducteurs III-V directement sur le silicium est impossible. Tous les travaux menés sur ce thème portent sur la recherche de matériaux pouvant constituer une couche tampon efficace, afin que toutes les contraintes et les dislocations qui en découlent soient supportées par cette couche. Il est cependant très difficile d'éviter que les dislocations ne se propagent jusqu'aux couches supérieures dans lesquelles les composants sont fabriqués.

D'autres techniques sont possibles, telles que le report de puces ("flip-chip") ou la fusion de wafers ("wafer fusion"). Cependant, la première s'avère délicate à mettre en œuvre dans la mesure où l'alignement des différentes puces est un paramètre critique. De plus, le soudage induit des contraintes thermiques sur les puces rapportées. Quant à la deuxième, si elle permet de pallier au désaccord de maille entre les semiconducteurs, elle ne permet pas de passer outre la différence entre les coefficients de dilatation des matériaux. De ce fait, la température et la durée du recuit permettant la fusion doivent être choisies avec soin pour éviter les dislocations. En pratique, les systèmes hybrides silicium / semiconducteurs III-V fabriqués dans l'industrie utilisent des puces distinctes et les composants optiques sont disposés en bord de carte, ce qui introduit des contraintes importantes pour les concepteurs de tels systèmes.

Le but de ce travail est d'étudier la possibilité d'intégrer à faible coût des sources optiques dans les circuits électroniques. Les matériaux organiques apparaissent comme de bons candidats pour une raison simple : il est aisé de les déposer sur toutes sortes de substrats. De plus, les matériaux généralement utilisés dans les diodes électroluminescentes organiques ont une structure amorphe, donc ils permettent de s'affranchir de tous les problèmes de dislocation. Enfin, certains matériaux électroluminescents ont un très bon rendement, et la richesse de la chimie organique permet de disposer de matériaux adaptés à l'application que l'on vise.

Les diodes électroluminescentes organiques se caractérisent par une émission très large, tant sur le plan spectral que sur le plan angulaire. Ces deux caractéristiques en font des composants peu adaptés à la réalisation d'interconnexions optiques, c'est pourquoi nous avons choisi de travailler sur des diodes électroluminescentes organiques à microcavités résonnantes.

Ce mémoire est organisé comme suit :

On trouve dans le **premier chapitre** un état de l'art sur les diodes électroluminescentes organiques. Les propriétés des matériaux organiques conjugués sont présentées, puis le mécanisme de l'électroluminescence est décrit de façon détaillée.

Le **chapitre 2** traite de l'émission spontanée dans les microcavités. Il se compose de trois parties. La première introduit les notions de mécanique quantique nécessaires à la compréhension du mécanisme de l'émission spontanée, tant en espace libre qu'en cavité. On s'intéresse particulièrement au régime de couplage faible entre le champ électromagnétique et la matière qui, seul, intéresse la suite de notre étude. La seconde partie introduit le formalisme des matrices de diffusion, particulièrement adapté à l'étude des structures multicouches. Cet outil est ensuite utilisé dans la troisième partie pour étudier une microcavité planaire.

La fabrication des échantillons est abordée dans le **chapitre 3**. Nous y présentons la structure de nos échantillons ainsi que les bâtis qui ont été utilisés pour les fabriquer.

Enfin, le **chapitre 4** est consacré à la présentation des outils de caractérisation qui ont été employés, ainsi que des résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail. Il se compose de trois parties. La première présente la caractérisation des différentes couches constitutives des échantillons. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la caractérisation de l'ITO, dont nous avons déterminé l'indice de réfraction à partir de la position des résonances de deux microcavités. La seconde partie présente les résultats de caractérisation électrique des diodes électroluminescentes. Nous avons cherché à déterminer l'influence des électrodes sur les performances des composants. Enfin, la dernière partie donne les résultats de caractérisation optique des échantillons, et les confronte aux résultats théoriques.

Références de l'introduction

- [1] D. DRAGOMAN et M. DRAGOMAN, *Advanced opto-electronic devices*, Springer, 1999
- [2] H. ZIMMERMANN, *Integrated silicon opto-electronics*, Springer, 2000

Les diodes électroluminescentes organiques

1.1 Introduction

Depuis plus d'une dizaine d'années, une optoélectronique basée sur les matériaux organiques conjugués s'est développée. En particulier, le développement des diodes électroluminescentes organiques a connu une croissance exponentielle depuis la fin des années 1980.

L'intérêt pour la luminescence des matériaux organiques n'est pas nouveau. En particulier, au cours des années 1965-1970, de grands progrès ont été faits dans la compréhension de l'électroluminescence des cristaux organiques, notamment de l'anthracène. Cependant, les fortes tensions nécessaires pour obtenir cette électroluminescence (plusieurs centaines de volts) et les faibles rendements énergétiques en résultant (quelques 10^{-4}) ne permettaient pas d'envisager d'applications industrielles basées sur ces cristaux.

L'optoélectronique organique a connu un tournant en 1987, lorsque Tang et VanSlyke [1] ont réalisé la première diode électroluminescente organique fonctionnant efficacement sous faible tension (avec un rendement de 1,5 lm/W sous une tension inférieure à 10 V). Burroughes et al [2] leur ont emboîté le pas en 1990 en fabriquant la première diode électroluminescente polymère.

Depuis, les progrès réalisés dans le domaine n'ont jamais cessé. Dès 1997, Pioneer a commercialisé un auto-radio doté d'un afficheur organique. Depuis, plusieurs firmes (dont le duo Kodak-Sanyo et Sony) ont présenté des prototypes d'écrans couleur organiques. Dans le domaine des lasers, la fabrication de lasers pompés optiquement et émettant par la surface [3] ou par la tranche [4] est aujourd'hui un fait acquis. Les lasers pompés électriquement sont beaucoup plus difficiles à réaliser à cause de la faible mobilité des porteurs de charges dans les matériaux amorphes utilisés dans les diodes électroluminescentes. Les Bell Labs ont toutefois fabriqué en 2001 le premier laser organique pompé électriquement grâce à un cristal de tétracène [5].

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord, dans la partie 1.2 les matériaux organiques conjugués utilisés dans la fabrication de diodes électroluminescentes. Le fonctionnement de ces diodes est ensuite détaillé dans la partie 1.3.

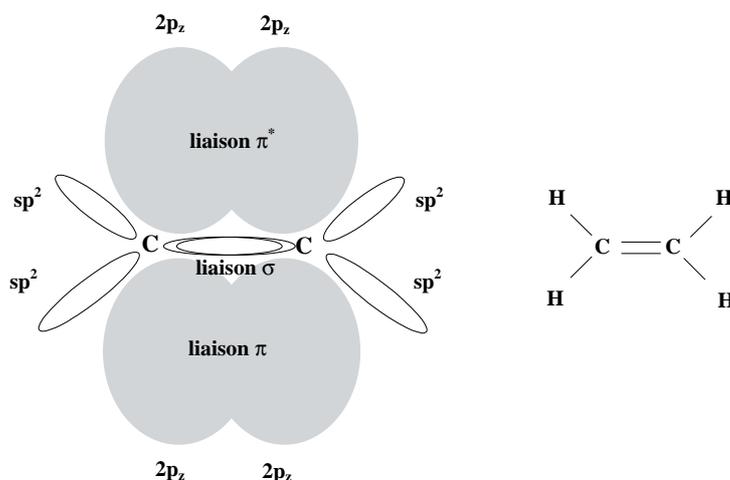


Figure 1.1 —

Hybridation sp^2 d'un atome de carbone doublement lié à un autre atome de carbone. Les orbitales $2p_z$ sont perpendiculaires aux orbitales sp^2 . Le recouvrement de deux orbitales sp^2 crée une liaison forte σ , le recouvrement des orbitales $2p_z$ crée les orbitales π et π^* .

1.2 Les matériaux organiques conjugués

1.2.1 Généralités

Liaisons conjuguées

Les matériaux organiques sont en général de bons isolants et sont utilisés comme tels (par exemple pour isoler les câbles haute tension). Cela est dû au fait que, dans les molécules organiques ne contenant que des liaisons simples, les électrons de valence des divers atomes sont associés deux par deux dans des liaisons stables entre atomes voisins (liaisons σ), et ne peuvent donc pas beaucoup se déplacer.

La situation est différente dans les molécules qui possèdent des liaisons multiples. Quand un atome de carbone, qui a 4 électrons de valence, n'a que trois voisins, comme dans la molécule d'éthylène représentée sur la figure 1.1, on parle de configuration trigonale. Les orbitales atomiques hybrides les plus stables sont alors les orbitales sp^2 (combinaisons linéaires des orbitales canoniques $2s$, $2p_x$ et $2p_y$) et $2p_z$. Si l'un des atomes voisins est un autre carbone trigonal, comme dans la molécule d'éthylène, le recouvrement de 2 orbitales sp^2 des atomes de carbone donne une liaison forte de type σ , tandis que les combinaisons linéaires d'orbitales atomiques $2p_z$ donnent les orbitales moléculaires π (orbitale liante occupée) et π^* (orbitale anti-liante inoccupée).

Pour peu qu'une molécule comporte une alternance de simples et de doubles liaisons, les électrons engagés dans des liaisons π sont fortement délocalisés. Les liaisons π sont alors conjuguées, les barrières énergétiques entre sites sont diminuées et les électrons π peuvent se déplacer d'un site à l'autre. Cela explique les propriétés conductrices ou semi-conductrices de ces matériaux.

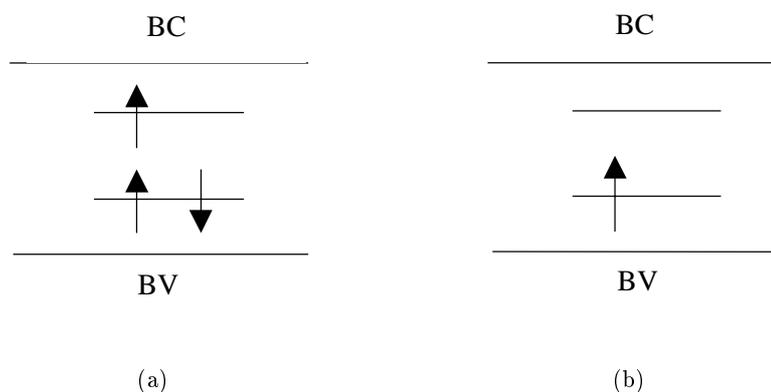


Figure 1.2 —
Diagramme énergétique d'un semiconducteur organique ordonné portant un polaron. (a) Polaron négatif créé par adjonction d'un électron dans la bande de conduction et relaxation de la molécule. (b) Polaron positif.

Diagramme énergétique

Dans les matériaux semiconducteurs organiques, les deux orbitales moléculaires les plus importantes sont l'orbitale occupée de plus grande énergie notée HOMO (pour "Highest Occupied Molecular Orbital") et LUMO (pour "Lowest Unoccupied Molecular Orbital"). L'écart d'énergie entre ces deux orbitales est typiquement de 2-3 eV pour les matériaux électroluminescents.

S'il existe un certain ordre dans le matériau, les orbitales π se recouvrent sur une grande distance et les niveaux d'énergie associés à ces orbitales se regroupent en bandes (bande de conduction et bande de valence). Les semiconducteurs organiques ont toutefois un comportement sensiblement différent des semiconducteurs minéraux comme le silicium. Cela tient au fait que les molécules organiques ont la possibilité de se déformer, notamment lorsqu'on leur adjoint une charge supplémentaire. Elles atteignent ainsi une configuration plus favorable sur le plan énergétique. Cette relaxation conduit à la localisation des porteurs de charge, qui ne peuvent plus se déplacer librement.

L'association d'une charge et de la déformation locale qui lui est associée est appelée un *polaron*. Pour le diagramme énergétique, la formation d'un polaron est équivalente à la création de niveaux d'énergie à l'intérieur de la bande interdite, comme illustré sur la figure 1.2. Le caractère aléatoire de la déformation de la molécule joint à l'agitation thermique cause une certaine dispersion des niveaux polaroniques. La théorie du transport des polarons a été développée par Holstein [6, 7] et Emin [8]. Elle a été utilisée pour expliquer la conduction des cristaux moléculaires et pour traiter le cas théorique de la chaîne polymère isolée.

Si au contraire le matériau est désordonné, ce qui est généralement le cas dans les diodes électroluminescentes organiques, les états restent localisés. Les LUMO et HOMO des différentes molécules se regroupent comme indiqué sur la figure 1.3. Les densités d'états correspondant à ces deux distributions sont généralement décrites par des fonctions gaussiennes dont la variance σ est de l'ordre de 0,1eV. Dans ce cas de figure, l'énergie que peut perdre une molécule en se relaxant est plus faible que les barrières d'énergie que les porteurs de charges

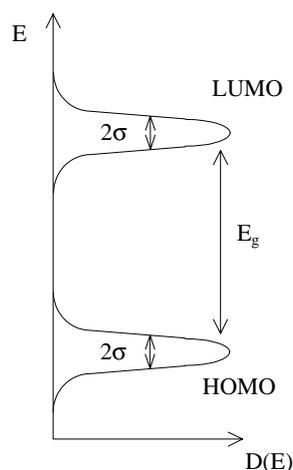


Figure 1.3 —

Densités d'états gaussiennes $D(E)$ dans les matériaux organiques désordonnés. E_g est l'énergie de la bande interdite ou gap. La variance σ est de l'ordre de 0,1eV.

doivent franchir pour passer d'une molécule à l'autre. Le transport des charges est alors régi par le mécanisme du *saut*.

Luminescence

La luminescence des matériaux organiques conjugués est due essentiellement à la recombinaison radiative d'*excitons singulets*, qui sont formés à partir d'une charge positive et d'une charge négative. Les excitons peuvent être singulets (spin $S=0$) ou triplets (spin $S=1$), mais ces derniers interviennent fort peu dans l'émission de lumière. Nous reviendrons sur ces questions dans la partie 1.3.3.

Les excitons ne transportent pas de charge, mais transportent de l'énergie. L'énergie d'un exciton est donnée par la somme des énergies des deux charges isolées diminuée de l'énergie d'interaction entre l'électron et le trou, ou énergie de liaison. Cette dernière est relativement élevée dans les matériaux organiques (quelques dixièmes d'eV) aussi le spectre d'émission est-il décalé par rapport au spectre d'absorption. De plus, du fait du caractère aléatoire des déformations possibles des molécules, et donc de la dispersion des énergies des excitons, les spectres d'émission des matériaux organiques sont généralement larges (largeur à mi-hauteur de l'ordre de 0,5 eV).

Il existe deux types d'approximations concernant les excitons. La première, due à Frenkel, correspond aux cas où l'électron et le trou sont fortement liés, la seconde, due à Mott et Wannier, est valable quand les deux charges sont faiblement liées. On considère que les excitons qui se créent dans les molécules organiques conjuguées utilisées dans les diodes électroluminescentes organiques sont des excitons de Frenkel [9], c'est-à-dire que les deux charges constituant un exciton se trouvent sur le même atome, ou au voisinage d'un même atome.

1.2.2 Les familles de matériaux à liaisons conjuguées

Les matériaux organiques à liaisons conjuguées sont nombreux et leurs propriétés sont variées. Selon leur structure, ils sont plutôt conducteurs d'électrons ou conducteurs de trous ;

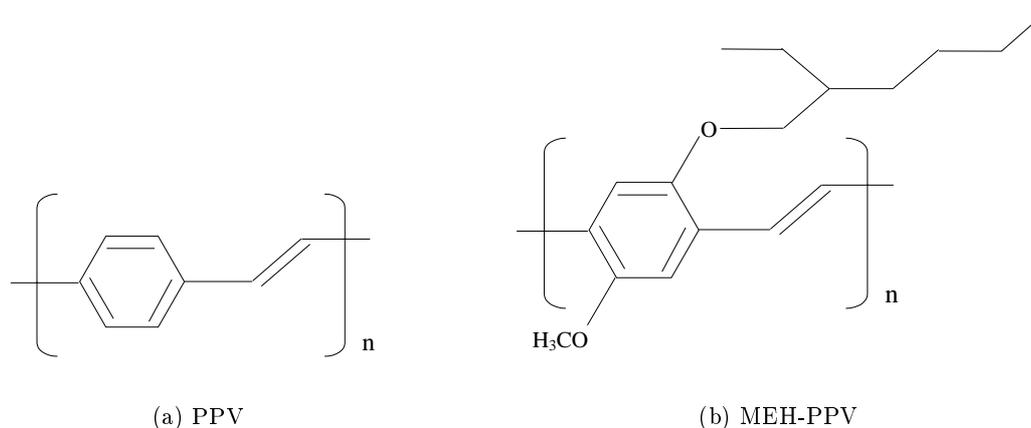


Figure 1.4 —
Structures chimiques du poly(para-phénylène vinylène) (PPV) et de l'un de ses dérivés

pour ceux d'entre eux qui sont luminescents, leur spectre peut être centré dans le bleu, le vert ou toute autre couleur visible. On distingue généralement deux familles de matériaux : les polymères et les petites molécules. Bien que la structure chimique de ces deux types de molécules soit sensiblement différente, la plupart des propriétés expliquant les caractéristiques des diodes électroluminescentes organiques sont les mêmes pour les deux familles.

Les polymères

On trouve dans la littérature des travaux portant sur différentes familles de polymères conjugués. Le plus connu d'entre eux est le poly(para-phénylène vinylène) ou PPV, représenté sur la figure 1.4(a). On distingue nettement sur cette figure l'alternance des simples et doubles liaisons qui conduisent à la conjugaison des liaisons π . Ce polymère fut utilisé par Burroughes et al en 1990 [2], pour réaliser les premières diodes électroluminescentes polymères à base de films minces. Par la suite, ce matériau et ses dérivés, notamment le poly(2-méthoxy-5-(2'-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène vinylène) (MEH-PPV) (voir figure 1.4(b)) ont été amplement utilisés pour fabriquer des diodes électroluminescentes [10].

Les polymères ont un avantage majeur : ils offrent, du moins en théorie, la possibilité de contrôler à volonté leurs propriétés optoélectroniques via le contrôle de leur structure chimique. En effet, l'ajout de groupes latéraux sur les atomes de carbone du monomère permet de modifier la distribution électronique du polymère, et donc ses propriétés : bande interdite, affinité électronique, etc [10]. De plus, des groupes latéraux volumineux permettent de réduire les interactions entre les différentes chaînes, donc d'améliorer le rendement (voir la partie 1.3.3).

Une autre façon de contrôler la couleur émise par un polymère consiste à jouer sur la longueur de conjugaison, c'est-à-dire sur le nombre de liaisons conjuguées sur une chaîne polymère [11]. En effet, plus la longueur de conjugaison est faible et plus l'énergie de la bande interdite E_g augmente. Si on réduit le nombre de monomères présents sur une chaîne, on obtient un oligomère (dit de rang n si la chaîne contient n monomères).

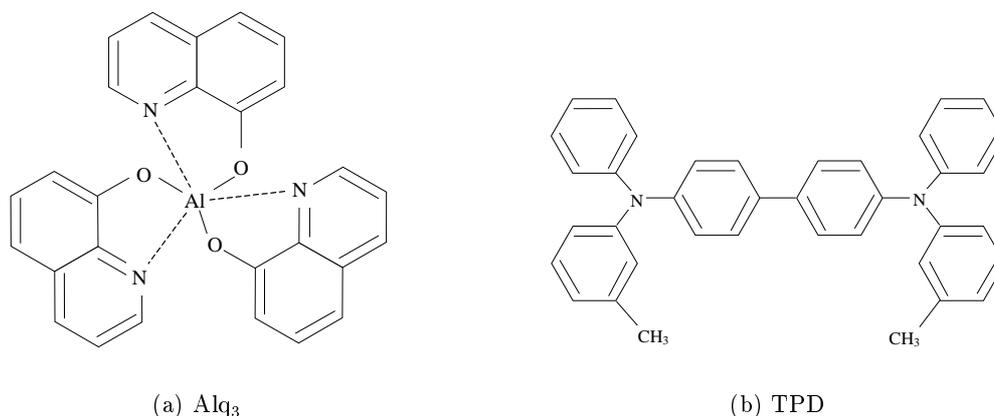


Figure 1.5 —
Structures chimiques des matériaux organiques utilisés par Tang et VanSlyke [1]

En revanche, la synthèse de ces matériaux est souvent difficile et nécessite plusieurs étapes. Certains polymères, comme le PPV, ne sont pas solubles dans les solvants usuels, et la fabrication des diodes électroluminescentes passe par le dépôt d'un précurseur.

Les polymères sont souvent déposés par voie humide (tournette). Cette méthode ne permet pas un contrôle fin (c'est-à-dire de l'ordre du nanomètre) de l'épaisseur des couches. De plus, bien que des diodes électroluminescentes polymères multicouches aient été réalisées ([12, 13]), la plupart des DELs polymères ne contiennent qu'une seule couche organique. En effet, le solvant utilisé pour le second polymère ne doit pas dissoudre le premier. Cette limitation rend difficile l'optimisation des diodes électroluminescentes. En effet, les matériaux organiques bons conducteurs d'électrons conduisent très mal les trous, et vice-versa; les recombinaisons électron-trou ont donc lieu près d'une électrode (celle qui injecte les charges qui ont la plus faible mobilité dans le matériau), ce qu'on cherche à éviter (voir la partie 1.3.3). En revanche, les dépôts par voie humide permettent de couvrir facilement de grandes surfaces, donc potentiellement de fabriquer des émetteurs à faible coût.

Les petites molécules

Les petites molécules sont complémentaires des polymères, et sont parfois utilisées conjointement avec ceux-ci dans des diodes électroluminescentes organiques [9]. Leur synthèse est souvent plus directe que celle des polymères, et nombre d'entre eux 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 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 d'avoir dans la même diode un matériau bon transporteur d'électrons et un matériau bon transporteur de trous.

De fait, c'est un empilement de ce genre qui a permis à Tang et VanSlyke de réaliser la première diode électroluminescente organique fonctionnant avec de faibles tensions [1]. Ils ont utilisé le tri(8-hydroxyquinolate) d'aluminium, noté Alq₃, comme matériau émetteur et transporteur d'électrons et une couche de N, N'-diphényl-N,N'-bis(3-méthylphényl)1,1'-biphényl-4,4'-diamine (TPD) pour transporter les trous (voir figure 1.5).

Nous avons également utilisé ces matériaux dans nos échantillons. La fabrication de microcavités exigeant un contrôle fin des épaisseurs de toutes les couches, les petites molécules sont plus faciles à utiliser que les polymères. De plus, Alq₃ et TPD sont disponibles dans le commerce. Enfin, Alq₃ peut être utilisé pour son rayonnement propre ou comme matrice dopée avec un colorant [14].

1.3 Mécanisme de l'électroluminescence

L'électroluminescence dans les diodes électroluminescentes organiques est un processus en 5 étapes, comprenant l'injection des porteurs de charges dans les couches organiques, le transport de ces porteurs jusqu'à la zone où ils peuvent se recombiner et la formation d'excitons suivie de leur recombinaison. Certains excitons se recombinent en émettant des photons, puis une partie des photons créés quittent la diode et sont émis vers l'extérieur. Ce sont ces différentes étapes qui vont être successivement détaillées maintenant.

1.3.1 Injection des porteurs

Première étape de l'électroluminescence, l'injection des porteurs de charges est un problème essentiel. En effet, l'obtention d'un bon rendement passe par l'injection équilibrée des deux types de porteurs, sans quoi les porteurs majoritaires n'auront que peu de chances de se recombiner et produiront essentiellement de la chaleur par effet Joule. Pour injecter efficacement les porteurs, il faut un contact ohmique ou quasi - ohmique entre l'électrode et la couche organique. Dans le cas où les porteurs doivent franchir des barrières de potentiel importantes pour pénétrer dans la couche organique, le courant pouvant traverser la diode électroluminescente est limité par l'injection.

Les premiers modèles qui ont été proposés pour expliquer l'injection des porteurs depuis un métal vers une couche organique sont directement inspirés de l'étude des interfaces métal / semi-conducteur inorganique. Après avoir présenté ces théories et mis en avant leurs insuffisances dans la modélisation des diodes électroluminescentes organiques, nous présenterons le modèle de Bäessler, qui prend en compte la spécificité des semi-conducteurs organiques.

Sur un plan purement pratique, il est nécessaire de comprendre les mécanismes qui se produisent au niveau des interfaces pour concevoir de "bonnes" structures. Nous rappelle-

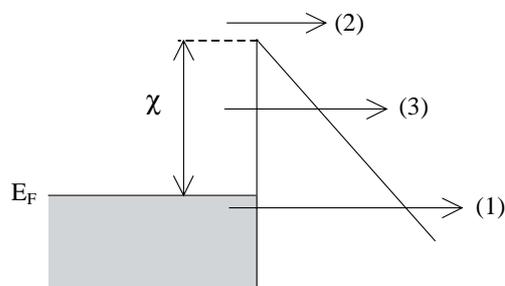


Figure 1.6 —

Représentation schématique des premiers mécanismes envisagés pour l'injection d'un électron d'un métal vers un semi-conducteur organique. (1) : émission de champ ou injection tunnel, (2) : émission thermoionique, (3) : émission thermoionique assistée par le champ

rons donc certains phénomènes pouvant se produire et leurs conséquences sur le plan des performances des diodes électroluminescentes.

Etude d'une interface métal / semiconducteur

L'étude des interfaces métal / semiconducteur inorganique est abondamment traitée dans la littérature (notamment par Sze dans [15]). Les principaux mécanismes d'injection des porteurs de charges en présence d'une barrière de potentiel sont illustrés sur la figure 1.6.

Fowler et Nordheim ont étudié l'injection d'un porteur de charge par *effet tunnel* à travers une barrière de potentiel triangulaire. L'effet de force image et la contribution des porteurs chauds sont négligés. La densité de courant à travers l'interface métal / semi-conducteur est donnée par la relation :

$$j_{FN}(F) = BF^2 \exp \left[-\frac{4(2m^*)^{1/2} \chi^{3/2}}{3\hbar e F} \right] \text{ avec } B = \frac{e^3}{16\pi^2 \hbar \chi} \quad (1.1)$$

où

- F est le champ électrique à l'interface,
- m^* est la masse effective du porteur de charge dans le semiconducteur,
- e est la charge élémentaire de l'électron,
- $\hbar = h/2\pi$ est la constante de Planck réduite,
- χ est la hauteur de la barrière.

Comme indiqué sur la figure 1.6 dans le cas des électrons, cette dernière est donnée en première approximation par $\chi_e = W_{cathode} - A$ pour les électrons et $\chi_t = I - W_{anode}$ pour les trous, W étant le travail de sortie de l'électrode et A et I étant respectivement l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation du semi-conducteur.

Le deuxième mécanisme est l'*émission thermoionique*. Dans ce modèle, on néglige l'effet tunnel. L'émission des charges est fortement dépendante de la température, et la densité de courant est donnée par la relation :

$$j_{sat} = A^* T^2 \exp \left(-\frac{\chi}{kT} \right) \text{ avec } A^* = \frac{em^* k^2}{2\pi^2 \hbar^3} \quad (1.2)$$

où

- A^* est la constante effective de Richardson,
- k est la constante de Boltzmann,
- T est la température.

L'équation (1.2) ne prend pas en compte l'effet Schottky, à savoir la diminution de la hauteur de la barrière causée par l'effet de force image en présence d'un champ électrique. A la distance x de l'interface métal / semiconducteur, l'énergie potentielle d'un porteur mesurée par rapport au niveau de Fermi du métal est donnée par la somme du potentiel image et du potentiel externe, soit :

$$E_P(x) = \chi - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x} - eFx \quad (1.3)$$

où ϵ_r est la permittivité relative du semiconducteur et ϵ_0 la permittivité du vide.

La figure 1.7 illustre l'*émission thermoionique assistée par le champ*. Le calcul de la dérivée de $E_P(x)$ permet de démontrer aisément que le maximum de la barrière (voir figure 1.7) se

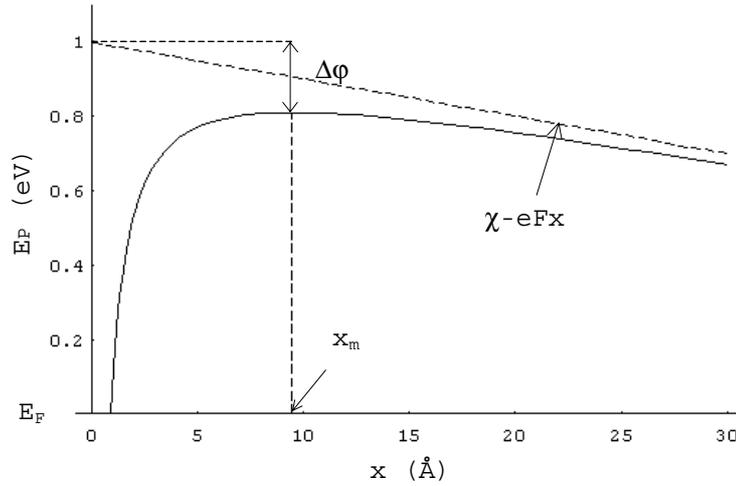


Figure 1.7 —

Emission thermoionique assistée par le champ. L'origine des énergies est prise au niveau de Fermi de l'électrode. La barrière de potentiel χ est de 1 eV, $\varepsilon_r = 4$ et $F = 10^6$ V/cm.

trouve à la distance

$$x_m = \sqrt{\frac{e}{16\pi\varepsilon_0\varepsilon_r F}} \quad (1.4)$$

de l'interface métal / semiconducteur et que la hauteur effective de la barrière est diminuée de la valeur :

$$\Delta\varphi = \sqrt{\frac{e^3 F}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}}. \quad (1.5)$$

La densité de courant dans le modèle Richardson-Schottky est donc obtenue en remplaçant χ par $\chi - \Delta\varphi$ dans l'équation (1.2), soit :

$$j_{RS} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\chi - \beta\sqrt{F}}{kT}\right) \quad (1.6)$$

avec

$$\beta = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}}$$

Parker est, à notre connaissance, le premier à avoir tenté une étude exhaustive du mécanisme de l'injection des porteurs dans un polymère. Dans la référence [16], il explique ses observations par le modèle de Fowler-Nordheim. En dépit de son indéniable intérêt historique, les conclusions de ce travail ont été complètement remises en cause depuis lors, et ce pour plusieurs raisons :

- les valeurs des barrières de potentiel calculées sont très faibles (0,1 eV par exemple pour une interface Ca / polymère), il est donc problématique de négliger l'émission thermoionique,
- les courants mesurés sont beaucoup plus faibles que ceux prévus par la théorie,
- de nombreuses expériences ont mis en évidence une dépendance de la densité de courant avec la température (voir par exemple [17, 18]).

Des publications plus récentes [19, 20, 21, 22] attribuent l'injection des porteurs à une combinaison des mécanismes de l'émission de champ et de l'émission thermoionique. A champ faible et à température élevée, l'émission thermoionique est considérée comme le mécanisme dominant. Au contraire, lorsque le champ appliqué est élevé, les porteurs seraient injectés essentiellement grâce à l'effet tunnel.

Cependant, l'utilisation de la loi de Richardson-Schottky pose elle aussi problème. En effet, la constante effective de Richardson calculée à partir de résultats expérimentaux est inférieure à $10^{-2} \text{ A/cm}^2\text{K}^2$ [23, 24], alors qu'elle vaut $120 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$ pour un électron libre. La masse effective des électrons dans le semiconducteur serait donc des milliers de fois plus faible que la masse de l'électron au repos!

Afin d'expliquer les faibles valeurs de courant mesurées, Davids et al [20] introduisent un courant inverse j_{inv} dirigé du semiconducteur vers l'électrode. La densité de courant devient alors :

$$j = j_{th} + j_{tu} - j_{inv}$$

où j_{th} et j_{tu} représentent respectivement la part du courant due à l'émission thermoionique et à l'émission de champ. Davids et al décrivent j_{inv} comme le phénomène inverse de l'émission thermoionique. Pour les valeurs du champ où l'injection est due principalement à l'émission thermoionique, on a : $|j_{inv}| \approx |j_{th}|$ et le courant total j devient très faible, conformément à l'expérience.

Un problème subsiste cependant. Dans les domaines de température et de champ où l'effet tunnel est le processus d'injection dominant, le courant mesuré est 100 à 1000 fois plus faible que celui prévu par la théorie de Fowler-Nordheim [25]. Or les effets thermiques sont censés être négligeables, donc j_{inv} devrait être infime.

En réalité, ni le modèle de Fowler-Nordheim ni celui de Richardson-Schottky ne peuvent être appliqués aux diodes électroluminescentes organiques. Ces modèles correspondent à des contacts idéaux pour lesquels le semiconducteur a la même structure en surface que dans l'épaisseur. De plus, ils ne sont valables que pour des *semi-conducteurs cristallins*, pour lesquels la notion de bandes d'énergie est correcte. Or, comme nous l'avons vu dans la partie 1.2.1, les matériaux sont amorphes dans les diodes électroluminescentes organiques. Pour modéliser correctement l'injection des porteurs dans ces composants, il faut prendre en compte les effets de ce désordre :

- le mode de transport par sauts,
- la distribution dans l'espace des sites disponibles pour le saut,
- la distribution en énergie de ces sites.

C'est ce qu'ont fait d'une part Gartstein et Conwell [26, 27], et d'autre part l'équipe de BäSSLER [28]. La différence entre ces deux modèles est la suivante. Contrairement au modèle de Conwell, le modèle de BäSSLER établit une distinction entre le premier saut (de l'électrode vers le semiconducteur) et les sauts ultérieurs (à l'intérieur du semiconducteur). En effet la barrière de potentiel à franchir lors de ce premier saut est plus grande. C'est leur modèle que nous allons présenter de façon plus détaillée maintenant.

Le modèle de Bässler

La relation (1.4) permet de calculer que pour un matériau dont la permittivité relative est de 3,5 (ϵ_r est typiquement comprise entre 3 et 4 pour les matériaux organiques) la distance entre l'interface et le maximum de la barrière varie entre 3,2 nm et 1 nm pour un champ variant de 10^5 V/cm à 10^6 V/cm. La distance entre deux sites de sauts étant de l'ordre du nm [28], il est évident que la barrière de potentiel ne peut être franchie en un seul saut. Le franchissement de la barrière est donc un processus en plusieurs étapes, dont la première est primordiale.

La fréquence des sauts entre différents sites est donnée par la relation de Miller-Abrahams :

$$\nu(E, E', r) = \nu_0 \exp(-2\gamma r) \text{Bol}(E, E') \quad (1.7)$$

avec

$$\text{Bol}(E, E') = \begin{cases} \exp\left(-\frac{E'-E}{kT}\right) & \text{si } E' > E \\ 1 & \text{si } E' < E \end{cases} \quad (1.8)$$

où

- E et E' sont les énergies des sites initial et final respectivement,
- r est la distance séparant les deux sites,
- le préfacteur ν_0 est la fréquence à laquelle le porteur tente de quitter le site qu'il occupe,
- $1/\gamma$ représente la localisation du porteur,
- k est la constante de Boltzmann,
- et T est la température.

En cherchant une condition permettant de maximiser ν , Arkhipov, Wolf et Bässler démontrent dans [29] que l'énergie d'un porteur de charge dans le semiconducteur organique est donnée par :

$$E(x) = E_P(x) - E_{tr}$$

où $E_P(x)$ est donnée par (1.3), x est la distance séparant le porteur de charge de l'interface après ce saut et où E_{tr} dépend uniquement des caractéristiques du semi-conducteur organique.

Deux cas de figure peuvent se présenter selon que le porteur de charge doive ou non acquérir de l'énergie pour sauter de l'électrode dans le semiconducteur. Dans le premier cas, le premier saut est le facteur limitant le courant d'injection. Après ce saut, le porteur peut soit revenir dans l'électrode, soit sauter vers d'autres sites dans le semi-conducteur. La densité de courant injectée s'écrit alors :

$$j = e \int_a^{+\infty} dx_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dE' \nu(0, E', x_0) w_{esc}(x_0) g[E(x_0)] \quad (1.9)$$

où

- a est la distance minimale entre l'électrode et un site où le porteur peut sauter,
- x_0 est la distance à laquelle se trouve le porteur après son premier saut,
- w_{esc} est la probabilité que le porteur parvienne à s'échapper de l'électrode,
- $g(E)$ est la densité d'états localisés dans le semiconducteur (voir la figure 1.3).

Dans le deuxième cas, au cours de leurs sauts successifs, les porteurs de charges occupent des sites dont l'énergie est de plus en plus faible. Tous les sites proches de l'interface dont l'énergie est plus faible que le niveau de Fermi du métal sont donc occupés, et un quasi-niveau de Fermi apparaît dans le semi-conducteur. La limitation du courant injecté vient alors de l'"engorgement" des sites proches de l'interface.

L'intérêt de ce modèle est multiple. D'abord, contrairement aux modèles de Fowler-Nordheim et Richardson-Schottky, il prend en compte le désordre existant dans les semi-conducteurs organiques et son effet à la fois sur la distribution des niveaux d'énergie et sur le mode de transport des porteurs de charges (transport par sauts). Ensuite, il fait apparaître la dépendance du courant à la fois avec la température et le champ, sans exclure aucun des deux phénomènes. Enfin, il permet de justifier l'existence d'un courant contraire dirigé du semi-conducteur vers l'électrode. Ce modèle de l'injection des porteurs est à notre connaissance le plus complet et le plus satisfaisant qui ait été présenté.

Phénomènes physico-chimiques aux interfaces

Nous avons vu que la présence ou l'absence d'une barrière de potentiel s'opposant à l'injection des porteurs de charges dans les couches organiques joue un rôle déterminant dans le fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques. L'optimisation de celles-ci passe donc par la compréhension des phénomènes ayant lieu aux interfaces, et par l'utilisation de ces phénomènes à des fins d'amélioration. Il existe une nombreuse littérature portant sur l'étude des interfaces métal / semi-conducteur organique. Nous allons présenter ici quelques-uns de ces travaux.

Formation des interfaces

Le premier paramètre à prendre en compte pour évaluer la hauteur de la barrière est la différence entre les travaux de sortie des matériaux présents à l'interface (voir la figure 1.8(a)). L'affinité électronique et le potentiel d'ionisation de Alq_3 étant d'environ 3 eV et 5,7 eV respectivement, un métal à faible travail de sortie, comme le calcium ($W_{Ca} \approx 3$ eV) ou le magnésium ($W_{Mg} \approx 3,7$ eV), fera à priori une meilleure cathode qu'un métal à fort travail de sortie comme l'or ($W_{Au} \approx 5$ eV). Inversement, des matériaux à fort travail de sortie seront utilisés pour les anodes.

Bien que nous donnant une première indication sur la hauteur de la barrière de potentiel, la comparaison des travaux de sortie des deux matériaux est loin de suffire pour déterminer cette barrière. En effet, toute sorte de phénomènes peuvent se produire aux interfaces, modifiant ainsi leurs propriétés physiques :

- oxydation de l'électrode,
- réaction chimique entre l'électrode et la couche organique,
- diffusion d'atomes de l'électrode dans la couche organique . . .

L'oxydation de l'électrode est un problème d'autant plus sensible que le matériau qui la constitue est réactif. C'est particulièrement vrai pour le calcium et le magnésium, ce qui a conduit rapidement à l'utilisation d'autres matériaux plus stables pour les cathodes, comme l'alliage Mg:Ag ou l'aluminium. De plus, des matériaux très réactifs sont susceptibles de réagir chimiquement avec les couches organiques sur lesquels ils sont déposés, créant de nouvelles couches aux interfaces dont les propriétés sont déterminantes pour l'injection des porteurs. Mason et al [30] ont montré notamment qu'une couche de Ca de 4 Å d'épaisseur déposée sur Alq_3 suffit pour induire des réactions chimiques Ca / Alq_3 aux effets destructeurs, à tel point qu'une oxydation contrôlée du calcium peut être bénéfique pour le rendement [31].

La nature des réactions pouvant se produire dépend beaucoup de l'ordre dans lequel les dépôts sont faits. En effet, lorsqu'une molécule relativement volumineuse comme Alq_3 est déposée sur une surface métallique, les atomes se trouvant à la périphérie de la molécule sont les plus susceptibles de former des liaisons avec les atomes de la surface. Ainsi, le dépôt d' Alq_3

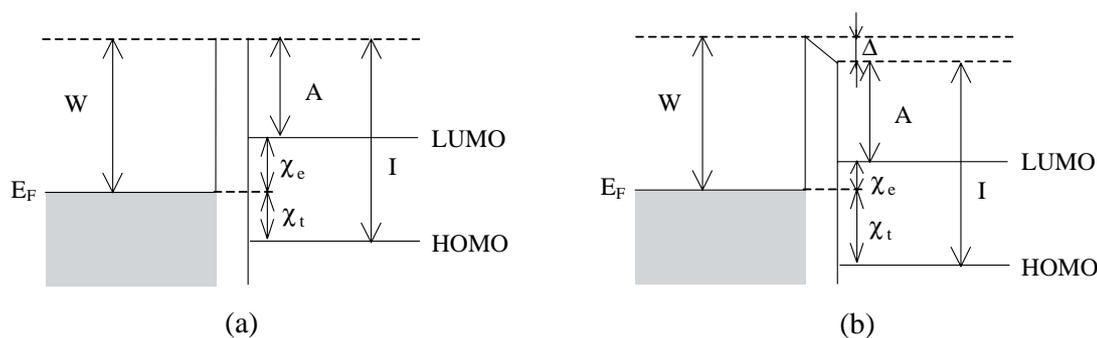


Figure 1.8 —

Alignement des niveaux d'énergie à l'interface métal / semi-conducteur organique. (a) : le niveau du vide est le même pour les deux matériaux. (b) : effet des dipôles présents à l'interface.

sur une couche de magnésium ou d'aluminium n'est pas dommageable pour les molécules [30, 32, 33]. Cependant, lors du processus de fabrication standard des LEDs organiques, les cathodes sont déposées en dernier. Les atomes métalliques arrivent individuellement sur la couche organique, et peuvent donc éventuellement réagir avec les atomes centraux de la molécule. Ainsi, le dépôt d'aluminium sur Alq_3 produit une réaction chimique sur une épaisseur de l'ordre de 10 nm au cours de laquelle la structure moléculaire d' Alq_3 est détruite.

Par ailleurs, les atomes métalliques arrivent sur la couche organique avec une certaine vitesse qui favorise leur diffusion. Même si le métal déposé ne réagit pas ou peu avec le matériau organique sous-jacent, on observe un "élargissement" de l'interface, avec la formation d'une couche contenant à la fois des molécules organiques et des atomes métalliques dans une proportion indéfinie.

Propriétés physiques des interfaces

Que ce soit par le biais de réactions chimiques ou par tout autre mécanisme, des porteurs de charges sont injectés de l'électrode vers le semi-conducteur organique. Comme nous l'avons vu précédemment, cette injection se fait essentiellement vers les molécules proches de l'interface. De ce fait, des charges de signes opposés s'accumulent à la surface de l'électrode d'une part et d'autre part dans la première couche de molécules. On voit donc apparaître une couche de dipôles à l'interface, dont la présence modifie la hauteur de la barrière, comme illustré sur la figure 1.8. L'existence de Δ a été mise en évidence par de nombreuses mesures de spectroscopie par photoémission sous éclairissement ultra-violet (UPS) ou par des rayons X (XPS) [34, 35, 36].

Notons que des mesures similaires faites sur des interfaces entre deux couches organiques ont montré que $\Delta = 0$ pour certaines d'entre elles, notamment pour les interfaces TPD / Alq_3 [37, 38]. Ceci s'explique par le fait que les interactions entre ces matériaux organiques sont faibles et que la formation de l'interface ne modifie pas les molécules.

Utilisation d'une couche d'injection

Les interfaces métal / semi-conducteur n'ayant pas toujours les caractéristiques désirées, on utilise souvent une couche intermédiaire afin d'améliorer l'injection des porteurs de charges. Ainsi, la phthalocyanine de cuivre (CuPc) favorise l'injection des trous dans le TPD avec une électrode d'ITO et le LiF est bien connu pour améliorer les interfaces Al / Alq_3 . Ce dernier

peut d'ailleurs être déposé soit sous forme d'une couche indépendante, soit être coévaporé avec l'aluminium ou l' Alq_3 [39]. Divers travaux portant sur l'utilisation de couches d'injection déposées [40, 30] ou greffées [41] ont été publiés.

Les raisons exactes pour lesquelles ces couches favorisent l'injection des porteurs de charges ne sont pas bien connues. Plusieurs explications ont été proposées.

Ainsi, on peut penser que du LiF déposé entre une cathode d'aluminium et un film d' Alq_3 protège ce dernier du contact direct avec les atomes d'Al, empêchant ainsi d'éventuelles réactions chimiques néfastes de se produire. Cependant, cette hypothèse n'explique pas pourquoi les cathodes composites de Jabbour et al [39], qui n'empêchent pas ce contact entre l'aluminium et l' Alq_3 , ont de si bonnes propriétés.

On sait que dans les structures bien connues métal / isolant / semi-conducteur inorganiques, il y a une chute de potentiel importante au niveau de la couche isolante, ce qui provoque un bon alignement des niveaux de Fermi du métal et du semi-conducteur et permet aux porteurs de charges de passer dans le semi-conducteur par effet tunnel si l'épaisseur du film isolant est assez faible. S'inspirant de ce modèle, certains auteurs ont supposé qu'une fine couche isolante favorise l'injection des porteurs dans les semi-conducteurs organiques par effet tunnel. En particulier, Bäessler et al [42] ont montré qu'en présence d'une couche intermédiaire, les porteurs peuvent sauter sur des sites relativement éloignés de l'interface, et même franchir la barrière de potentiel en un seul saut, ce qui limite les risques de recombinaison à l'électrode.

Malheureusement, ce modèle n'explique pas tous les résultats expérimentaux. En effet, dans le cas des structures Al / LiF / Alq_3 , une couche de LiF de 5Å suffit pour observer l'amélioration de l'injection des électrons, or une couche aussi fine n'est vraisemblablement pas isolante. D'après le modèle proposé par Bäessler, une couche de LiF devrait avoir un effet similaire lorsqu'elle est utilisée avec une cathode d'aluminium ou d'argent, puisque ces deux métaux ont des travaux de sortie voisins. Ce n'est pas ce qu'ont observé Stöbel et ses collaborateurs [43], bien au contraire : l'insertion d'une couche de LiF entre la couche d' Alq_3 et une cathode d'argent dégrade les performances de la diode électroluminescente.

1.3.2 Transport

Nous avons présenté dans la partie 1.3.1 le problème de l'injection des porteurs de charges en présence d'une barrière de potentiel. Si les contacts entre les électrodes et les semi-conducteurs sont ohmiques ou quasi-ohmiques, le courant traversant les diodes électroluminescentes n'est plus limité par l'injection, mais par le transport des porteurs de charges dans les semi-conducteurs.

Dans les semi-conducteurs organiques, la mobilité des porteurs est relativement faible et il n'est pas rare que les mobilités des deux types de porteurs soient très différentes dans un matériau donné. A titre d'exemple, on peut citer le cas de l' Alq_3 : les mobilités des électrons et des trous sont de l'ordre de $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectivement à température ambiante lorsque le champ appliqué au matériau est d'environ 10^6 V/cm , contre $1350 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $480 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour le silicium. De ce fait, les porteurs ont tendance à s'accumuler à proximité des électrodes, et si le nombre de porteurs injecté est suffisant des zones de charge d'espace limitent le courant dans la structure.

Tout comme l'injection, le transport des charges dans les semi-conducteurs organiques a d'abord été expliqué par des modèles largement inspirés de la physique bien connue des semi-conducteurs inorganiques cristallins. Ce sont ces théories que nous allons présenter

maintenant, avant d'évoquer le problème du transport de charges dans les semiconducteurs amorphes.

Modélisation inspirée des semi-conducteurs cristallins

Quand la charge d'espace est négligeable, c'est-à-dire lorsque peu de porteurs sont injectés dans la diode électroluminescente, le courant est donné par la relation :

$$j = e (n\mu_n + p\mu_p) F = e (n\mu_n + p\mu_p) \frac{V}{d} \quad (1.10)$$

si on néglige le courant de diffusion. Dans l'équation (1.10), n et p sont les densités d'électrons et de trous, μ_n et μ_p leurs mobilités respectives, F le champ électrique, d l'épaisseur du semi-conducteur et V la tension appliquée aux bornes de la diode.

En revanche, quand la tension V est grande, la concentration des porteurs dans le semi-conducteur devient telle que le champ dû à la charge d'espace devient plus important que le champ appliqué. En l'absence de pièges dans le semiconducteur, le courant est alors donné par la loi de Child :

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_{eff} \frac{V^2}{d^3} \quad (1.11)$$

où μ_{eff} est la mobilité effective des porteurs. Lorsque les électrons (trous) sont majoritaires, $\mu_{eff} \approx \mu_n$ (μ_p). Si les concentrations des deux types de porteurs sont similaires, μ_{eff} est donnée par [19] :

$$\mu_{eff} = \frac{1}{2} \mu_0 \nu_n \nu_p \left[\frac{\left(\frac{3}{2}(\nu_n + \nu_p) - 1\right)!}{\left(\frac{3}{2}\nu_n - 1\right)! \left(\frac{3}{2}\nu_p - 1\right)!} \right]^2 \left[\frac{(\nu_n - 1)! (\nu_p - 1)!}{(\nu_n + \nu_p - 1)!} \right]^3$$

avec

$$\mu_0 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r R}{2e}$$

où R est le taux de recombinaison des paires électron-trou, et :

$$\nu_n = \frac{\mu_n}{\mu_0} \quad \text{et} \quad \nu_p = \frac{\mu_p}{\mu_0}.$$

Lorsqu'il existe des pièges dans le semiconducteur, leur distribution est généralement donnée par une loi exponentielle du type :

$$n_t(E) = \frac{N_t}{E_t} \exp\left(-\frac{\delta E}{E_t}\right) \quad (1.12)$$

où

- $n_t(E)$ est la densité de pièges à l'énergie E ,
- N_t est la densité totale de pièges dans le matériau,
- E_t est une énergie caractéristique de la distribution de pièges,
- $\delta E = E - E_{LUMO}$ si les porteurs piégés sont des électrons et $\delta E = E_{HOMO} - E$ si les porteurs piégés sont des trous.

La valeur $E_t = 0,15$ eV a été rapportée pour les électrons dans Alq₃ [44] et pour les trous dans le PPV [18].

La densité de courant due aux porteurs susceptibles d'être piégés est alors donnée par une relation du type :

$$j \propto \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (1.13)$$

avec $m = \frac{E_t}{kT}$ où k est la constante de Boltzmann.

Transport des charges dans les semiconducteurs amorphes

Comme on l'a vu dans la partie 1.2.1, les couches organiques sont plus ou moins amorphes dans les diodes électroluminescentes. À ce titre, l'utilisation de modèles développés pour les semiconducteurs cristallins pose problème. En particulier, la distinction entre les niveaux "pièges" et ceux appartenant à la "bande" de valence ou de conduction est hasardeuse. De plus, les modèles présentés dans la partie 1.3.2 supposent que la mobilité des porteurs est une constante. Cela n'est pas le cas lorsque la conduction est régie par le mécanisme du saut. En effet, les porteurs de charges doivent alors franchir des barrières de potentiel pour se déplacer dans le matériau, et ce franchissement est favorisé lorsque la température est élevée ou en présence d'un champ électrique.

La dépendance en température et en champ électrique de la mobilité des porteurs dans les semiconducteurs organiques amorphes est donnée par une relation empirique de la forme :

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \exp\left(\gamma\sqrt{F}\right) \quad (1.14)$$

où μ_0 est une constante, k est la constante de Boltzmann, T la température et F le champ électrique.

Diverses expressions ont été proposées pour les paramètres Δ et γ . Gill, qui fut le premier à proposer une loi de ce type pour la mobilité, a posé que Δ est un paramètre indépendant de la température et que

$$\gamma = B \left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0} \right)$$

où B et T_0 sont des constantes [45]. En se basant sur une distribution d'états gaussienne dans le matériau (voir la figure 1.3), Bäessler est arrivé aux expressions [46] :

$$\Delta = \frac{(2\sigma)^2}{9kT} \text{ et } \gamma = C \left[\left(\frac{\sigma}{kT} \right)^2 - \Sigma^2 \right]$$

où σ est la largeur de la distribution d'états et C et Σ sont des constantes.

Aujourd'hui, l'origine de la relation (1.14) (interaction des porteurs de charges avec des dipôles permanents présents dans le matériau, variation aléatoire de l'énergie des sites où les porteurs peuvent sauter ...) est sujette à controverse. Des mesures de μ_0 , Δ et γ [47, 48, 49, 50] pour les deux types de porteurs donnent des valeurs différentes selon les échantillons (différentes vitesses de dépôt) et la méthode de mesure employée (temps de vol, mesure du "retard à l'allumage" de diodes électroluminescentes). Cependant, il est acquis que dans les semiconducteurs organiques, les mobilités des deux types de porteurs sont très différentes (couramment de deux ordres de grandeur).

1.3.3 Recombinaison des paires électron - trou

Comme il a déjà été mentionné dans la partie 1.2.1, la luminescence des matériaux organiques est due à la recombinaison radiative d'excitons. Nous allons maintenant détailler les propriétés de ces excitons.

Création des excitons

On considère qu'un exciton est formé dès lors qu'un électron et un trou sont séparés par une distance donnée par le rayon critique d'Onsager r_c défini par :

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \quad (1.15)$$

où e est la charge élémentaire de l'électron, ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_r est la permittivité relative du matériau, k est la constante de Boltzmann et T est la température. r_c est la distance pour laquelle l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux charges est égale à l'énergie thermique kT . La permittivité relative des matériaux organiques étant modeste ($\epsilon_r \sim 3$ à 4), à température ambiante r_c est de l'ordre de 15 à 20 nm.

Lorsque le libre parcours moyen des porteurs de charges est très inférieur à r_c , ce qui est le cas dans les matériaux organiques, le mécanisme qui régit la recombinaison des porteurs est le mécanisme de Langevin. Le taux de recombinaison R est alors donné par :

$$R = \gamma np \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{e(\mu_n + \mu_p)}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (1.16)$$

avec n (p) : concentration des électrons (des trous) et μ_n (μ_p) : mobilité des électrons (des trous).

Devenir des excitons

Une fois formés, les excitons peuvent être soumis à divers mécanismes [51] :

1. désexcitation radiative vers l'état fondamental,
2. interaction avec un autre exciton,
3. migration vers une autre molécule d'espèce semblable ou non,
4. désexcitation vibrationnelle vers l'état fondamental,
5. interaction avec un porteur de charge,
6. dissociation,
7. interaction avec une impureté chimique ou un état de surface,
8. interactions intermoléculaires.

1. Le devenir des excitons dépend de plusieurs facteurs, parmi lesquels leur spin. Dans les matériaux organiques, les excitons sont soit singulets (spin nul) soit triplets (spin $S = 1$). Dans l'approximation dipolaire électrique¹, les seules transitions radiatives permises sont des transitions entre états singulets. En effet, l'émission (ou l'absorption) d'un photon ne modifie

¹Cette approximation couramment utilisée dans l'étude de l'interaction entre la matière et le champ électromagnétique est présentée dans le chapitre 2, partie 2.1.3.

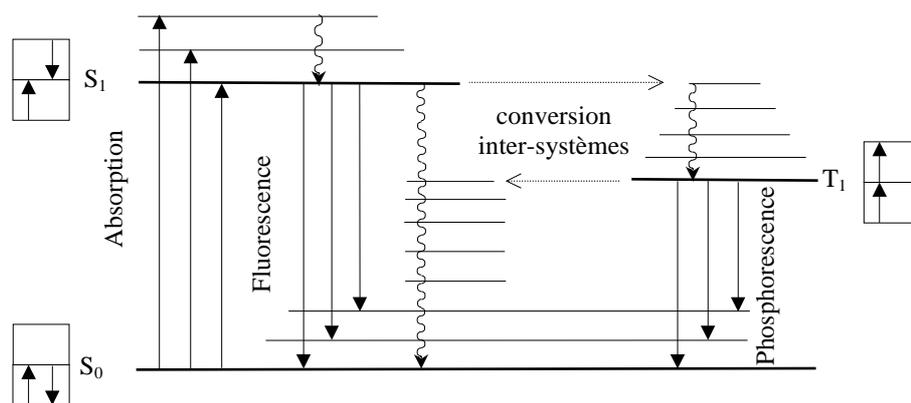


Figure 1.9 —

Transitions entre l'état fondamental S_0 et les deux premiers états excités S_1 et T_1 . Les flèches ondulées représentent les mécanismes de relaxation non radiative, les flèches horizontales la conversion inter-systèmes. Les spins des électrons dans les différents états sont indiqués sur les côtés. D'après [51].

pas le spin. Les excitons singulets sont donc les seuls à pouvoir se relaxer radiativement : c'est le mécanisme de la fluorescence. Ceci est représenté sur la figure 1.9, qui montre les transitions possibles entre l'état fondamental (S_0) et l'état excité S_1 .

Lors d'expériences de photoluminescence, où les états excités sont créés par absorption de photons, tous les excitons sont singulets. Le rendement de photoluminescence η_{PL} d'un matériau peut donc théoriquement être proche de 1 si la durée de vie de l'exciton est brève ou si les mécanismes de relaxation non radiative sont limités. En revanche, dans le cas de l'électroluminescence, les excitons sont créés à partir d'électrons et de trous totalement décorrélés. Les excitons singulets ne représentent plus alors qu'un quart du nombre total d'excitons, et le rendement maximal de l'électroluminescence est donné par $\eta_{EL} = 0,25\eta_{PL}$.

La transition radiative entre le premier état triplet et l'état fondamental ($T_1 \rightarrow S_0$) est en principe interdite, cependant elle devient possible s'il y a du couplage spin-orbite. C'est la phosphorescence. Ce mécanisme est beaucoup plus lent que la fluorescence (typiquement 10^{-3} à quelques secondes contre 10^{-10} à 10^{-6} s) et en général moins efficace. Il a pourtant été proposé de l'utiliser pour augmenter le rendement des diodes électroluminescentes organiques. Baldo et al [52] ont obtenu des résultats significatifs en utilisant comme matériau émetteur une molécule contenant un atome d'iridium. Leur succès s'explique en partie par la présence de cet atome. En effet, les atomes lourds augmentent le couplage spin-orbite, ce qui se traduit par une diminution de la durée de vie de l'état triplet et donc un fort rendement de phosphorescence.

2. Les excitons sont également susceptibles de subir une conversion inter-systèmes. La collision de deux excitons triplets peut produire un exciton singulet, l'excès d'énergie étant évacué par des phonons. C'est ce que l'on appelle la fusion d'excitons. Les excitons singulets ainsi créés peuvent se relaxer par fluorescence. Grâce à ce mécanisme, le rendement peut atteindre, dans le meilleur des cas, $\eta_{EL} = 0,4\eta_{PL}$. Notons que le phénomène inverse de la fusion d'excitons, nommé fission, peut également se produire et être un mécanisme de création d'excitons triplets très efficace.

3. Avant que la recombinaison de l'électron et du trou ait lieu, l'exciton peut migrer vers un autre site. On distingue deux cas limites pour le transfert de l'exciton : le mouvement cohérent

et le parcours aléatoire. Dans le premier cas, l'exciton ne subit pas de processus déphasants, son libre parcours moyen est très grand devant la maille du réseau et son mouvement peut être décrit par un modèle de bande excitonique. Dans le second cas, l'exciton perd rapidement sa cohérence, c'est un état localisé et il se déplace de manière aléatoire par une suite de sauts. C'est cette dernière description qui convient pour les matériaux organiques à température ambiante.

Le saut d'un exciton peut avoir lieu par le processus appelé le transfert *Förster*. Ce mécanisme nécessite l'existence d'une molécule "donneur" D et d'une molécule "accepteur" A telles que le spectre d'absorption de A et le spectre de fluorescence de D se recouvrent. Dans ce cas, un exciton situé sur D peut se recombiner radiativement, et le photon émis peut être absorbé par A. Cette absorption conduit à la création d'un nouvel exciton sur A. Un transfert Förster consiste en une série de transferts de ce type. Au final, l'exciton de départ semble s'être déplacé, la longueur de ce déplacement pouvant atteindre plusieurs dizaines d'angströms.

Le transfert Förster mettant en jeu l'interaction dipolaire électrique, il ne concerne que les excitons singulets. Dexter a étendu ce modèle au cas des excitons triplets. Ceux-ci se déplacent essentiellement grâce à des échanges d'électrons qui ne sont possibles que si des orbitales moléculaires des molécules de départ et d'arrivée se recouvrent. Ces transferts se font sur de courtes distances (environ 10 Å).

La migration des excitons explique le fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques qui utilisent des colorants. Dans ces composants, les excitons se forment dans le matériau qui constitue la matrice puis sont transférés au dopant où ils se recombinent radiativement.

Tous les excitons ne se recombinent pas en émettant un photon. Parmi les mécanismes de relaxation non radiatifs, on peut citer la désexcitation vibrationnelle vers l'état fondamental (4) et les interactions entre les excitons et les porteurs de charges (5). Un exciton peut retourner à l'état fondamental en transférant son énergie à un porteur de charge. C'est le "quenching". L'existence de ce phénomène est l'une des raisons pour lesquelles on cherche à créer les excitons loin des électrodes dans les diodes électroluminescentes organiques. Les excitons peuvent aussi se dissocier (6). Ceci est particulièrement vrai si le champ électrique est intense (notamment près d'une électrode). Quant aux impuretés chimiques et aux états de surface (7), ils peuvent être des pièges profonds, et leur présence favorise les interactions exciton-porteur de charge ainsi que les conversions inter-systèmes.

8. En pratique, de nombreux matériaux ont un rendement de photoluminescence beaucoup plus faible à l'état solide qu'en solution. Cela tient au fait que les molécules forment des agrégats. Ces nouvelles entités ont des propriétés différentes de celles des molécules isolées à cause des interactions intermoléculaires. On montre notamment [51, 53] que si les moments dipolaires des différentes molécules constituant l'agrégat sont parallèles, alors la transition dipolaire électrique entre le premier état excité et l'état fondamental de l'agrégat devient une transition interdite. Un moyen de limiter ce phénomène consiste à empêcher le matériau de cristalliser, par exemple en le diluant dans un autre matériau si on travaille avec des petites molécules. Si on travaille avec des polymères, une stratégie possible consiste à les modifier en leur donnant des groupes latéraux volumineux, ce qui empêche les chaînes conjuguées d'être trop près les unes des autres à l'état solide.

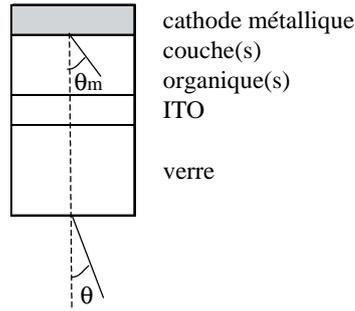


Figure 1.10 —

Structure d'une diode électroluminescente organique sur verre. Les angles d'émission dans le matériau θ_m et dans l'air θ sont liés par la relation de Snell-Descartes $n \sin(\theta_m) = \sin \theta$.

Rendement

Le rendement quantique interne η_{int} est le rapport du nombre de photons créés dans le matériau et du nombre d'électrons injectés. Il est défini par la compétition entre les mécanismes de recombinaison radiatifs et non radiatifs. Il est donné par :

$$\eta_{int} = \gamma \cdot f_r \cdot \eta_{PL} \quad (1.17)$$

où γ est la probabilité qu'un électron et un trou forment un exciton, η_{PL} est le rendement de photoluminescence du matériau, et f_r est la proportion d'excitons formés susceptibles de se recombiner radiativement ($f_r \leq 0,4$).

1.3.4 Extraction des photons

La dernière étape de l'électroluminescence est l'extraction des photons vers le monde extérieur. L'efficacité de cette extraction conditionne le rendement quantique externe de la diode électroluminescente. Celui-ci est défini comme le rapport entre le nombre de photons effectivement émis par la diode et le nombre d'électrons injectés. Il est donné par :

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \cdot \eta_o \quad (1.18)$$

où η_{int} est le rendement quantique interne et η_o l'efficacité d'extraction des photons.

Plusieurs facteurs limitent l'efficacité d'extraction. On peut citer l'absorption des matériaux autres que le matériau émetteur, les réflexions aux interfaces, et le guidage des photons. En effet, l'émission étant isotrope, peu de photons sont émis perpendiculairement aux couches. Les photons émis dans des directions éloignées de la normale peuvent facilement être guidés, notamment par le substrat de verre couramment employé pour les diodes électroluminescentes organiques (voir la figure 1.10). La majeure partie des photons est ainsi émise par la tranche de la diode. De plus, les photons émis dans les directions $\theta_m > \theta_c$ sont totalement réfléchis et ne sortent pas de la diode. L'angle critique θ_c est donné par :

$$\theta_c = \arcsin \left(\frac{1}{n} \right)$$

où n est l'indice de réfraction du matériau émetteur.

On peut limiter ce problème en utilisant des structures qui augmentent la directivité de l'émission. C'est le cas des microcavités, dont le fonctionnement est décrit dans le chapitre 2.

Emission spontanée en microcavité

Un atome isolé porté dans un état excité, par exemple par absorption d'un photon en résonance avec l'une de ses transitions, retourne spontanément à l'état fondamental en réémettant le photon selon la loi empirique :

$$P(t) = \frac{1}{\tau_{rad}} e^{-t/\tau_{rad}} = \gamma_{sp} e^{-t/\tau_{rad}}$$

où $P(t)$ est la probabilité que l'atome soit encore dans un état excité à l'instant t . Le temps caractéristique τ_{rad} est la durée de vie radiative, tandis que son inverse γ_{sp} est le taux d'émission spontanée. Bien que maintes fois observé expérimentalement, l'origine de ce phénomène est restée mystérieuse jusqu'à la découverte de la mécanique quantique. Celle-ci, en démontrant que l'émission spontanée n'est que l'une des conséquences de l'interaction entre la lumière et la matière, permet non seulement d'expliquer les causes du phénomène, mais aussi de comprendre comment il peut être contrôlé.

Dès 1946, Purcell [54] a mis en avant l'idée que la durée de vie radiative d'un dipôle peut être modifiée si on le place dans un résonateur dont les dimensions sont comparables à la longueur d'onde émise par le dipôle. A la même époque, Casimir et Polder [55] ont montré que la présence de miroirs modifie les fluctuations du champ du vide. Cependant, la vérification expérimentale de la théorie de Purcell a dû attendre les travaux de Drexhage [56] sur des molécules de colorant dans des films de Langmuir-Blodgett à la fin des années 1960. Depuis, le domaine de l'électrodynamique quantique en cavité (EDQC) s'est largement développé, avec des travaux tant théoriques qu'expérimentaux portant sur le confinement selon 1, 2 ou 3 dimensions (voir par exemple [57, 58]).

Le but de ce chapitre est d'abord d'introduire les notions de mécanique quantique nécessaires à la compréhension de l'émission spontanée, tant en espace libre qu'en cavité (partie 2.1). Les résultats obtenus pour un système {atome + champ} sont élargis au cas où le système matériel est un semi-conducteur organique.

La partie 2.2 du chapitre présente le formalisme des milieux stratifiés qui est utilisé dans la partie 2.3 pour étudier une microcavité de type Fabry-Pérot.

2.1 Eléments théoriques

Dans cette partie, nous rappelons les fondements théoriques de l'étude de l'interaction lumière-matière. Après avoir rappelé les bases de l'électrodynamique classique dans la partie 2.1.1, nous abordons le problème de la quantification dans la partie 2.1.2. Munis des outils nécessaires, nous étudions l'émission spontanée d'un atome, d'abord en espace libre (partie

2.1.3), puis dans un milieu homogène d'indice n (2.1.4) et enfin dans une cavité (partie 2.1.5). Nous introduisons ensuite dans la partie 2.1.6 une simplification importante : le traitement semi-classique de l'émission spontanée. Enfin, le modèle est ensuite élargi au cas des matériaux organiques dans la partie 2.1.7.

2.1.1 Electrodynamic classique

Nous étudions ici l'interaction entre un ensemble F_α de particules *non relativistes* et le champ électromagnétique. Chaque particule, repérée par l'indice α , a une masse m_α et une charge q_α ; sa position est repérée par le vecteur $\mathbf{r}_\alpha(t)$ et elle se déplace avec la vitesse $\mathbf{v}_\alpha(t)$. Nous présentons maintenant les relations de l'électrodynamique classique qui vont servir de base à la quantification.

Equations de base

L'évolution du champ électromagnétique est régie par les équations de Maxwell :

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{\varepsilon_0} \quad (2.1a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.1b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) \quad (2.1c)$$

$$\nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (2.1d)$$

où $\rho(\mathbf{r}, t)$ et $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ sont les densités volumiques de charge et de courant associées à la distribution de particules α , tandis que la dynamique de chaque particule obéit à l'équation de Newton-Lorentz :

$$m_\alpha \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r}_\alpha(t) = q_\alpha [\mathbf{E}(\mathbf{r}_\alpha(t), t) + \mathbf{v}_\alpha(t) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}_\alpha(t), t)] \quad (2.2)$$

Les équations (2.1b) et (2.1c) impliquent l'existence d'un potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ et d'un potentiel scalaire $U(\mathbf{r}, t)$ tels que :

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (2.3a)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) - \nabla U(\mathbf{r}, t) \quad (2.3b)$$

Chaque couple $(\mathbf{A}(\mathbf{r}, t), U(\mathbf{r}, t))$ solution de (2.3) définit une jauge.

L'étude des propriétés du champ électromagnétique se trouve grandement simplifiée par le passage à l'espace réciproque, qui s'obtient grâce à la transformation de Fourier (TF). On suppose que le système {particules + champ} est contenu dans une boîte fictive de côté L et on fait tendre L vers l'infini à la fin des calculs. Le champ étant confiné dans cette boîte fictive, les conditions aux limites périodiques donnent :

$$\mathbf{k}_{m_x, m_y, m_z} = \mathbf{k}_m = m_x \frac{2\pi}{L} \mathbf{e}_x + m_y \frac{2\pi}{L} \mathbf{e}_y + m_z \frac{2\pi}{L} \mathbf{e}_z \quad (2.4)$$

où \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y , et \mathbf{e}_z sont les vecteurs de base et où m_x , m_y et m_z sont des entiers. Pour abrégier les notations, on utilisera un seul indice m pour représenter l'ensemble (m_x, m_y, m_z) . Les relations

liant le champ $\mathbf{V}(\mathbf{r}, t)$ dans l'espace réel et le champ $\mathcal{V}(\mathbf{k}_m, t)$ dans l'espace réciproque sont :

$$\mathcal{V}(\mathbf{k}_m, t) = \mathcal{V}_m(t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3r (\mathbf{V}(\mathbf{r}, t)) e^{-i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}} \quad (2.5a)$$

$$\mathbf{V}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{L^3 (2\pi)^{3/2}} \sum_m \mathcal{V}_m(t) e^{i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}} \quad (2.5b)$$

Par la suite, les lettres cursives seront réservées aux grandeurs dans l'espace réciproque, tandis qu'une lettre droite désignera une grandeur dans l'espace réel. L'un des avantages de l'espace réciproque est que l'on peut aisément écrire tout champ $\mathcal{V}_m(t)$ comme la somme d'un champ longitudinal $\mathcal{V}_{m//}(t)$ et d'un champ transverse $\mathcal{V}_{m\perp}(t)$:

$$\mathcal{V}_m(t) = \mathcal{V}_{m//}(t) + \mathcal{V}_{m\perp}(t) \quad \text{avec } \forall(m, t), \mathbf{k}_m \times \mathcal{V}_{m//}(t) = 0 \text{ et } \mathbf{k}_m \cdot \mathcal{V}_{m\perp}(t) = 0 \quad (2.6)$$

De plus, on peut toujours choisir deux vecteurs de polarisation \mathbf{e}_1 et \mathbf{e}_2 unitaires, orthogonaux entre eux et appartenant au plan perpendiculaire à \mathbf{k}_m et écrire :

$$\mathcal{V}_{m\perp}(t) = \mathcal{V}_{m\perp 1}(t)\mathbf{e}_1 + \mathcal{V}_{m\perp 2}(t)\mathbf{e}_2$$

Nous utiliserons dorénavant l'indice s pour distinguer ces deux polarisations indépendantes.

En appliquant la TF (2.5a) aux équations (2.1a) et (2.1c) et en utilisant la décomposition (2.6), on trouve que $\mathcal{B}_{m//}(t) = 0$ et que $\mathcal{E}_{m//}(t) = -\frac{i q_m(t)}{\varepsilon_0} \frac{\mathbf{k}_m}{k_m^2}$ est le champ de Coulomb instantané associé à ρ . L'énergie associée au champ longitudinal est donc l'énergie électrostatique coulombienne de la distribution de charges ; nous la noterons V_{coul} . Le rayonnement est transverse, et son énergie est donnée par :

$$H_{ray}(t) = \frac{\varepsilon_0}{2} \int d^3r \left[|\mathbf{E}_\perp(\mathbf{r}, t)|^2 + |c\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)|^2 \right] \quad (2.7a)$$

$$H_{ray}(t) = \frac{\varepsilon_0}{2L^3} \sum_m \left[|\mathcal{E}_{m\perp}(t)|^2 + |c\mathcal{B}_m(t)|^2 \right] \quad (2.7b)$$

Variables normales

On peut donner une autre expression de H_{ray} en introduisant les variables normales :

$$\alpha_m(t) = -\frac{i}{2C_m} \left[\mathcal{E}_{m\perp}(t) - c \frac{\mathbf{k}_m}{k_m} \times \mathcal{B}_m(t) \right] \quad (2.8)$$

où C_m est une constante de normalisation. Si on pose :

$$C_m = \sqrt{\frac{\hbar\omega_m}{2\varepsilon_0 L^3}} \quad (2.9)$$

avec $\omega_m = ck_m^1$, on peut montrer que H_{ray} s'écrit :

$$H_{ray}(t) = \sum_m \frac{\hbar\omega_m}{2} \sum_s \left[\alpha_{m,s}^*(t) \alpha_{m,s}(t) + \alpha_{m,s}(t) \alpha_{m,s}^*(t) \right] \quad (2.10)$$

où $\alpha_{m,s}(t) = \boldsymbol{\alpha}_m(t) \cdot \mathbf{e}_s$.

¹On choisit cette expression pour C_m afin de simplifier l'hamiltonien qu'on obtiendra après quantification.

En utilisant les relations (2.5b), (2.8) et (2.9), on peut écrire les composantes transversales des champs sous la forme :

$$\mathbf{E}_\perp(\mathbf{r}, t) = \frac{i}{L^{3/2}} \sum_m \sum_{s=1}^2 \sqrt{\frac{\hbar\omega_m}{2\varepsilon_0}} \left[\alpha_{m,s}(t) e^{i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e}_s - \alpha_{m,s}^*(t) e^{-i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e}_s \right] \quad (2.11)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \frac{i}{cL^{3/2}} \sum_m \sum_{s=1}^2 \sqrt{\frac{\hbar\omega_m}{2\varepsilon_0}} \left[\alpha_{m,s}(t) e^{i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}} \frac{\mathbf{k}_m}{k_m} \times \mathbf{e}_s - \alpha_{m,s}^*(t) e^{-i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}} \frac{\mathbf{k}_m}{k_m} \times \mathbf{e}_s \right] \quad (2.12)$$

De plus, de (2.3a) et de (2.12), on déduit :

$$\mathbf{A}_\perp(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{L^{3/2}} \sum_m \sum_{s=1}^2 \sqrt{\frac{\hbar}{2\varepsilon_0\omega_m}} \left[\alpha_{m,s}(t) e^{i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e}_s + \alpha_{m,s}^*(t) e^{-i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e}_s \right] \quad (2.13)$$

Enfin, (2.5b), (2.8), (2.9) et (2.13) permettent de donner une autre expression des variables normales :

$$\alpha_m(t) = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{2\hbar\omega_m L^3}} [\omega_m \mathcal{A}_{m\perp}(t) - i\mathcal{E}_{m\perp}(t)] \quad (2.14)$$

2.1.2 Quantification du champ

La quantification canonique d'un système se fait en associant aux grandeurs physiques canoniquement conjuguées des opérateurs dont le commutateur vaut $i\hbar$. Ceci ne peut se faire de façon rigoureuse que dans le cadre de la mécanique lagrangienne qui seule permet de savoir quelles variables sont canoniquement conjuguées. Nous nous trouvons alors confrontés au problème du choix du lagrangien². La méthode présentée par Cohen-Tannoudji et al dans [59], et que nous reprenons ici, consiste à postuler son expression et à la justifier *a posteriori*.

Lagrangien standard de l'électrodynamique classique

Dans l'espace réel, l'évolution du système {particules + champ} peut être déduite du lagrangien :

$$L = \sum_\alpha \frac{1}{2} m_\alpha \dot{\mathbf{r}}_\alpha^2 + \frac{\varepsilon_0}{2} \int d^3r [\mathbf{E}^2(\mathbf{r}) - c^2 \mathbf{B}^2(\mathbf{r})] + \int d^3r [\mathbf{j}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})U(\mathbf{r})] \quad (2.15)$$

que l'on peut réécrire grâce à l'égalité de Plancherel-Parseval sous la forme :

$$L = \sum_\alpha \frac{1}{2} m_\alpha \dot{\mathbf{r}}_\alpha^2 + \frac{\varepsilon_0}{2L^3} \sum_m \left[|\mathcal{E}_m|^2 - c^2 |\mathcal{B}_m|^2 \right] + \frac{1}{2L^3} \sum_m [\mathbf{j}_m^* \cdot \mathcal{A}_m + \mathbf{j}_m \cdot \mathcal{A}_m^* - \varrho_m^* \mathcal{U}_m - \varrho_m \mathcal{U}_m^*] \quad (2.16)$$

A partir de l'expression de L dans l'espace réel, il est aisé de démontrer que les équations de Lagrange relatives aux positions des particules \mathbf{r}_α donnent les équations de Newton-Lorentz (2.2). De même, les équations de Lagrange relatives au potentiel scalaire \mathcal{U} et au potentiel vecteur \mathcal{A} appliquées au lagrangien (2.16) permettent de retrouver les équations (2.1a) et (2.1d) après application de (2.5b). Cela justifie le choix de ce lagrangien.

²Si L est un lagrangien décrivant l'évolution du système considéré, alors $L' = L + \frac{d}{dt}f$, où f est une fonction arbitraire des coordonnées et du temps, a les mêmes propriétés que L . L et L' sont dits équivalents.

Afin de simplifier (2.16), on utilise la relation :

$$\mathcal{U}_m = \frac{1}{k_m^2} \left(\frac{\varrho_m}{\varepsilon_0} + i \mathbf{k}_m \cdot \dot{\mathcal{A}}_m \right) \quad (2.17)$$

issue de (2.1a) et (2.3b) et on choisit une jauge. Dans ce qui suit, nous utiliserons la **jauge de Coulomb** définie par :

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \mathcal{A}_{//} = 0 \quad (2.18)$$

En injectant (2.17) et (2.18) dans (2.16), on trouve :

$$\begin{aligned} L &= \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m_{\alpha} \dot{\mathbf{r}}_{\alpha}^2 + \frac{\varepsilon_0}{2L^3} \sum_m \left[\dot{\mathcal{A}}_m^* \cdot \dot{\mathcal{A}}_m - c^2 k_m^2 \mathcal{A}_m^* \cdot \mathcal{A}_m \right] \\ &\quad - \frac{1}{2\varepsilon_0 L^3} \sum_m \frac{\varrho_m^* \varrho_m}{k_m^2} + \frac{1}{2L^3} \sum_m \left[\mathbf{j}_m^* \cdot \mathcal{A}_m + \mathbf{j}_m \cdot \mathcal{A}_m^* \right] \end{aligned} \quad (2.19)$$

Le troisième terme de (2.19) n'est autre que $-V_{coul}$.

L'expression (2.19) du lagrangien nous permet de calculer les **moments conjugués** associés aux variables dynamiques \mathbf{r}_{α} , $\dot{\mathbf{r}}_{\alpha}$, \mathcal{A}_m et $\dot{\mathcal{A}}_m$ du système {particules + champ}³. En particulier, les moments \mathbf{p}_{α} et $\boldsymbol{\pi}_m$ associés aux positions \mathbf{r}_{α} des particules et au potentiel vecteur \mathcal{A}_m sont donnés par⁴ :

$$(\mathbf{p}_{\alpha})_i = \frac{\partial L}{\partial (\dot{\mathbf{r}}_{\alpha})_i} = m_{\alpha} (\dot{\mathbf{r}}_{\alpha})_i + q_{\alpha} A_i(\mathbf{r}_{\alpha}) \quad \text{avec } i = x, y, z \quad (2.20)$$

$$\pi_{m,s} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathcal{A}}_{m,s}^*} = \varepsilon_0 \dot{\mathcal{A}}_{m,s} = -\varepsilon_0 \mathcal{E}_{m,s\perp} \quad \text{avec } s = 1, 2 \quad (2.21)$$

Nous pouvons maintenant déterminer l'expression de l'hamiltonien du système :

$$H = \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} [\mathbf{p}_{\alpha} - q_{\alpha} \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha})]^2 + V_{coul} + \frac{\varepsilon_0}{2L^3} \sum_m \left[\frac{\boldsymbol{\pi}_m^* \cdot \boldsymbol{\pi}_m}{\varepsilon_0^2} + c^2 k_m^2 \mathcal{A}_m^* \cdot \mathcal{A}_m \right] \quad (2.22)$$

Le premier terme de cette somme traduit notamment l'interaction entre les particules et le champ et le troisième terme est identique à H_{ray} tel que nous l'avons calculé dans (2.7b), seulement nous sommes maintenant sûrs qu'il s'agit bien d'un hamiltonien.

Quantification

Nous pouvons maintenant procéder à la quantification du système en associant aux variables dynamiques indépendantes \mathbf{r}_{α} et $\mathcal{A}_{m,s}$ et à leurs moments associés \mathbf{p}_{α} et $\pi_{m,s}$ les opérateurs $\hat{\mathbf{r}}_{\alpha}$, $\hat{\mathcal{A}}_{m,s}$, $\hat{\mathbf{p}}_{\alpha}$ et $\hat{\pi}_{m,s}$ qui vérifient les relations de commutation canoniques. Ainsi, d'après (2.14), on peut associer aux variables normales $\alpha_{m,s}$ et $\alpha_{m,s}^*$ l'opérateur annihilation

$$\hat{a}_{m,s} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{2\hbar\omega_m L^3}} \left[\omega_m \hat{\mathcal{A}}_{m,s} + \frac{i}{\varepsilon_0} \hat{\pi}_{m,s} \right] \quad (2.23)$$

³Les densités de charge et de courant ne sont pas des variables dynamiques puisqu'elles s'expriment en fonction des \mathbf{r}_{α} et des $\dot{\mathbf{r}}_{\alpha}$.

⁴Comme dans [59], nous choisissons de définir le moment conjugué P d'une variable complexe X par : $P = \left(\frac{\partial L}{\partial X} \right)^* = \frac{\partial L}{\partial X^*}$

et l'opérateur création

$$\hat{a}_{m,s}^\dagger = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{2\hbar\omega_m L^3}} \left[\omega_m \hat{\mathcal{A}}_{m,s}^\dagger - \frac{i}{\varepsilon_0} \hat{\pi}_{m,s}^\dagger \right] \quad (2.24)$$

respectivement. On peut montrer que ces opérateurs obéissent aux relations de commutation :

$$[\hat{a}_{m,s}, \hat{a}_{m',s'}^\dagger] = [\hat{a}_{m,s}^\dagger, \hat{a}_{m',s'}] = 0 \quad (2.25a)$$

$$[\hat{a}_{m,s}, \hat{a}_{m',s'}^\dagger] = \delta_{mm'} \delta_{ss'} \quad (2.25b)$$

Les expressions des opérateurs $\hat{\mathbf{E}}_\perp$, $\hat{\mathbf{B}}$ et $\hat{\mathbf{A}}$ se déduisent des relations (2.11), (2.12) et (2.13) en remplaçant les variables normales $\alpha_{m,s}$ et $\alpha_{m,s}^*$ par les opérateurs $\hat{a}_{m,s}$ et $\hat{a}_{m,s}^\dagger$ respectivement. En particulier, $\hat{\mathbf{E}}_\perp$ et $\hat{\mathbf{A}}$ sont donnés par :

$$\hat{\mathbf{E}}_\perp(\hat{\mathbf{r}}) = \frac{i}{L^{3/2}} \sum_m \sum_{s=1}^2 E_m \left[\hat{a}_{m,s} e^{i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e}_s - \hat{a}_{m,s}^\dagger e^{-i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e}_s \right] \quad (2.26)$$

$$\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{r}}) = \frac{1}{L^{3/2}} \sum_m \sum_{s=1}^2 A_m \left[\hat{a}_{m,s} e^{i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e}_s + \hat{a}_{m,s}^\dagger e^{-i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e}_s \right] \quad (2.27)$$

avec :

$$E_m = \sqrt{\frac{\hbar\omega_m}{2\varepsilon_0}} \text{ et } A_m = \frac{E_m}{\omega_m} \quad (2.28)$$

De même, d'après (2.10) et (2.25b), l'hamiltonien du champ transverse peut s'écrire :

$$\hat{H}_{ray} = \sum_m \sum_s \hbar\omega_m \left[\hat{a}_{m,s}^\dagger \hat{a}_{m,s} + \frac{1}{2} \right] \quad (2.29)$$

\hat{H}_{ray} s'écrit comme la somme des énergies d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques. L'oscillateur (m, s) a pour valeurs propres non dégénérées tous les entiers $n_{m,s}$ positifs ou nuls, les vecteurs propres associés étant les états nombres (ou états de Fock) $|n_{m,s}\rangle$, orthogonaux entre eux, qui vérifient :

$$\hat{a}_{m,s}^\dagger \hat{a}_{m,s} |n_{m,s}\rangle = n_{m,s} |n_{m,s}\rangle.$$

Les vecteurs propres $|n_{m,s}\rangle$ obéissent également aux relations :

$$\hat{a}_{m,s} |n_{m,s}\rangle = \sqrt{n_{m,s}} |n_{m,s} - 1\rangle \text{ et } \hat{a}_{m,s} |0_{m,s}\rangle = 0 \quad (2.30)$$

$$\hat{a}_{m,s}^\dagger |n_{m,s}\rangle = \sqrt{n_{m,s} + 1} |n_{m,s} + 1\rangle \quad (2.31)$$

Les états propres de \hat{H}_{ray} sont des produits tensoriels des états $|n_{m,s}\rangle$. Un état particulier est l'état fondamental $|0\rangle$: son énergie (dite "énergie de point 0") est non nulle et vaut :

$$E_{|0\rangle} = \sum_{m,s} \frac{\hbar\omega_m}{2} \quad (2.32)$$

Notons enfin que l'hamiltonien quantique du système {particules + champ} est donné par :

$$\hat{H} = \sum_\alpha \frac{1}{2m_\alpha} \left[\hat{\mathbf{p}}_\alpha - q_\alpha \hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{r}}_\alpha) \right]^2 + \hat{V}_{coul} + \sum_m \sum_s \hbar\omega_m \left[\hat{a}_{m,s}^\dagger \hat{a}_{m,s} + \frac{1}{2} \right] \quad (2.33)$$

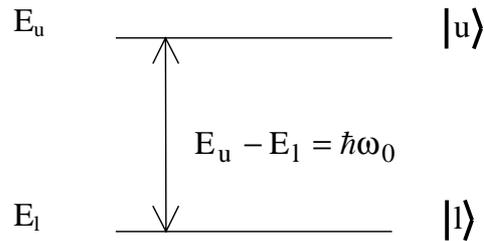


Figure 2.1 —

Modélisation de l'atome : utilisation d'un système à deux niveaux d'énergie

2.1.3 Emission spontanée d'un atome en espace libre

Les sections (2.1.1) et (2.1.2) ont porté sur l'interaction entre le champ électromagnétique et un ensemble F_α de particules chargées quelconques. Nous allons maintenant nous limiter au cas où F_α comporte un seul émetteur, que nous supposons être un atome à un seul électron externe dont le noyau est immobile. Le cas d'un ensemble d'émetteurs indépendants, qui a été traité par ailleurs ([58, 60, 61]), se déduit de ce cas. L'atome est représenté par le système à deux niveaux de la figure 2.1. $|l\rangle$ (d'énergie E_l) correspond à l'état fondamental et $|u\rangle$ (d'énergie E_u) à l'état excité. On note $\hbar\omega_0$ l'écart entre les niveaux d'énergie : $\hbar\omega_0 = E_u - E_l$. On suppose que l'interaction de l'atome avec le champ électromagnétique ne modifie pas ses états propres.

Calcul du taux d'émission spontanée dans la jauge de Coulomb

L'hamiltonien d'interaction \hat{H}_I entre le dipôle et le champ est donné par le premier terme de (2.33), que l'on peut décomposer de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_1 &= \frac{1}{2m} \left[\hat{\mathbf{p}} - q\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{r}}) \right]^2 \\
 &= \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{q}{m} \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{r}}) + \frac{q^2}{2m} \hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{r}})^2 \\
 &= \hat{H}_{cin} + \hat{H}_{I1} + \hat{H}_{I2}
 \end{aligned} \tag{2.34}$$

où q est la charge de l'électron. Nous avons utilisé le fait que $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ et $\hat{\mathbf{A}}$ commutent dans la jauge de Coulomb (voir (2.18)) pour calculer \hat{H}_{I1} . On reconnaît dans le premier terme de \hat{H}_1 l'énergie cinétique de la particule en l'absence de champ électromagnétique. Le terme \hat{H}_{I1} , linéaire en $\hat{\mathbf{A}}$, correspond à des transitions mettant en jeu un seul photon à la fois, tandis que \hat{H}_{I2} , qui est quadratique en $\hat{\mathbf{A}}$, correspond à des interactions à deux photons (deux photons sont émis ou absorbés, ou un photon est émis et un photon est absorbé). L'émission spontanée donnant naissance à un champ électromagnétique relativement faible, on a $A \ll p$, donc $H_{I2} \ll H_{I1} \ll H_{cin}$. Les interactions à deux photons seront donc négligées, et les interactions à un photon seront traitées dans le cadre de la théorie des perturbations.

Une autre simplification peut être introduite en utilisant l'**approximation des grandes longueurs d'onde**. En effet, dans un système atomique, les fonctions d'onde sont très localisées. Si l'origine de notre référentiel est placée sur le noyau de l'atome, la probabilité de présence de l'électron n'est significative que dans une région où $\|\mathbf{r}\|$ est de l'ordre de a_0 , le rayon de Bohr. Pour une transition optique, on a toujours $\lambda = \frac{2\pi}{k} \gg a_0$, de sorte que $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1$ et $\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{r}}) \approx \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{0})$.

Nous pouvons maintenant procéder à un nouveau découpage de l'hamiltonien \hat{H} :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{I1} \quad \text{avec} \quad \hat{H}_0 = \hat{H}_{cin} + \hat{V}_{coul} + \hat{H}_{ray} = \hat{H}_{at} + \hat{H}_{ray} \quad (2.35)$$

Les états propres de \hat{H}_0 appartiennent à un continuum puisque \mathbf{k} est une variable continue, la discrétisation introduite dans (2.4) étant artificielle. $|\varphi_i\rangle$ et $|\varphi_f\rangle$ étant deux états propres de \hat{H}_0 de valeurs propres respectives E_i et E_f , la densité de probabilité de transition par unité de temps de $|\varphi_i\rangle$ vers $|\varphi_f\rangle$ est donnée dans le cadre de la *théorie des perturbations au premier ordre* par la **règle d'or de Fermi** :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle \varphi_f | \hat{H}_{I1} | \varphi_i \rangle \right|^2 \rho_f \quad (2.36)$$

où ρ_f est la densité d'états finaux⁵, c'est-à-dire le nombre d'états finaux contenus dans un volume élémentaire de l'espace réciproque centré sur le point \mathbf{k} .

Le phénomène d'émission spontanée correspond à la transition de l'électron de l'état excité vers l'état fondamental, tandis que le champ passe de l'état vide (0 photon) vers un état à 1 photon. Les états initial $|\varphi_i\rangle$ et final $|\varphi_f\rangle$ sont donnés par :

$$|\varphi_i\rangle = |u\rangle \otimes |0\rangle = |u, 0\rangle$$

$$|\varphi_f\rangle = |l\rangle \otimes |\{0\}, 1_{m,s}\rangle = |l, 1_{m,s}\rangle$$

où $|\{0\}, 1_{m,s}\rangle$ désigne l'état du champ avec 1 photon dans le mode (m, s) , tous les autres modes du champ étant vides.

Approximation dipolaire électrique

L'expression de l'hamiltonien d'interaction donnée dans (2.34) ne facilite pas les comparaisons avec l'électrodynamique classique dans la mesure où elle fait apparaître l'opérateur impulsion. Pour remédier à ce problème, on peut procéder à une transformation de jauge définie par la fonction $f(\mathbf{r}, t)$. Les potentiels évoluent alors de la façon suivante : $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \rightarrow \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \nabla f(\mathbf{r}, t)$ et $U(\mathbf{r}, t) \rightarrow U(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, t)$. Cela conduit à une nouvelle formulation de l'électrodynamique dont on peut montrer qu'elle se déduit de l'électrodynamique en jauge de Coulomb par la transformation unitaire $T = \exp\left\{\frac{i}{\hbar} q f(\hat{\mathbf{r}}, t)\right\}$. L'existence de cette transformation unitaire garantit le fait que les deux formulations conduisent aux mêmes prévisions physiques.

La transformation dite de Power-Zienau-Woolley définie par $f = -\int d^3r \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})$, où $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ est la densité de polarisation, permet d'obtenir un développement multipolaire de l'hamiltonien d'interaction entre les charges et le champ. Pour cela, on développe en série de Taylor le nouvel hamiltonien d'interaction H_{int} par rapport aux variables dynamiques \mathbf{r} et $\dot{\mathbf{r}}$. Pour les modes du champ qui vérifient l'approximation des grandes longueurs d'onde, seuls les termes d'ordre faible en \mathbf{r} et $\dot{\mathbf{r}}$ jouent un rôle significatif. On peut montrer que le premier terme du développement (d'ordre 1 en \mathbf{r} et d'ordre 0 en $\dot{\mathbf{r}}$) est l'hamiltonien dipolaire électrique. Dans le cas de notre système, c'est le terme prépondérant, de sorte que nous obtenons, après quantification (voir annexe A) :

$$\hat{H}_{int} \approx \hat{H}_{DE} = -\hat{\mathbf{d}} \cdot \hat{\mathbf{E}}_{\perp}(\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{0}) \quad (2.37)$$

⁵rapportée à $d\omega$, intervalle élémentaire en pulsation

où $\hat{\mathbf{d}} = q\hat{\mathbf{r}}$ est l'opérateur moment dipolaire. Sachant que $\hat{\mathbf{d}}$ s'exprime de la manière suivante :

$$\hat{\mathbf{d}} = \hat{d}\mathbf{u}_d = (d|u\rangle\langle l| + d^*|l\rangle\langle u|)\mathbf{u}_d \quad (2.38)$$

où d est l'élément de matrice $\langle l|\hat{d}|u\rangle$, on peut, d'après (2.26), récrire l'hamiltonien d'interaction sous la forme :

$$\hat{H}_{DE} = -i \sum_m \sum_{s=1}^2 d \sqrt{\frac{\hbar\omega_m}{2\varepsilon_0 L^3}} (\hat{\sigma}_+ + \hat{\sigma}_-) (\hat{a}_m - \hat{a}_m^\dagger) \mathbf{u}_d \cdot \mathbf{e}_s \quad (2.39)$$

avec

$$\hat{\sigma}_+ = |u\rangle\langle l|$$

$$\hat{\sigma}_- = |l\rangle\langle u|$$

Posons :

$$g_{m,s} = \frac{d}{\hbar} \frac{E_m}{L^{3/2}} \mathbf{u}_d \cdot \mathbf{e}_s = \frac{d}{\hbar} \sqrt{\frac{\hbar\omega_m}{2\varepsilon_0 L^3}} \mathbf{u}_d \cdot \mathbf{e}_s, \quad (2.40)$$

\hat{H}_{DE} s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{DE} &= -i\hbar \sum_m \sum_{s=1}^2 (g_{m,s} \hat{\sigma}_+ + g_{m,s}^* \hat{\sigma}_-) (\hat{a}_{m,s} - \hat{a}_{m,s}^\dagger) \\ &\approx -i\hbar \sum_m \sum_{s=1}^2 (g_{m,s} \hat{\sigma}_+ \hat{a}_{m,s} - g_{m,s}^* \hat{a}_{m,s}^\dagger \hat{\sigma}_-) \end{aligned} \quad (2.41)$$

Dans l'expression (2.41) de l'hamiltonien dipolaire électrique, **nous avons supprimé les termes non résonnants** de la forme $g_{m,s} \hat{\sigma}_- \hat{a}_{m,s}$ ou $g_{m,s} \hat{a}_{m,s}^\dagger \hat{\sigma}_+$ car ils correspondent à des événements très peu probables (perte d'énergie du dipôle avec absorption d'un photon ou excitation du dipôle avec émission de photon). C'est l'approximation des ondes tournantes.

La règle d'or de Fermi (2.36) utilisée avec l'hamiltonien d'interaction (2.41) nous permet de calculer le taux d'émission spontanée de l'atome dans l'angle solide $d\Omega$, soit :

$$\Gamma_{0,d\Omega} = 2\pi \sum_m \sum_{s=1}^2 |g_{m,s}|^2 \rho_0(\omega_m = \omega_0, d\Omega)$$

où ω_0 est la pulsation de la transition atomique $|u\rangle \rightarrow |l\rangle$. Si on choisit le référentiel de façon à faire coïncider la direction \mathbf{z} avec \mathbf{u}_d , comme sur la figure 2.2, on voit que $|\mathbf{u}_d \cdot \mathbf{e}_2|^2 = 0$ et $|\mathbf{u}_d \cdot \mathbf{e}_1|^2 = \sin^2 \theta$. Sachant que la densité d'états $\rho_0(\omega_0, d\Omega)$ est donnée par ⁶ :

$$\rho_0(\omega_0, d\Omega) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{\omega_0^2}{c^3} d\Omega$$

on en déduit le taux d'émission spontanée total dans l'espace libre :

$$\Gamma_0 = \frac{\omega_0^3 |d|^2}{3\pi\varepsilon_0 \hbar c^3} \quad (2.42)$$

A ce taux correspond une largeur de raie dite largeur naturelle $\delta\omega_{nat} = \Gamma_0$ [62]. Il faut généralement y ajouter la largeur $\delta\omega_h$ due à l'élargissement homogène de la transition. Celui-ci est causé par les processus déphasants subis par l'atome lors des interactions avec son environnement (collisions élastiques).

⁶Le calcul de la densité d'états est détaillé dans la partie 2.3.3

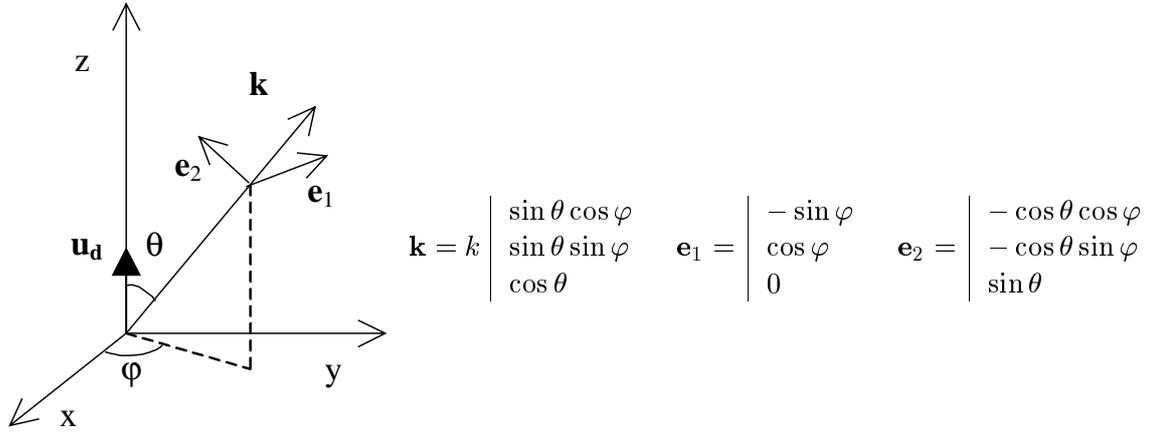


Figure 2.2 —
Système de coordonnées sphériques et vecteurs de polarisation associés à un vecteur d'onde \mathbf{k} donné

2.1.4 Emission spontanée dans un milieu homogène d'indice n

Le calcul du taux d'émission spontanée d'un dipôle se trouvant dans un milieu diélectrique d'indice $n = \sqrt{\varepsilon_r}$ nécessite la connaissance du champ vu localement par ce dipôle. Supposons que ce dipôle est placé en $\mathbf{r} = \mathbf{0}$. Un calcul similaire à celui qui permet de calculer la relation de Clausius-Mossotti permet de déterminer [63] :

$$\hat{\mathbf{E}}_m(\mathbf{0}) = \frac{1}{\varepsilon_r^{1/2}} \frac{3\varepsilon_r}{2\varepsilon_r + 1} \hat{\mathbf{E}}_{libre}(\mathbf{0}) \quad (2.43)$$

où $\hat{\mathbf{E}}_{libre}(\mathbf{0})$ est le champ électrique que verrait le dipôle s'il se trouvait en espace libre.

Par ailleurs, la densité de modes optiques dans un milieu d'indice n est donnée par :

$$\rho_{hom}(\omega_0) = n^3 \rho_0(\omega_0).$$

On en déduit le taux d'émission spontanée dans un milieu homogène :

$$\Gamma_{hom} = n \left(\frac{3n^2}{2n^2 + 1} \right)^2 \Gamma_0 \quad (2.44)$$

2.1.5 Emission spontanée et confinement

L'atome n'est plus ni dans le vide, ni dans un milieu homogène, mais dans un environnement où l'indice de réfraction dépend de sa position \mathbf{r} et où les conditions aux limites pour le champ sont modifiées. La décomposition des champs sur une base d'ondes planes, telle que nous l'avons faite précédemment, ne saurait convenir à ce nouveau problème. Nous introduisons maintenant une nouvelle expression du champ adaptée à la géométrie du problème. Cette expression est ensuite utilisée pour calculer le taux d'émission spontanée dans le cas particulier du couplage faible.

Décomposition modale du champ

Toute base de l'espace des fonctions vectorielles peut être utilisée pour la quantification, et en particulier la base des modes propres $\mathbf{f}_m(\mathbf{r})$ de la cavité [59, 61, 63, 64, 65]. Ceux-ci sont

solutions de l'équation de propagation :

$$\nabla \times [\nabla \times \mathbf{f}_m(\mathbf{r})] + \frac{\varepsilon_r(\mathbf{r})\omega_m^2}{c^2} \mathbf{f}_m(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.45)$$

où $\varepsilon_r(\mathbf{r})$ est la permittivité relative du milieu à la position \mathbf{r} , supposée réelle. On peut normaliser $\mathbf{f}_m(\mathbf{r})$ de sorte que sa valeur maximale soit égale à 1. Dans ce cas, l'opérateur $\hat{\mathbf{E}}_{\perp}$ peut s'écrire [66] :

$$\hat{\mathbf{E}}_{\perp}(\hat{\mathbf{r}}) = i \sum_m \left[C_m \hat{a}_m \mathbf{f}_m(\mathbf{r}) - C_m^* \hat{a}_m^{\dagger} \mathbf{f}_m^*(\mathbf{r}) \right].$$

On peut calculer C_m en imposant que l'énergie du mode m soit égale à $\frac{1}{2}\hbar\omega_m$ quand ce mode est vide (voir (2.32)), soit :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\hbar\omega_m &= \langle 0_m | \hat{H}_{ray} | 0_m \rangle \\ &= \int_{V_Q} d^3r \varepsilon(\mathbf{r}) \langle 0_m | [\hat{\mathbf{E}}_{m\perp}(\hat{\mathbf{r}})]^2 | 0_m \rangle \\ &= \int_{V_Q} d^3r \varepsilon(\mathbf{r}) |C_m|^2 |\mathbf{f}_m(\mathbf{r})|^2 \end{aligned} \quad (2.46)$$

avec $\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 \varepsilon_r(\mathbf{r})$ et où V_Q est le volume de quantification. Posons :

$$\int_{V_Q} d^3r \varepsilon_r(\mathbf{r}) |\mathbf{f}_m(\mathbf{r})|^2 = \varepsilon_r(\mathbf{r}_{pic}) |\mathbf{f}_m(\mathbf{r}_{pic})|^2 V_m \quad (2.47)$$

où \mathbf{r}_{pic} correspond à un maximum de \mathbf{f}_m . V_m est le **volume effectif du mode** m . \mathbf{f}_m étant normalisée ($|\mathbf{f}_m(\mathbf{r}_{pic})| = 1$), il vient :

$$\hat{\mathbf{E}}_{\perp}(\hat{\mathbf{r}}) = i \sum_m C_m \left[\hat{a}_m \mathbf{f}_m(\mathbf{r}) - \hat{a}_m^{\dagger} \mathbf{f}_m^*(\mathbf{r}) \right] \quad \text{avec } C_m = \sqrt{\frac{\hbar\omega_m}{2\varepsilon(\mathbf{r}_{pic})V_m}} \quad (2.48)$$

Par ailleurs, la nouvelle décomposition du champ ne remettant pas en question l'approximation dipolaire électrique, l'hamiltonien d'interaction \hat{H}_{int} garde l'expression (2.37). Avec :

$$g_m = \frac{d}{\hbar} \sqrt{\frac{\hbar\omega_m}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r(\mathbf{r}_{pic})V_m}} \mathbf{f}_m(\mathbf{0}) \cdot \mathbf{u}_d, \quad (2.49)$$

\hat{H}_{DE} s'écrit :

$$\hat{H}_{DE} \approx -i\hbar \sum_m \left[g_m \hat{\sigma}_+ \hat{a}_m - g_m^* \hat{a}_m^{\dagger} \hat{\sigma}_- \right] \quad (2.50)$$

Comme nous l'avons fait dans (2.41), nous avons conservé uniquement les termes résonnants dans (2.50).

Propriétés de l'émission spontanée en cavité - Facteur de Purcell

L'étude de l'interaction entre l'atome et le champ en cavité est un problème très complexe. En effet, en plus du couplage entre l'atome et les modes du champ dans la cavité, caractérisé par les coefficients g_m , il faut tenir compte de deux phénomènes dissipatifs, représentés sur la figure 2.3. γ représente le couplage entre l'atome et le champ en espace libre et l'élargissement

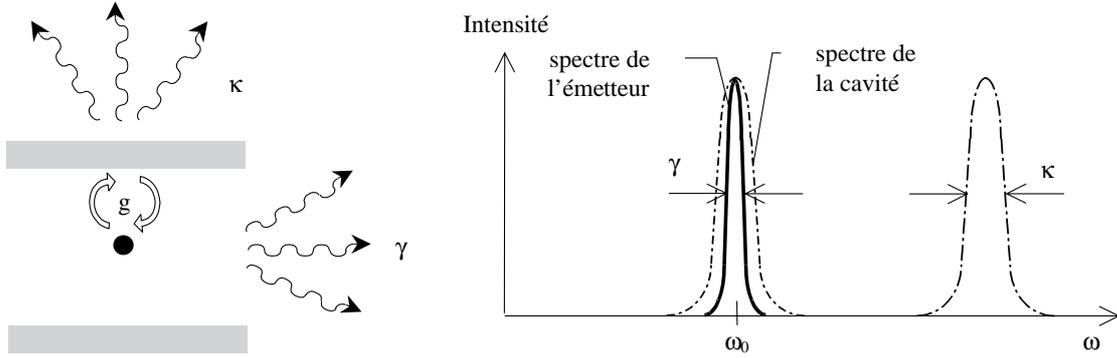


Figure 2.3 —

Atome en cavité. g est le coefficient de couplage entre l'atome et un mode de la cavité, γ correspond aux pertes atomiques dues au couplage de l'atome avec le champ en espace libre et aux collisions élastiques, κ représente les pertes de la cavité dues aux miroirs imparfaits et à la diffraction.

homogène : $\gamma = \delta\omega_{nat} + \delta\omega_h$ (voir page 31). Ce couplage, particulièrement important dans les cavités ouvertes, provoque le dépeuplement du niveau $|u\rangle$ selon une loi exponentielle. κ_m traduit le couplage du mode m existant dans la cavité avec l'extérieur, c'est-à-dire les pertes de photons occasionnées par les miroirs et la diffraction. Le problème est simplifié dans les deux cas limites du **couplage faible** et du **couplage fort**.

Lorsque le couplage est fort ($g_m \gg \gamma, \kappa_m$), on peut négliger les pertes. L'atome est donc couplé uniquement avec les modes du champ qui peuvent exister dans la cavité, compte tenu des conditions aux limites imposées par les miroirs. Si l'un des modes est en résonance ou quasi-résonance avec la transition atomique, comme sur la figure 2.3, l'atome initialement dans l'état excité émet un photon dans ce mode, photon qui ne peut sortir de la cavité. Le photon est donc absorbé par l'atome, puis réémis, réabsorbé, et ainsi de suite. Il y a des échanges périodiques d'énergie entre l'atome et le champ, avec une pulsation définie par g . Ce phénomène est appelé "oscillations de Rabi" et g est la "fréquence de Rabi". Une pseudo-particule dipôle - photon, appelée polariton, apparaît dans la cavité. Si les pertes du système sont prises en compte dans les calculs, on peut montrer que les oscillations de Rabi sont atténuées au fil du temps. Nous ne développerons pas davantage ce thème dans ce mémoire, le lecteur intéressé pourra se référer à la nombreuse littérature existant sur le sujet (voir par exemple [57, 58, 67]).

Lorsque l'atome est couplé avec un seul mode de la cavité, le régime de couplage faible est donné par les conditions :

$$g \ll \kappa \quad (2.51a)$$

$$\gamma \ll \kappa \quad (2.51b)$$

Jusqu'à présent, nous n'avons pas pris en considération le déplacement des niveaux atomiques provoqué par l'interaction atome - champ. Soit Δ le déplacement de l'énergie de transition du dipôle provoquée par l'interaction ; on peut noter $\Delta \sim \langle \varphi_f | \hat{H}_{DE} | \varphi_i \rangle \sim \hbar g$ [68]. La condition (2.51a) imposant que $\Delta \ll \hbar \kappa$, nous pouvons effectivement négliger le déplacement de l'énergie de la transition devant la largeur du mode.

La condition (2.51b) traduit le fait que la largeur de la raie atomique est beaucoup plus faible que la largeur associée à un mode de la cavité. L'atome voit donc un continuum et sa

durée de vie en cavité $\tau = \frac{1}{\Gamma}$ est donnée par la règle d'or de Fermi (2.36) et l'hamiltonien d'interaction (2.50). Il vient :

$$\Gamma = 2\pi \sum_m |g_m^*|^2 \rho_m(\omega_0) = \frac{\pi |d|^2}{\hbar \varepsilon_0 \varepsilon_r(\mathbf{r}_{pic})} \sum_m \frac{\omega_m}{V_m} |\mathbf{f}_m^*(\mathbf{0}) \cdot \mathbf{u}_d|^2 \rho_m(\omega_0) \quad (2.52)$$

où, d'après la relation (2.43), $\mathbf{f}_m^*(\mathbf{0})$ peut s'écrire :

$$\mathbf{f}_m^*(\mathbf{0}) = \frac{3\varepsilon_r(\mathbf{0})}{2\varepsilon_r(\mathbf{0}) + 1} \mathbf{h}_m^*(\mathbf{0}).$$

L'équation (2.52) montre que l'émission spontanée dépend non seulement de la densité de modes dans la cavité, mais aussi de l'amplitude relative du champ à l'emplacement du dipôle et de l'orientation du dipôle. Si le dipôle se trouve sur un noeud du champ ($\mathbf{f}_m(\mathbf{0}) = \mathbf{0}$) ou s'il est polarisé perpendiculairement au champ ($\mathbf{u}_d \cdot \mathbf{f}_m^*(\mathbf{0}) = 0$), l'émission spontanée est totalement **supprimée**. Pour déterminer les conditions permettant d'**amplifier** l'émission spontanée, on compare l'émission spontanée de l'atome en cavité avec celle du même atome dans un milieu homogène d'indice $n = \sqrt{\varepsilon_r(\mathbf{r}_{pic})} = \sqrt{\varepsilon_r(\mathbf{0})}$. D'après (2.44), il vient :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{hom}} = \frac{3\pi^2 c^3}{n^3 \omega_0^3} \sum_m \frac{\omega_m}{V_m} |\mathbf{h}_m^*(\mathbf{0}) \cdot \mathbf{u}_d|^2 \rho_m(\omega_0) \quad (2.53)$$

Supposons que le dipôle interagit avec le seul mode m , l'intégration de $\rho_m(\omega)$ sur tout le spectre donne 1. Soit $\mathcal{L}_m(\omega)$ la fonction caractérisant le profil de ce mode. Si $\mathcal{L}_m(\omega)$ est une lorentzienne d'intégrale unité, soit :

$$\mathcal{L}_m(\omega) = \frac{2\kappa}{\pi} \frac{1}{4(\omega - \omega_m)^2 + \kappa^2} = \frac{2\omega_m}{\pi Q_m} \frac{1}{4(\omega - \omega_m)^2 + (\omega_m/Q_m)^2} \quad (2.54)$$

où $Q_m = \omega_m/\kappa$ est le **facteur de qualité** du mode m , alors on peut identifier $\rho_m(\omega)$ avec $\mathcal{L}_m(\omega)$. D'après (2.53) et (2.54), il vient :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{hom}} = \frac{6\pi\omega_m^2}{n^3\omega_0^3 V_m Q_m} \frac{|\mathbf{h}_m^*(\mathbf{0}) \cdot \mathbf{u}_d|^2}{4(\omega - \omega_m)^2 + (\omega_m/Q_m)^2} \quad (2.55)$$

Dans le cas le plus favorable où le dipôle se trouve sur un ventre du champ, où son orientation correspond à la polarisation du champ ($|\mathbf{h}_m^*(\mathbf{0}) \cdot \mathbf{u}_d|^2 = 1$) et où le champ et le dipôle sont en résonance ($\omega_0 = \omega_m$), on a :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{hom}} = F_p = \frac{3}{4\pi^2} \frac{\lambda^3}{V_m} Q_m \quad (2.56)$$

où λ est la longueur d'onde de la transition atomique dans le matériau. Le facteur F_p , introduit par Purcell en 1946 [54] montre que, dans la limite où les calculs précédents sont valables (voir les équations (2.51) et (2.54)), l'émission spontanée peut être amplifiée si la transition atomique est en résonance avec un mode du champ de facteur de qualité élevé et que le volume du mode est comparable à λ^3 .

2.1.6 Simplification des calculs : approche semi-classique

Les paragraphes précédents traitent de l'interaction d'un dipôle avec un champ électromagnétique dont nous n'avons pas précisé l'origine. Nous allons voir maintenant que l'émission spontanée peut être considérée comme une émission "stimulée" par le vide, moyennant un choix particulier pour l'écriture de l'opérateur d'interaction. Cela nous permettra de calculer l'émission spontanée dans nos structures de façon simple.

Origine de l'émission spontanée

Dans ces calculs, il est implicitement adopté le point de vue de Schrödinger : les opérateurs sont indépendants de la variable temps t et l'évolution du système est portée par les vecteurs d'état. Si on adopte le point de vue de Heisenberg (où l'état du système est figé dans l'état initial et où les opérateurs dépendent explicitement de t), l'équation d'évolution de l'opérateur champ permet d'écrire $\hat{\mathbf{E}}$ comme la somme de deux termes [69] :

$$\hat{\mathbf{E}} = \hat{\mathbf{E}}_{libre} + \hat{\mathbf{E}}_{source}.$$

$\hat{\mathbf{E}}_{libre}$ est la solution de l'équation homogène (sans atome) et correspond au "champ du vide" quand il n'y a pas de photon ; $\hat{\mathbf{E}}_{source}$ est le champ généré par l'atome.

L'échange d'énergie entre le champ et l'atome est alors caractérisé par la valeur moyenne de la dérivée de l'hamiltonien atomique $\langle u, 0 | d\hat{H}_{at}/dt | u, 0 \rangle$. Ces calculs dépassent le cadre de ce manuscrit, et on retiendra simplement que l'émission spontanée est liée à deux phénomènes : la **"stimulation" de la transition $|u\rangle \rightarrow |l\rangle$ par les fluctuations du champ du vide**, due au terme $\hat{\mathbf{E}}_{libre}$, et la **réaction de rayonnement**, c'est-à-dire l'interaction entre l'atome et le champ qu'il a lui-même créé ($\hat{\mathbf{E}}_{source}$).

L'importance relative des deux phénomènes dépend de l'ordre dans lequel sont écrits les produits d'opérateurs atomiques et d'opérateurs liés au champ. Le choix de l'ordre anti-normal (tous les opérateurs destruction de champ à gauche, tous les opérateurs création de champ à droite) revient à supprimer l'influence de la réaction de rayonnement. Si on choisit l'ordre normal, ce sont au contraire les fluctuations du vide qui ne jouent plus aucun rôle⁷.

Par la suite, nous traiterons l'émission spontanée comme l'émission "stimulée" par le champ du vide.

Emission spontanée dans une cavité multicouche

Nous calculons le taux d'émission spontanée dans les structures multicouches en utilisant la méthode de Björk *et al* [70]. L'hamiltonien d'interaction dipolaire électrique entre l'atome et le champ ne faisant pas intervenir de produits d'opérateurs création ou annihilation de photon, la relation de commutation (2.25b) ne joue aucun rôle dans le calcul du taux d'émission spontanée et on peut traiter ces opérateurs comme des grandeurs classiques. Cela revient à *traiter le champ du vide comme un champ classique* dont l'amplitude est donnée dans (2.48).

Le champ classique existant en \mathbf{r}_{dip} , la position du dipôle, est créé par les champs incidents venant des deux matériaux d'indices de réfraction n_0 et n_S (dont l'épaisseur est considérée comme infinie) qui entourent la cavité. Ces champs, qui représentent le champ du vide, s'écrivent comme des combinaisons linéaires d'ondes planes. Considérons les deux ondes incidentes représentées sur la figure 2.4. L'énergie moyenne J_Σ transportée par ces ondes à travers une surface Σ est donnée par le flux du vecteur de Poynting moyen $\langle \mathbf{\Pi} \rangle_t$ (où $\langle \rangle_t$ représente la moyenne temporelle) à travers Σ :

$$J_\Sigma = \iint_\Sigma \langle \mathbf{\Pi} \rangle_t \cdot d\mathbf{\Sigma} \quad (2.57)$$

avec :

$$\langle \mathbf{\Pi} \rangle_t = \frac{1}{2\mu_0} \text{Re} (\mathbf{E} \times \mathbf{B}^*). \quad (2.58)$$

⁷Dalibard et al ont montré que le seul autre choix cohérent est celui de l'ordre symétrique, qui permet d'associer les contributions de $\hat{\mathbf{E}}_{libre}$ et de $\hat{\mathbf{E}}_{source}$ à des grandeurs physiques mesurables. L'émission spontanée est alors "stimulée" à parts égales par les fluctuations du vide et la réaction de rayonnement [69].

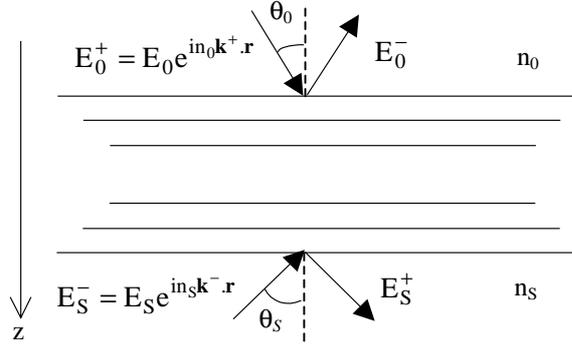


Figure 2.4 —

Schéma d'une structure multicouche et des champs résultant d'ondes planes monochromatiques incidentes des deux côtés de l'empilement

Les champs dans les milieux semi-infinis qui entourent la cavité représentant des modes du champ du vide, ils ne peuvent transporter d'énergie selon z . Prenons pour surface Σ une surface unitaire dans le plan (x, y) ; la relation $J_\Sigma = 0$ implique (voir annexe B et [70]) :

$$\langle |E_S|^2 \rangle_t = \frac{\text{Re}(n_S \cos \theta_S) |n_0 \cos \theta_0|^2}{\text{Re}(n_0 \cos \theta_0) |n_S \cos \theta_S|^2} \langle |E_0|^2 \rangle_t = \alpha_{TE} \langle |E_0|^2 \rangle_t \quad (2.59)$$

si la polarisation des champs est TE, et

$$\langle |E_S|^2 \rangle_t = \frac{\text{Re}(n_S^* \cos \theta_S) |n_0 \cos \theta_0|^2}{\text{Re}(n_0^* \cos \theta_0) |n_S \cos \theta_S|^2} \langle |E_0|^2 \rangle_t = \alpha_{TM} \langle |E_0|^2 \rangle_t \quad (2.60)$$

pour la polarisation TM.

Le taux d'émission spontanée (2.52) se simplifie alors en :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_m |d|^2 |E_m|^2 |\mathbf{u}_d \cdot \mathbf{f}_m(\mathbf{r}_{dip})|^2 \rho_m(\omega_0) \quad (2.61)$$

où E_m est donné par E_0 ou E_S et où $\rho_m(\omega_0)$ est la densité de modes optiques dans un milieu homogène d'indice $\sqrt{\varepsilon_r(\mathbf{r}_{dip})}$.

Plusieurs méthodes peuvent être employées pour calculer le taux d'émission spontanée Γ à partir de (2.61). L'une de ces approches consiste à intégrer le terme $|\mathbf{u}_d \cdot \mathbf{f}_m(\mathbf{r}_{dip})|^2$ dans l'expression du mode du champ. Cette façon de conduire les calculs, que nous utiliserons dans la partie 2.2, se prête particulièrement bien à la détermination des diagrammes de rayonnement et aux raisonnements à longueur d'onde fixe. Une deuxième approche, dite technique du comptage de modes, revient à intégrer le terme $|\mathbf{u}_d \cdot \mathbf{f}_m(\mathbf{r}_{dip})|^2$ dans l'expression de la densité de modes. C'est ce que nous ferons dans la partie 2.3.3 où nous verrons que le comptage de modes permet de prendre en compte la largeur du spectre des matériaux émetteurs de façon simple.

2.1.7 Elargissement du modèle aux matériaux organiques

Nous avons traité jusqu'ici le cas d'un atome en interaction avec le champ électromagnétique. Dans nos échantillons, les dipôles ne sont pas des atomes mais des excitons singulets dont les caractéristiques peuvent différer de celles de l'atome. Nous montrons ici en quoi ces caractéristiques peuvent modifier le calcul de l'émission spontanée.

Extension d'un dipôle

Comme il a déjà été indiqué au chapitre 1 partie 1.2.1, les excitons responsables de la luminescence des matériaux organiques conjugués sont des excitons de Frenkel, c'est-à-dire des excitons localisés sur un seul atome ou au voisinage de cet atome. L'approximation dipolaire électrique est donc valable, ainsi que les calculs qui en résultent.

Dispersion en énergie

Nous avons fait précédemment l'hypothèse que le spectre émis par les dipôles est beaucoup plus étroit que les modes de la cavité. Cette condition n'est pas réalisée par les matériaux organiques. Lorsque le spectre d'émission $S(k)$ est large, le taux d'émission spontanée est pondéré par l'amplitude de l'émission et on a [71] :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left(\int_0^{+\infty} S(k) dk \right)^{-1} \int_0^{+\infty} \left| \langle f | \hat{H}_{int} | i \rangle \right|^2 \rho(k) S(k) dk$$

soit :

$$\Gamma = \frac{\int_0^{+\infty} S(k) \Gamma(k) dk}{\int_0^{+\infty} S(k) dk} \quad (2.62)$$

Nous verrons dans la partie 2.3.3 quelles sont les conséquences de la largeur du spectre du matériau sur l'émission d'une microcavité organique.

2.2 Champ électromagnétique dans un milieu stratifié

Les structures que nous étudions sont représentées sur la figure 2.5. Les différentes couches sont constituées de matériaux homogènes dont l'indice de réfraction varie d'une couche à l'autre. Le formalisme des milieux stratifiés est particulièrement adapté à l'étude de telles structures. Après avoir rappelé la forme du champ électromagnétique dans un empilement, nous présentons le formalisme des matrices de diffusion.

2.2.1 Propagation d'une onde plane dans un milieu stratifié

Considérons un champ monochromatique de pulsation ω . En l'absence de densités de charges et de courant, l'équation de propagation (2.45) devient :

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \frac{n^2(z)\omega^2}{c^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{0} \quad (2.63)$$

La structure étant invariante par translation dans le plan (x, y) , les solutions de l'équation (2.63) sont des ondes planes dans les directions x et y , et $\mathbf{E}_m(\mathbf{r})$ s'écrit :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = E_{inc} e^{ik_x x} e^{ik_y y} \sum_{s=1}^2 F_s(z) \mathbf{e}_s \quad (2.64)$$

où E_{inc} est l'amplitude du champ incident et où l'indice $s = 1, 2$ représente les deux polarisations indépendantes TE et TM⁸.

⁸Ces deux polarisations sont aussi désignées par les notations s et p respectivement.

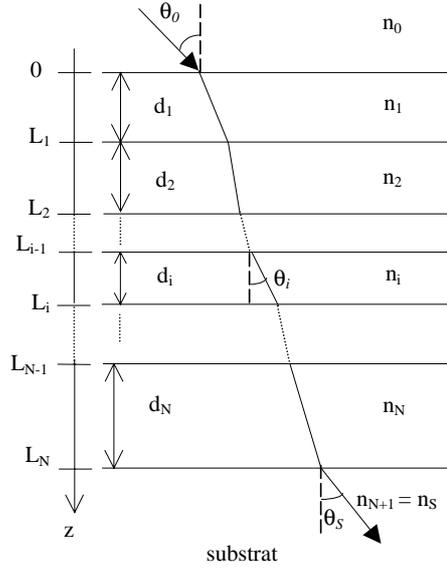


Figure 2.5 —

Structure multicouche formée de N couches homogènes caractérisées par leurs épaisseurs d_i et leurs indices de réfraction n_i . La direction de propagation d'une onde plane dans la couche i est donnée par l'angle θ_i .

En injectant l'expression (2.64) dans (2.63), et en résolvant l'équation obtenue séparément dans chaque couche, on trouve, pour la couche i :

$$F_s(z) = A_s^+ e^{ik_{iz}z} + A_s^- e^{-ik_{iz}z} \quad (2.65)$$

Du fait des réflexions multiples aux interfaces, le champ électrique dans une couche donnée, de polarisation donnée, s'écrit comme la somme de deux ondes planes se propageant dans des directions opposées, dont les amplitudes complexes sont notées $E_s^+(z)$ pour l'onde se propageant dans le sens des z croissants et $E_s^-(z)$ pour celle qui se propage dans le sens des z décroissants. Il est clair, d'après l'équation (2.65), que ces ondes sont propagatives si k_{iz} est réel, sinon elles sont évanescentes. Finalement, \mathbf{k}_i étant donné par :

$$\mathbf{k}_i = \frac{n_i \omega}{c} \begin{vmatrix} \sin \theta_i \cos \varphi \\ \sin \theta_i \sin \varphi \\ \cos \theta_i \end{vmatrix} \quad (2.66)$$

on a :

$$\mathbf{F}_s(z) = E_s^+(z) \mathbf{e}_s^+ + E_s^-(z) \mathbf{e}_s^- \quad (2.67)$$

avec :

$$\mathbf{e}_1^+ = \mathbf{e}_1^- = \begin{vmatrix} -\sin \varphi \\ \cos \varphi \\ 0 \end{vmatrix} \quad \mathbf{e}_2^+ = \begin{vmatrix} -\cos \theta_i \cos \varphi \\ -\cos \theta_i \sin \varphi \\ \sin \theta_i \end{vmatrix} \quad \mathbf{e}_2^- = \begin{vmatrix} \cos \theta_i \cos \varphi \\ \cos \theta_i \sin \varphi \\ \sin \theta_i \end{vmatrix} \quad (2.68)$$

Le champ électrique en tout point est donc parfaitement déterminé dès qu'on connaît $E_s^+(z)$ et $E_s^-(z)$. Nous le représenterons par le vecteur :

$$\mathbf{V}_s(z) = \begin{pmatrix} E_s^+(z) \\ E_s^-(z) \end{pmatrix} \quad (2.69)$$

Il ne reste plus qu'à calculer $\mathbf{V}_s(z)$, ce qui se fait sans difficulté avec les matrices de diffusion.

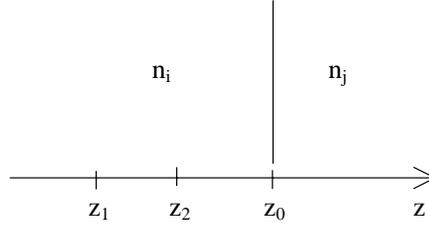


Figure 2.6 —

Interface entre deux matériaux différents d'indices de réfraction complexes n_i et n_j

2.2.2 Matrices de diffusion

Le formalisme des matrices de transfert a été largement utilisé pour caractériser la propagation du champ électromagnétique dans les milieux stratifiés. Les matrices d'Abeles [72] présentent l'avantage d'être très compactes, mais nous leur avons préféré les matrices dites "de diffusion" car elles sont très faciles à manipuler.

Ces matrices permettent de relier le champ électrique en z_1 au champ existant à la cote z_2 par une relation très simple :

$$\mathbf{V}(z_1) = \mathbf{M}(z_1, z_2) \mathbf{V}(z_2) \quad (2.70)$$

De plus, elles vérifient la loi de composition suivante :

$$\mathbf{M}(z_1, z_3) = \mathbf{M}(z_1, z_2) \mathbf{M}(z_2, z_3) \quad (2.71)$$

S'il n'existe entre z_1 et z_2 qu'un matériau uniforme d'indice n_i , comme illustré sur la figure 2.6, alors la matrice de diffusion correspondant à la propagation de z_1 à z_2 est simplement :

$$\mathbf{M}(z_1, z_2) = \mathbf{P}_i(z_2 - z_1) = \begin{pmatrix} e^{-ik_{iz}(z_2 - z_1)} & 0 \\ 0 & e^{+ik_{iz}(z_2 - z_1)} \end{pmatrix} \quad (2.72)$$

En revanche, s'il existe en z_0 une interface séparant deux milieux d'indices de réfraction n_i et n_j , les champs des deux côtés de l'interface sont liés par la matrice :

$$\mathbf{M}(z_0^-, z_0^+) = \mathbf{I}_{ij} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{pmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{pmatrix} \quad (2.73)$$

où r_{ij} et t_{ij} sont les coefficients de réflexion et de transmission du champ lors du passage du milieu i au milieu j . Ces coefficients prennent des expressions différentes selon la polarisation du champ; les matrices exprimant le raccordement entre deux milieux sont donc données par :

$$\mathbf{I}_{ij}^{TE} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \frac{k_{jz}}{k_{iz}} & 1 - \frac{k_{jz}}{k_{iz}} \\ 1 - \frac{k_{jz}}{k_{iz}} & 1 + \frac{k_{jz}}{k_{iz}} \end{pmatrix} \quad (2.74)$$

pour la polarisation TE et par :

$$\mathbf{I}_{ij}^{TM} = \frac{n_j}{2n_i} \begin{pmatrix} 1 + \frac{n_i^2 k_{jz}}{n_j^2 k_{iz}} & 1 - \frac{n_i^2 k_{jz}}{n_j^2 k_{iz}} \\ 1 - \frac{n_i^2 k_{jz}}{n_j^2 k_{iz}} & 1 + \frac{n_i^2 k_{jz}}{n_j^2 k_{iz}} \end{pmatrix} \quad (2.75)$$

pour la polarisation TM.

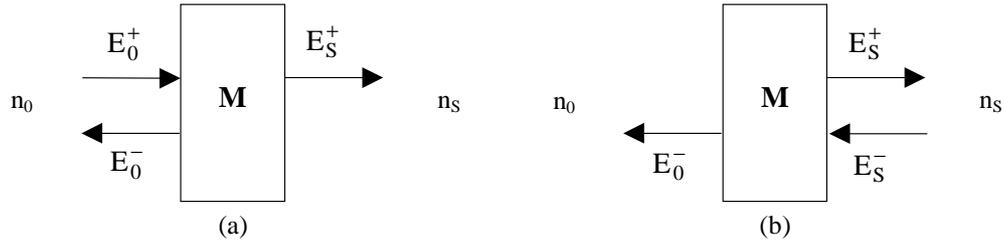


Figure 2.7 —

Ondes créés par une onde incidente venant de la gauche (a) ou de la droite (b)

D'après la loi de composition (2.71), les matrices caractérisant l'empilement de la figure 2.5 sont données par :

$$\mathbf{M}^{(s)}(0, L_N) = \mathbf{I}_{01}^{(s)} \mathbf{P}_1(L_1) \mathbf{I}_{12}^{(s)} \dots \mathbf{I}_{i-1i}^{(s)} \mathbf{P}_i(L_i) \dots \mathbf{P}_N(L_N) \mathbf{I}_{NN+1}^{(s)} \quad (2.76)$$

où s représente les polarisations TE et TM.

Réflexion, transmission et absorption

Les matrices de diffusion permettent de calculer aisément les coefficients de réflexion et de transmission d'une onde plane incidente depuis le milieu ambiant sur l'empilement (voir la figure 2.7(a)). Dans ce cas, il n'y a pas d'onde incidente depuis le substrat ($\mathbf{E}_S^- = \mathbf{0}$) et la relation (2.70) nous permet d'écrire :

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_S^+ \\ 0 \end{pmatrix}$$

où \mathbf{M} est définie par (2.76). On en déduit immédiatement :

$$r = \frac{E_0^-}{E_0^+} = \frac{M_{21}}{M_{11}} \text{ et } t = \frac{E_S^+}{E_0^+} = \frac{1}{M_{11}} \quad (2.77)$$

Les coefficients de réflexion et de transmission en intensité sont donnés par le flux du vecteur de Poynting moyenné sur le temps à travers une surface unitaire orientée perpendiculairement aux couches, soit, d'après (2.57) et (2.58) :

$$R = |r|^2, \quad (2.78)$$

$$T_{TE} = |t|^2 \frac{\text{Re}(n_S \cos \theta_S)}{\text{Re}(n_0 \cos \theta_0)} \quad (2.79)$$

pour la polarisation TE et

$$T_{TM} = |t|^2 \frac{\text{Re}(n_S^* \cos \theta_S)}{\text{Re}(n_0^* \cos \theta_0)} \quad (2.80)$$

pour la polarisation TM.

L'absorption de l'empilement se déduit immédiatement de (2.78), (2.79) et (2.80) :

$$A_{TE, TM} = 1 - R - T_{TE, TM} \quad (2.81)$$

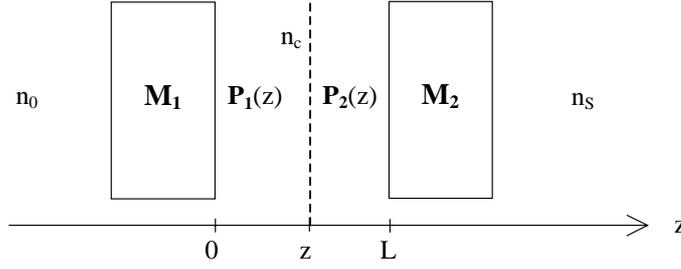


Figure 2.8 —

Cavité Fabry-Pérot contenant des dipôles émetteurs à la position z . Les miroirs sont caractérisés par les matrices \mathbf{M}_1 et \mathbf{M}_2 ; $\mathbf{P}_1(z)$ (respectivement $\mathbf{P}_2(z)$) représente la propagation du champ entre 0 et z (entre z et L).

De même, dans le cas où une onde incidente vient du substrat comme sur la figure 2.7(b), on peut écrire :

$$\begin{pmatrix} 0 \\ E_0^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_S^+ \\ E_S^- \end{pmatrix}$$

d'où :

$$r' = \frac{E_S^+}{E_S^-} = -\frac{M_{12}}{M_{11}} \quad \text{et} \quad t' = \frac{E_0^-}{E_S^+} = \frac{\det(\mathbf{M})}{M_{11}} \quad (2.82)$$

On a pour R' , T' et A' des expressions similaires à (2.78), (2.79), (2.80) et (2.81) en intervenant n_0 avec n_S et θ_0 avec θ_S .

Les relations (2.77) et (2.82) permettent de récrire la matrice \mathbf{M} sous la forme :

$$\mathbf{M} = \frac{1}{t} \begin{pmatrix} 1 & -r' \\ r & tt' - rr' \end{pmatrix} \quad (2.83)$$

2.3 Etude d'une microcavité plane

Après avoir introduit les outils de base de la modélisation de l'interaction lumière - matière en présence d'un confinement dans les parties 2.1 et 2.2, nous appliquons maintenant ces outils à l'étude d'une microcavité plane. Nous utilisons d'abord le formalisme des matrices de diffusion dans la partie 2.3.1 pour calculer le champ à l'intérieur de la cavité, ce qui nous permet d'exprimer le taux d'émission spontanée dans la partie 2.3.2. Dans la partie 2.3.3, nous présentons une autre méthode de calcul du taux d'émission spontanée : la méthode dite du "comptage de modes". La partie 2.3.4 traite du calcul des diagrammes de rayonnement des microcavités. Enfin, le problème des pertes est abordé dans la partie 2.3.5.

2.3.1 Calcul du champ par le formalisme des matrices de diffusion

Considérons la cavité représentée schématiquement sur la figure 2.8. Elle est constituée d'un matériau d'indice de réfraction n_c et d'épaisseur L , contenant les dipôles émetteurs à la position z et prise en sandwich entre deux empilements (deux miroirs) représentés respectivement par les matrices de diffusion \mathbf{M}_1 et \mathbf{M}_2 . Cette cavité est entourée de deux matériaux dont l'épaisseur est considérée comme infinie et d'indices n_0 et n_S . La matrice caractérisant

cette cavité est donnée par :

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{FP} &= \underbrace{\mathbf{M}_1 \mathbf{P}_1(z)}_{\mathbf{C}(z)} \underbrace{\mathbf{P}_2(z) \mathbf{M}_2}_{\mathbf{D}(z)} \\ &= \mathbf{C}(z) \mathbf{D}(z) \end{aligned} \quad (2.84)$$

Les matrices \mathbf{M}_1 et \mathbf{M}_2 sont données par l'expression (2.83), $\mathbf{P}_1(z)$ et $\mathbf{P}_2(z) = \mathbf{P}_1(L-z)$ par (2.72). Il vient :

$$\mathbf{C}(z) = \frac{1}{t_1} \begin{pmatrix} e^{-ik_z z} & -r'_1 e^{ik_z z} \\ r_1 e^{-ik_z z} & (t_1 t'_1 - r_1 r'_1) e^{ik_z z} \end{pmatrix}, \quad (2.85)$$

$$\mathbf{D}(z) = \frac{1}{t_2} \begin{pmatrix} e^{-ik_z(L-z)} & -r'_2 e^{-ik_z(L-z)} \\ r_2 e^{ik_z(L-z)} & (t_2 t'_2 - r_2 r'_2) e^{ik_z(L-z)} \end{pmatrix}, \quad (2.86)$$

$$\mathbf{M}_{FP} = \frac{e^{-ik_z L}}{t_1 t_2} \begin{pmatrix} 1 - r'_1 r_2 e^{2ik_z L} & -r'_2 - r'_1 (t_2 t'_2 - r_2 r'_2) e^{2ik_z L} \\ r_1 + (t_1 t'_1 - r_1 r'_1) r_2 e^{2ik_z L} & -r_1 r'_2 + (t_1 t'_1 - r_1 r'_1) (t_2 t'_2 - r_2 r'_2) e^{2ik_z L} \end{pmatrix} \quad (2.87)$$

où $k_z = n_c \frac{\omega}{c} \cos \theta_c$. On rappelle que r_1 , t_1 , r_2 et t_2 sont les coefficients de réflexion et de transmission pour une onde monochromatique de pulsation ω **se propageant dans le sens des z croissants**, tandis que r'_1 , t'_1 , r'_2 et t'_2 sont les coefficients de réflexion et de transmission pour une onde **se propageant dans le sens des z décroissants**.

La comparaison de (2.87) et (2.83) nous donne les coefficients de transmission et de réflexion de l'ensemble de la structure :

$$t_{FP} = \frac{t_1 t_2 e^{ik_z L}}{1 - r'_1 r_2 e^{2ik_z L}} \quad (2.88)$$

$$r_{FP} = \frac{r_1 + (t_1 t'_1 - r_1 r'_1) r_2 e^{2ik_z L}}{1 - r'_1 r_2 e^{2ik_z L}} \quad (2.89)$$

$$t'_{FP} = \frac{t'_1 t'_2 e^{ik_z L}}{1 - r'_1 r_2 e^{2ik_z L}} \quad (2.90)$$

$$r'_{FP} = \frac{r'_2 + (t_2 t'_2 - r_2 r'_2) r'_1 e^{2ik_z L}}{1 - r'_1 r_2 e^{2ik_z L}} \quad (2.91)$$

Un mode résonnant peut se maintenir dans la cavité alors que les sources qui l'ont créé ont disparu. On a alors les relations :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} E^+(z) \\ E^-(z) \end{pmatrix} &= \mathbf{D}(z) \begin{pmatrix} E^+(L) \\ 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 \\ E^-(0) \end{pmatrix} &= \mathbf{C}(z) \begin{pmatrix} E^+(z) \\ E^-(z) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Regardons comment évolue $E^+(z)$ lors d'un aller-retour dans la cavité. Dans un premier temps (figure 2.9(a)) :

$$E^+(z) \rightarrow E^-(z) = \frac{D_{21}(z)}{D_{11}(z)} E^+(z),$$

puis (figure 2.9(b)) :

$$E^-(z) \rightarrow E^+(z) = -\frac{C_{12}(z)}{C_{11}(z)} E^-(z),$$

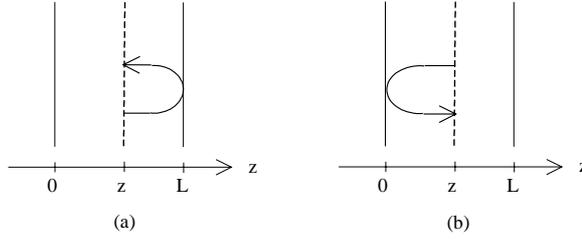


Figure 2.9 —

Illustration de l'évolution du champ au cours d'un aller-retour dans la cavité

soit, pour un aller-retour complet :

$$E^+(z) \rightarrow -\frac{C_{12}(z) D_{21}(z)}{C_{11}(z) D_{11}(z)} E^+(z).$$

Pour que les interférences entre les champs existant dans la cavité soient constructives, ceux-ci doivent donc vérifier la *condition de résonance* :

$$\arg \left[-\frac{C_{12}(z) D_{21}(z)}{C_{11}(z) D_{11}(z)} \right] = 2m\pi \quad (2.92)$$

où m est un entier. D'après (2.85) et (2.86), (2.92) devient :

$$k_z L = m\pi + \frac{\phi_1 + \phi_2}{2} \quad (2.93)$$

où ϕ_1 et ϕ_2 sont les déphasages subis par le champ lors des réflexions sur les miroirs : $\phi_1 = \arg(r'_1)$ et $\phi_2 = \arg(r_2)$.

Dans le cas où une onde d'amplitude E_0 est incidente depuis le milieu d'indice n_0 , le champ à la position z est donné par la relation (2.64) :

$$\mathbf{E}_a(\mathbf{r}) = E_0 e^{ik_x x} e^{ik_y y} \sum_{s=1}^2 F_{as}(z) \mathbf{e}_s$$

où les vecteurs de polarisation \mathbf{e}_s sont donnés par (2.68) et où $F_{as}(z)$ est défini par (2.67) et (2.69). Le vecteur champ est quant à lui donné par la relation :

$$\begin{pmatrix} 1 \\ r_{FP} \end{pmatrix} = \mathbf{C}(z) \begin{pmatrix} E_a^+(z) \\ E_a^-(z) \end{pmatrix}$$

d'où :

$$\mathbf{V}_a(z) = \begin{pmatrix} E_a^+(z) \\ E_a^-(z) \end{pmatrix} = \frac{t_1}{1 - r'_1 r_2 e^{2ik_z L}} \begin{pmatrix} e^{ik_z z} \\ r_2 e^{ik_z(2L-z)} \end{pmatrix}. \quad (2.94)$$

Notons que dans ce qui précède, l'indice s qui représente la polarisation a été omis afin de ne pas trop alourdir les notations.

De même, un champ incident depuis le milieu d'indice n_S crée en z le champ $\mathbf{V}_b(z)$ donné par :

$$\begin{pmatrix} E_b^+(z) \\ E_b^-(z) \end{pmatrix} = \mathbf{D}(z) E_S \begin{pmatrix} r'_{FP} \\ 1 \end{pmatrix}$$

d'où :

$$\mathbf{V}_b(z) = \begin{pmatrix} E_b^+(z) \\ E_b^-(z) \end{pmatrix} = \frac{t'_2}{1 - r'_1 r'_2 e^{2ik_z L}} \begin{pmatrix} r'_1 e^{ik_z(L+z)} \\ e^{ik_z(L-z)} \end{pmatrix}. \quad (2.95)$$

Ces deux champs étant incohérents, ils s'additionnent non pas vectoriellement mais en intensité. Notons que les expressions (2.94) et (2.95) permettent de retrouver aisément la condition de résonance (2.93).

2.3.2 Taux d'émission spontanée

Nous avons calculé les modes de la cavité (équations (2.94) et (2.95)) et nous connaissons la relation liant les amplitudes des champs incidents (équations (2.59) et (2.60)). Nous connaissons également la relation liant les champs macroscopiques donnés par (2.94) et (2.95) et les champs microscopiques, c'est-à-dire ceux qui sont vus localement par un dipôle placé dans la cavité en $z = z_{dip}$ (équation (2.43)). Il ne nous reste plus qu'à déterminer la densité de mode $\rho(\omega_0)$ pour calculer le taux d'émission spontanée (2.61) de ce dipôle. Notons que dans tous les calculs qui vont suivre, le dipôle sera considéré comme ponctuel.

La densité de modes $\rho(k)$ dénombre les états disponibles des modes dans l'espace des k ; elle se définit donc comme le volume (ou la surface) occupé par les modes dans l'espace réciproque divisé par le volume (ou la surface) élémentaire d'un mode. On calcule $\rho(k)$ en comptant le nombre d'états du champ contenus dans une calotte sphérique comprise entre les sphères de rayons k et $k + dk$. Si on suppose que le système {particules + champ} est contenu dans une boîte fictive de côté \mathcal{L} , le volume occupé par un mode dans l'espace réciproque est $(2\pi/\mathcal{L})^3$ d'après (2.4). La densité de modes dans le volume élémentaire $dk d\Omega$ de l'espace réciproque est donc donnée par :

$$\rho(k, \theta, \varphi) dk d\Omega = \left(\frac{\mathcal{L}}{2\pi}\right)^3 k^2 dk d\Omega$$

Sachant que l'amplitude du champ électromagnétique dans un milieu d'indice de réfraction $n_c = \sqrt{\varepsilon_r}$ est donnée par (2.43), sachant de plus que les champs incidents des deux côtés de la cavité vérifient les relations (2.59) et (2.60), on en déduit le taux d'émission spontanée :

$$\Gamma(k) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |d|^2 \left(\frac{\mathcal{L}}{2\pi}\right)^3 \left(\frac{1}{n_c} \frac{3n_c^2}{2n_c^2 + 1}\right)^2 \times \sum_{s=1}^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta \left(|F_{as}(z_{dip})|^2 + \alpha_s |F_{bs}(z_{dip})|^2 \right) |\mathbf{u}_d \cdot \mathbf{e}_s|^2 k^2 \quad (2.96)$$

avec $k = n_c \omega_0 / c$. La relation entre F_a et \mathbf{V}_a d'une part et F_b et \mathbf{V}_b d'autre part est donnée par (2.67) et (2.69). Notons que la dépendance de Γ avec \mathcal{L} n'est qu'apparente : en effet l'amplitude des champs incidents est proportionnelle à $\sqrt{1/\mathcal{L}^3}$ (voir (2.9) et (2.43)).

Posons :

$$g(k) = \frac{1}{V} \left(\frac{1}{n_c} \frac{3n_c^2}{2n_c^2 + 1}\right)^2 \sum_{s=1}^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta \left(|F_{as}(z_{dip})|^2 + \alpha_s |F_{bs}(z_{dip})|^2 \right) |\mathbf{u}_d \cdot \mathbf{e}_s|^2 \rho(k) \quad (2.97)$$

où V est le volume de quantification arbitraire. La grandeur g ainsi définie est assimilable à une densité de modes par unité de volume dans l'espace réciproque. Calculer g revient à évaluer Γ . Nous allons voir que cette méthode, dite du comptage de modes, permet de s'affranchir du calcul d'intégrales, au moins dans le cas simple de la cavité idéale.

2.3.3 Comptage de modes

Après avoir présenté rapidement le calcul de g dans un milieu homogène, nous appliquons dans cette partie la technique du comptage de modes au cas d'un dipôle dans une cavité parfaite. Nous montrons ensuite ce qui se produit dans le cas de la cavité réelle à miroirs métalliques.

Dipôle dans un milieu homogène

Supposons un dipôle $\mathbf{d} = d\mathbf{u}_d$ orienté selon l'axe z , comme sur la figure 2.2 page 32. En l'absence de structure de confinement autour de ce dipôle, le terme $|F_{as}(z_{dip})|^2 + \alpha_s |F_{bs}(z_{dip})|^2$ se réduit à $|\exp(i\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{r}_{dip})|^2 + |\exp(i\mathbf{k}_b \cdot \mathbf{r}_{dip})|^2 = 2$ et $\sum_{s=1}^2 |\mathbf{u}_d \cdot \mathbf{e}_s|^2 = \sin^2 \theta$. On trouve l'expression de la densité volumique de modes d'un dipôle dans un milieu homogène :

$$g_0(k)dk = \left(\frac{1}{n_c} \frac{3n_c^2}{2n_c^2 + 1} \right)^2 \frac{k^2 dk}{3\pi^2} \quad (2.98)$$

Cavité idéale

Elle est formée par deux miroirs parfaits dont les coefficients de réflexion sont donnés par : $r_1' = r_2 = -1$. Posons

$$k_c = \pi/L$$

la condition de résonance (2.93) devient alors :

$$k_{m,z} = k \cos \theta_m = mk_c \quad (2.99)$$

Les valeurs de θ vérifiant la condition (2.99) sont illustrées sur la figure 2.10. Dans l'espace réciproque, les modes de la cavité sont donc portés par les plans Q_m d'équations $k_z = mk_c$ (avec $m > 0 \Leftrightarrow \mathbf{F} = \mathbf{F}_a$ et $m < 0 \Leftrightarrow \mathbf{F} = \mathbf{F}_b$). L'intersection entre les plans Q_m tels que : $|m| < k/k_c$ et la calotte sphérique déterminée par les sphères de rayons k et $k + dk$ donne les anneaux A_m . Ces anneaux sont délimités par les cercles de rayons k_m et $k_m + dk_m$.

Donnons-nous un volume de quantification $V = \mathcal{L}^2 L$ où \mathcal{L} est arbitraire. La surface élémentaire occupée par un mode dans l'un des anneaux A_m est $(2\pi/\mathcal{L})^2$. La surface de l'anneau A_m est donnée par :

$$S_m = \int_0^{2\pi} d\varphi k_m dk_m$$

avec :

$$k_m = k \sin \theta_m \text{ et } dk_m = \frac{dk}{\sin \theta_m}.$$

Par ailleurs, en présence d'une cavité idéale, le champ se réduit à un peigne de Dirac, ce qui permet d'écrire :

$$g(k)dk = \frac{1}{V} \left(\frac{1}{n_c} \frac{3n_c^2}{2n_c^2 + 1} \right)^2 \left(\frac{\mathcal{L}}{2\pi} \right)^2 \sum_{s=1}^2 \sum_{\substack{m \\ |m| < \frac{k}{k_c}}} \int_0^{2\pi} d\varphi k dk |\mathbf{u}_d \cdot \mathbf{e}_s|^2 \quad (2.100)$$

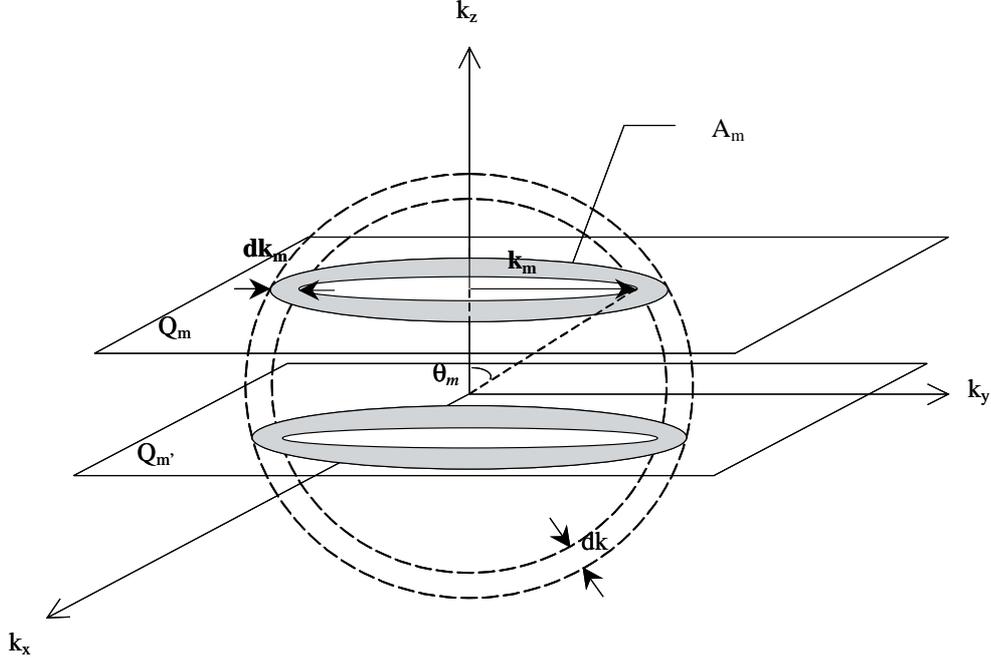


Figure 2.10 —

Représentation des modes dans l'espace réciproque pour un dipôle dans une cavité parfaite

A titre d'exemples, on peut s'intéresser aux cas particuliers d'un dipôle perpendiculaire ou parallèle aux miroirs et se trouvant au milieu de la cavité. Si le dipôle est orienté selon l'axe z , on a (voir (2.68)) :

$$\sum_{s=1}^2 |\mathbf{u}_d \cdot \mathbf{e}_s|^2 = \sin^2 \theta_m = 1 - \left(\frac{mk_c}{k} \right)^2 \quad (2.101)$$

De plus, les relations (2.94) et (2.95) permettent de montrer sans difficulté que $\mathbf{u}_z \cdot \mathbf{F}_{a,b} (z = \frac{L}{2}) = 0$ si m est impair. Dans le calcul du rapport g/g_0 , la somme se limite donc aux valeurs paires de m . Il vient :

$$\gamma_{\perp} \left(z = \frac{L}{2} \right) = \frac{g_{\perp}}{g_0} = \frac{\Gamma_{\perp}}{\Gamma_{\text{hom}}} = \frac{3 k_c}{2 k} \sum_{\substack{m \text{ pair} \\ |m| < \frac{k}{k_c}}} \left[1 - \left(\frac{mk_c}{k} \right)^2 \right] \quad (2.102)$$

Dans le cas d'un dipôle orienté selon une direction parallèle aux miroirs, on a :

$$\sum_{s=1}^2 |\mathbf{u}_d \cdot \mathbf{e}_s|^2 = \cos^2 \theta_m \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi = \left(\frac{mk_c}{k} \right)^2 \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi \quad (2.103)$$

De plus, $\mathbf{u}_x \cdot \mathbf{F}_{a,b} (z = \frac{L}{2}) = 0$ si m est pair. Il vient :

$$\gamma_{//} \left(z = \frac{L}{2} \right) = \frac{3 k_c}{4 k} \sum_{\substack{m \text{ impair} \\ |m| < \frac{k}{k_c}}} \left[1 + \left(\frac{mk_c}{k} \right)^2 \right] \quad (2.104)$$

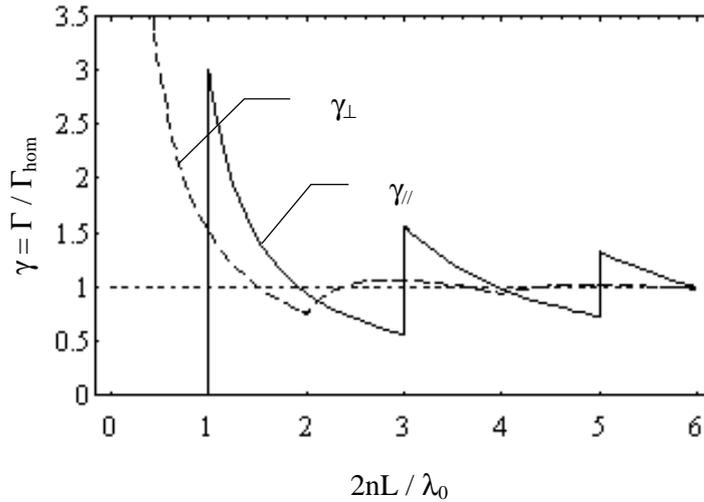


Figure 2.11 —

Taux d'émission spontanée d'un dipôle placé au milieu d'une cavité idéale de longueur L . Trait plein : dipôle parallèle aux miroirs, pointillés : dipôle perpendiculaire aux miroirs. λ_0 est la longueur d'onde d'émission du dipôle dans le vide, n est l'indice de réfraction du matériau contenu dans la cavité.

Les résultats sont présentés sur la figure 2.11. Plusieurs enseignements peuvent être tirés de cette figure. On constate tout d'abord que la longueur de la cavité doit rester faible pour que la densité de modes, et par là - même le taux d'émission spontanée, soit modifiés de façon substantielle. C'est pourquoi nous travaillons avec des microcavités, c'est-à-dire des cavités dont la longueur L est comparable à la longueur d'onde λ de la lumière émise. On remarque aussi que la cavité n'agit pas de la même façon selon la polarisation du dipôle, et que son effet est plus important quand le dipôle est polarisé parallèlement aux miroirs. Dans ce dernier cas, l'émission spontanée peut être totalement inhibée quand la cavité est de longueur inférieure à $\lambda/2 = \lambda_0/2n$. Cependant, même dans le cas le plus favorable, l'amplification de l'émission spontanée est au mieux d'un facteur 3.

De plus, nous avons raisonné jusqu'ici sur une longueur d'onde fixe, or les matériaux organiques ont un spectre d'émission relativement large. Comme nous l'avons vu dans la partie 2.1.7 (équation (2.62)), il faut intégrer le produit du taux d'émission pour une longueur d'onde donnée et du spectre du dipôle pour connaître le taux d'émission spontanée total. L'intégration du taux d'émission spontanée sur l'intervalle $[k_1; k_2]$ est illustrée sur la figure 2.12. Le taux d'émission total s'obtient en sommant les aires grisées sur la figure. Celles-ci sont comptées positivement quand elles sont au-dessus de la droite $\gamma = 1$, négativement dans le cas contraire. On remarque qu'en première approximation ces aires s'équilibrent même quand les miroirs sont parfaits et que l'émission spontanée totale de la microcavité est peu modifiée par rapport à celle du vide.

Cavité réelle à miroirs métalliques

Un métal réel est caractérisé par un indice de réfraction complexe $n = \eta + i\kappa$ avec $\kappa \gg \eta$ dans le cas d'un "bon" métal. L'indice de réfraction du métal possédant une partie imaginaire finie, les coefficients de réflexion pour les polarisations TE et TM deviennent dépendants de l'angle d'observation, comme illustré sur la figure 2.13. En particulier, du fait du déphasage à la réflexion qui, comme le montre la figure de droite, est différent de π , ces miroirs sont

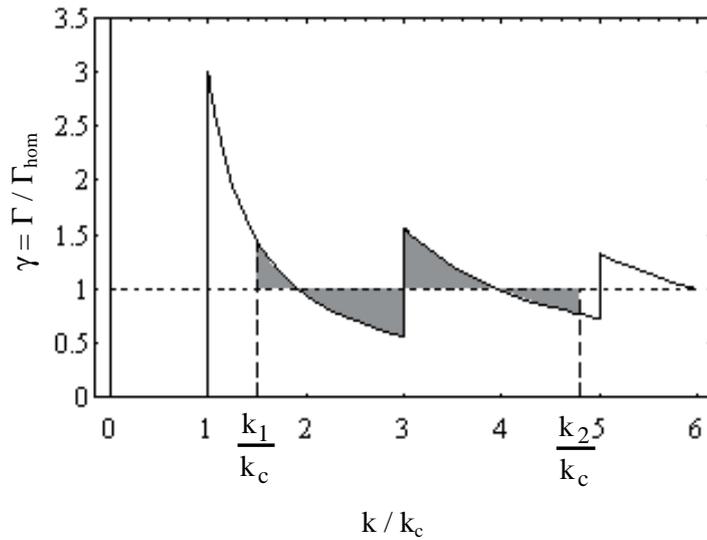


Figure 2.12 —
Représentation graphique du calcul du taux d'émission spontanée pour un dipôle horizontal de spectre large. Le spectre s'étend de k_1 à k_2 .

caractérisés par une *profondeur de pénétration* L_{pen} non nulle donnée par :

$$L_{pen}(\theta) = \frac{\lambda |\pi - \Phi|}{4\pi \cos \theta} \quad (2.105)$$

où λ est la longueur d'onde à l'intérieur de la cavité (matériau d'indice n) et où Φ est le déphasage induit par la réflexion sur le miroir. Ceci est particulièrement important pour les cavités, dans la mesure où la longueur effective de la cavité est modifiée.

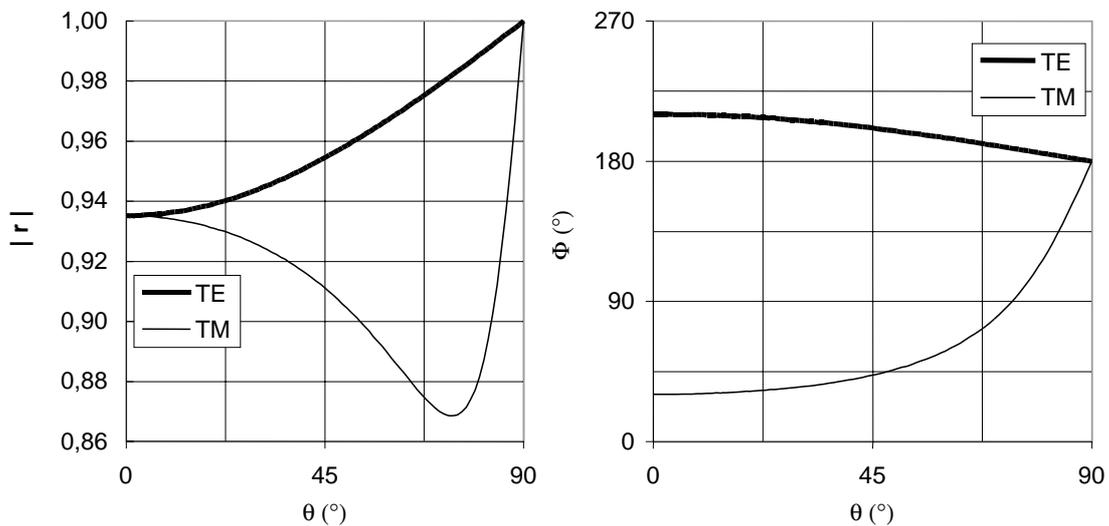


Figure 2.13 —
Module et phase des facteurs de Fresnel pour une interface Alq_3/Al . L'angle θ est mesuré dans l' Alq_3 . Les indices de réfraction sont $n_{\text{Alq}_3} = 1,74$ et $n_{\text{Al}} = 0,84 + 6,32i$.

Les coefficients de réflexion des miroirs n'étant plus égaux à -1 , les modes du champ ne sont plus donnés par un peigne de Dirac, mais acquièrent un profil lorentzien. Cela se traduit dans l'espace réciproque par un élargissement des anneaux, comme illustré sur la figure 2.14.

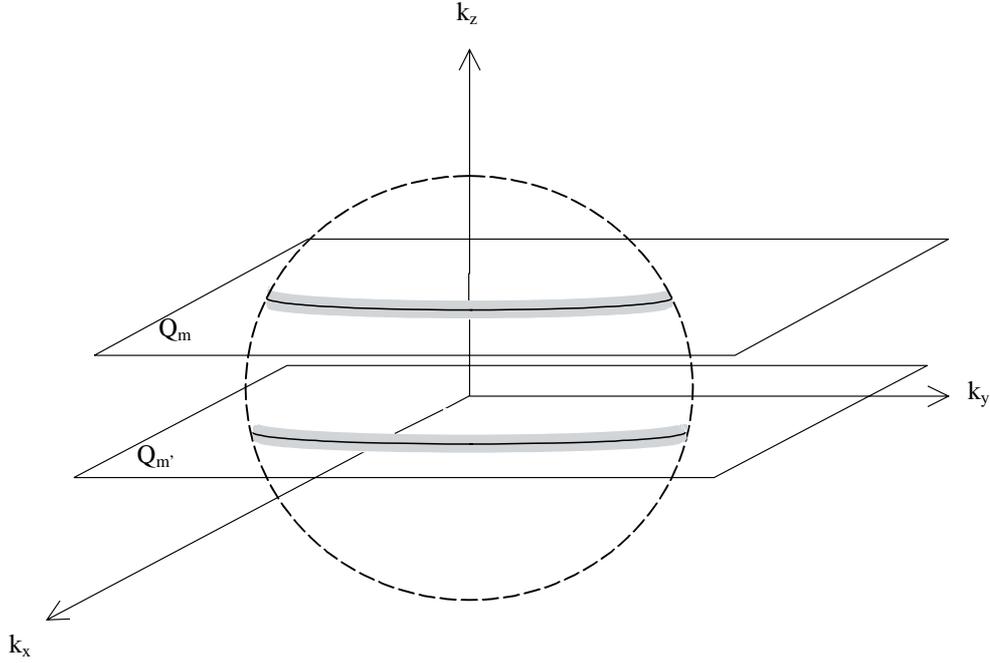


Figure 2.14 —

En présence de miroirs imparfaitement réfléchissants, les plans Q_m de l'espace réciproque s'élargissent selon un profil lorentzien.

Contrairement au cas de la cavité idéale, on ne peut plus ici faire l'économie d'un calcul d'intégrales pour déterminer g . Le rapport entre le taux d'émission spontanée en cavité et le taux dans un milieu homogène est :

$$\gamma = \frac{\Gamma}{\Gamma_{hom}} = \frac{3}{8\pi} \sum_{s=1}^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta \left(|F_{as}(z_{dip})|^2 + \alpha_s |F_{bs}(z_{dip})|^2 \right) |\mathbf{u}_d \cdot \mathbf{e}_s|^2 \quad (2.106)$$

Le calcul peut être fait analytiquement *si on suppose que les coefficients de réflexion et de transmission des miroirs sont indépendants de l'angle θ* . Les relations (2.94), (2.95), (2.101) et (2.103) permettent de montrer que :

$$\gamma_{\perp} = \frac{3}{4} \int_0^{\pi/2} d\theta \sin^3 \theta A(\theta) S_{\perp}(\theta) \quad (2.107)$$

$$\gamma_{//} = \frac{3}{8} \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta (\cos^2 \theta + 1) A(\theta) S_{//}(\theta) \quad (2.108)$$

avec :

$$\begin{aligned} S_{\perp}(\theta) &= |t_1|^2 \left(1 + |r_2|^2 + 2|r_2| \cos [2k(L - z_{dip} + L_{p2}) \cos \theta] \right) \\ &+ \alpha |t_2'|^2 \left(1 + |r_1'|^2 + 2|r_1'| \cos [2k(z_{dip} + L_{p1}) \cos \theta] \right) \\ S_{//}(\theta) &= |t_1|^2 \left(1 + |r_2|^2 - 2|r_2| \cos [2k(L - z_{dip} + L_{p2}) \cos \theta] \right) \\ &+ \alpha |t_2'|^2 \left(1 + |r_1'|^2 - 2|r_1'| \cos [2k(z_{dip} + L_{p1}) \cos \theta] \right) \end{aligned}$$

et :

$$A(\theta) = \frac{1}{(1 - |r_1' r_2|)^2 + 4|r_1' r_2| \sin^2(kL_{tot} \cos \theta)} \quad (2.109)$$

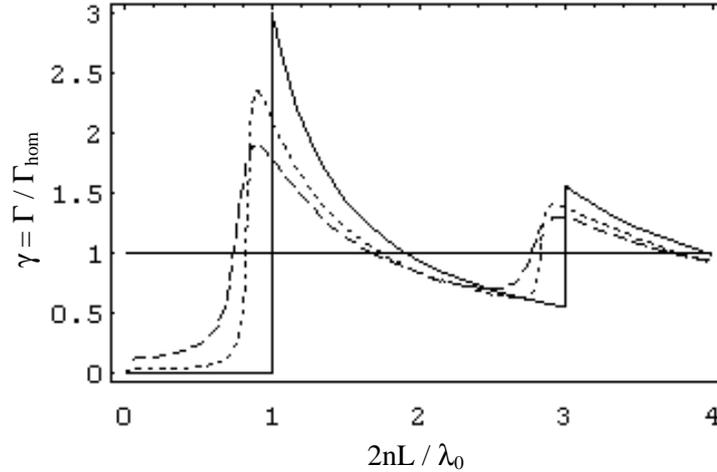


Figure 2.15 —

Rapport $\Gamma/\Gamma_{\text{hom}}$ pour des cavités Al/Alq₃/Al. Les deux miroirs sont identiques. Les dipôles, orientés parallèlement aux miroirs, se trouvent au milieu de la cavité. Les couches d'aluminium ont une épaisseur de 10 nm (tirets) ou de 100 nm (points). La courbe en traits pleins correspond à une cavité idéale. Les indices de réfraction utilisés sont les mêmes que pour la figure 2.13.

avec $L_{\text{tot}} = L + L_{p1} + L_{p2}$ où L_{p1} et L_{p2} sont les profondeurs de pénétration dans les miroirs.

Si la cavité est symétrique (c'est-à-dire si les miroirs et les matériaux entourant la cavité sont identiques) et si le dipôle se trouve au milieu de la cavité, les relations (2.107) et (2.108) se simplifient en :

$$\gamma_{\perp} = \frac{3}{4} \int_0^{\pi} d\theta \sin^3 \theta \frac{|t|^2}{1 + |r|^2 - 2|r| \cos(kL_{\text{tot}} \cos \theta)} \quad (2.110)$$

$$\gamma_{//} = \frac{3}{8} \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta (\cos^2 \theta + 1) \frac{|t|^2}{1 + |r|^2 + 2|r| \cos(kL_{\text{tot}} \cos \theta)} \quad (2.111)$$

avec $|r| = |r'_1| = |r_2|$.

La figure 2.15 présente le résultat du calcul de $\gamma_{//}$ pour une cavité symétrique contenant une couche de dipôles en son centre. Les indices de réfraction utilisés sont $0,84 + 6,32i$ pour l'aluminium et $1,74$ pour l'Alq₃ [73, 74], d'où des coefficients de réflexion $|r| \approx 0,79$ (respectivement $|r| \approx 0,94$) quand l'épaisseur des couches d'aluminium est de 10 nm (resp. 100 nm). On a posé $|t|^2 = 1 - |r|^2$. On constate qu'en présence de miroirs imparfaits, γ est lissé, c'est-à-dire que l'efficacité de la cavité est réduite par rapport à celle de la cavité idéale. D'autre part, la position des résonances est décalée à cause de la pénétration des ondes dans les miroirs.

2.3.4 Diagrammes de rayonnement

Jusqu'ici, nous avons considéré le taux d'émission spontanée total d'un dipôle dans une microcavité. Nous allons maintenant nous intéresser à l'émission dans des directions particulières, repérées par le couple (θ, φ) . Du fait de la symétrie de révolution d'une microcavité planaire, nous effectuerons l'intégration sur φ . La représentation graphique de l'intensité émise en fonction de θ est un diagramme de rayonnement.

Modification de l'émission spontanée par la microcavité

La relation (2.93) prévoit l'existence de maxima d'émission dans les directions θ_m définies par la relation $kL_{tot} \cos \theta_m = m\pi$. Ici, θ_m définit la direction de propagation du champ à l'intérieur de la cavité. En présence de miroirs parfaits, à chaque direction de résonance θ_m correspond un cône d'émission. Quand les miroirs sont imparfaits, les cônes deviennent des lobes de révolution orientés selon θ_m et dont l'angle d'ouverture à mi-hauteur $\Delta\theta_m$ est donné par :

$$\sin^2 [kL_{tot} \cos (\theta_m + \Delta\theta_m)] = \frac{(1 - |r'_1 r'_2|)^2}{4|r'_1 r'_2|} \quad (2.112)$$

Si $\Delta\theta_m \ll \theta_m$, on obtient la relation approchée :

$$\Delta\theta_m \approx \frac{1}{k_{//} L_{tot}} \frac{1 - |r'_1 r'_2|}{2\sqrt{|r'_1 r'_2|}} \quad (2.113)$$

Par ailleurs, si $\theta_m \approx 0$, on a :

$$\cos (\Delta\theta_m) \approx \frac{1}{m} \left[1 - \frac{1}{\pi} \arcsin \left(\frac{1 - |r'_1 r'_2|}{2\sqrt{|r'_1 r'_2|}} \right) \right] \quad (2.114)$$

Reprenons l'exemple d'une structure symétrique Al/Alq₃/Al et utilisons les mêmes indices que pour la figure 2.15. L'épaisseur L de la couche d'Alq₃ est $\lambda/2 - 2L_p$, λ étant la longueur d'onde dans Alq₃ ; la longueur effective de la cavité est donc $\lambda/2$. On suppose qu'une couche de dipôles orientés de manière isotrope se trouve au milieu de la microcavité. La figure 2.16 représente les diagrammes de rayonnement lorsque l'épaisseur des miroirs est de 10 nm ou 100 nm. Notons que l'angle qui apparaît sur cette figure est l'angle à l'intérieur de la cavité. On constate que l'ouverture du lobe principal est plus faible pour la cavité possédant les miroirs les plus réfléchissants, conformément à l'équation (2.114) qui prévoit $\Delta\theta \approx 12^\circ$ et $\Delta\theta \approx 22^\circ$ pour les deux cavités considérées.

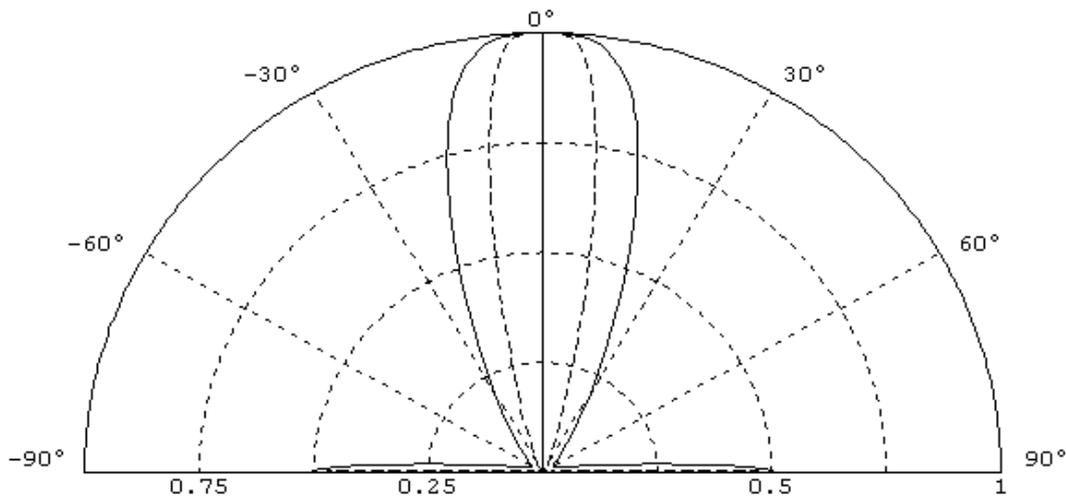


Figure 2.16 —

Diagramme de rayonnement interne d'une microcavité Al/Alq₃/Al de longueur $\lambda/2$. L'épaisseur des miroirs d'aluminium est 10 nm (traits pleins) ou 100 nm (pointillés). Une couche de dipôles orientés de manière isotrope est placée au milieu de la cavité. Les indices de réfraction utilisés sont les mêmes que pour la figure 2.13.

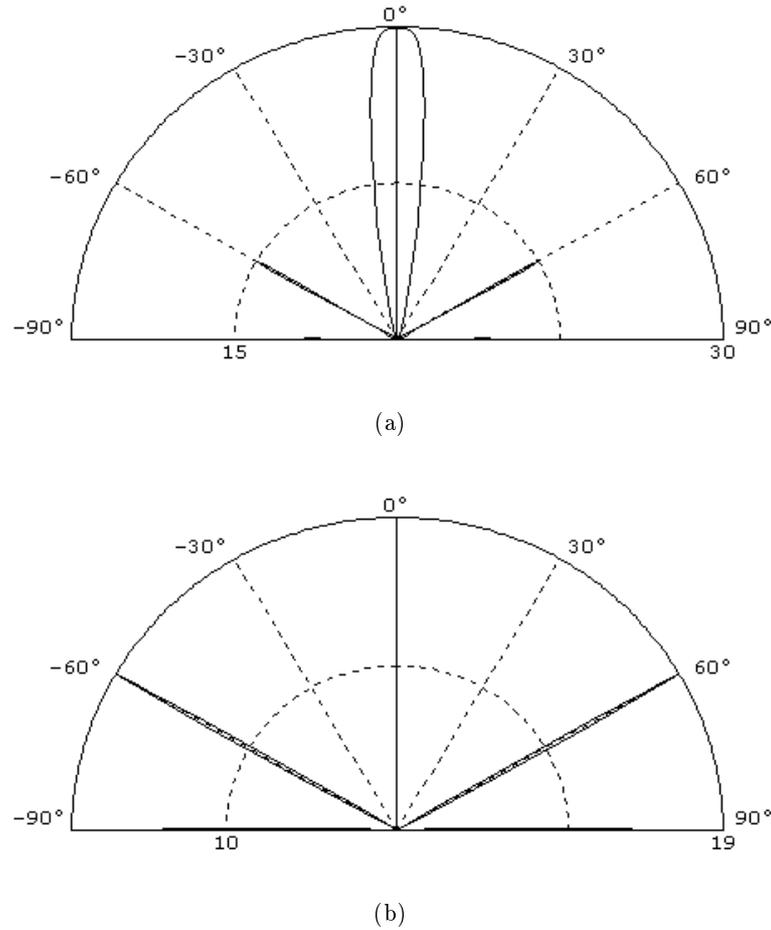


Figure 2.17 —

Microcavité Al/Alq₃/Al de longueur λ contenant une couche de dipôles orientés de manière isotrope placée à la cote z . L'épaisseur des couches d'aluminium est de 100 nm. Les indices de réfraction utilisés sont les mêmes que pour la figure 2.13. (a) : Diagramme de rayonnement interne lorsque $z = L/4$. (b) : Diagramme de rayonnement interne lorsque $z = L/2$.

Sur cette figure, l'intensité rayonnée selon la normale est normalisée à 1. En réalité, lorsque les miroirs ont une épaisseur de 100 nm, le rayonnement émis selon la normale est environ 3,5 fois plus intense que dans le cas où les miroirs n'ont que 10 nm d'épaisseur, et 30 fois plus intense qu'en l'absence de cavité. En effet, la composante du champ perpendiculaire aux miroirs étant nulle au milieu de la cavité, seuls les dipôles orientés parallèlement aux miroirs peuvent contribuer à l'émission, et l'équation (2.111) permet d'établir que :

$$\gamma_{//} \propto \frac{1 + |r|}{1 - |r|}.$$

Influence de la position des dipôles sur le diagramme de rayonnement

La façon dont la microcavité modifie l'émission spontanée dépend fortement de la position occupée par les dipôles dans la cavité. Ce problème est illustré par la figure 2.17, où sont représentés les diagrammes de rayonnement de deux cavités Al/Alq₃/Al de longueur $L_{tot} = \lambda$

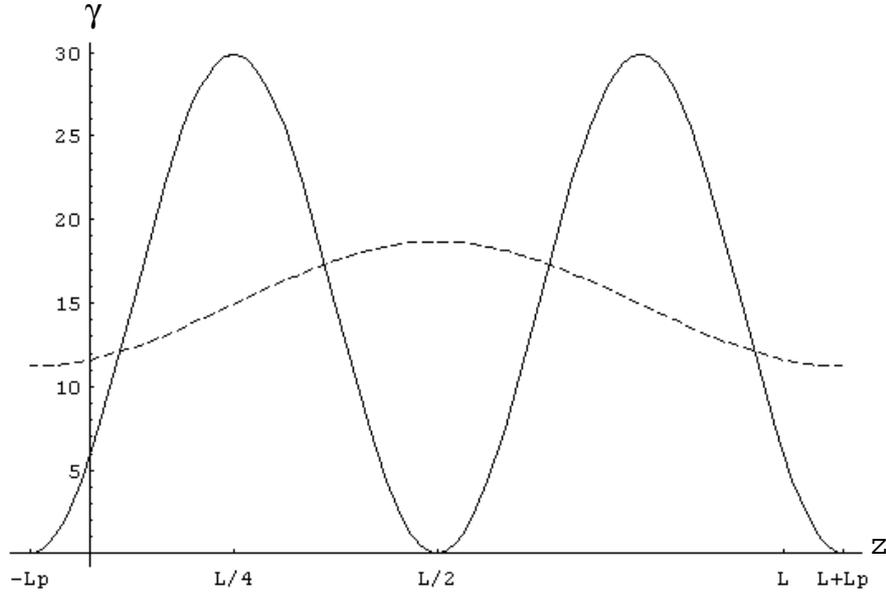


Figure 2.18 —

Relation entre γ et z pour $\theta = 0$ (traits pleins) et $\theta = 60^\circ$ (pointillés). En $z = L/2$, le champ est nul pour $\theta = 0$ mais non nul pour $\theta = 60^\circ$, ce qui explique la différence entre les diagrammes de la figure 2.17.

dont les miroirs mesurent 100 nm d'épaisseur. Sur la figure 2.17(a), les dipôles se trouvent à la position $z = \frac{L}{4}$ tandis que la figure 2.17(b) correspond au cas où les dipôles se trouvent au milieu de la cavité. On constate que dans le premier cas, il y a une émission relativement intense dans la direction $\theta = 0$, et un lobe secondaire dans la direction $\theta = 60^\circ$. En revanche, dans le deuxième cas, l'émission selon la normale est totalement inhibée et les dipôles se couplent uniquement avec le champ résonnant à 60° . Ces résultats s'expliquent par la courbe 2.18 qui représente γ en fonction de la position z des dipôles dans la cavité.

Facteur de couplage

Nous avons vu dans la partie 2.3.3 que l'émission spontanée totale est peu modifiée par une microcavité lorsque le spectre d'émission du matériau utilisé est large. En revanche, les microcavités *modifient radicalement le diagramme angulaire d'émission*, en amplifiant l'émission spontanée dans les conditions de résonance et en la supprimant hors résonance. Le rapport entre l'intensité émise dans un lobe orienté selon θ_m et l'intensité totale, appelé *facteur de couplage*, est défini par :

$$\beta_m = \frac{\gamma_{\text{lobe}}}{\gamma_{\text{total}}} = \frac{1}{\gamma_{\text{total}}} \int_{\theta_m - \Delta\theta_m}^{\theta_m + \Delta\theta_m} d\gamma \quad (2.115)$$

où $d\gamma$ est défini par (2.107), (2.108) et par l'orientation des dipôles dans la cavité.

2.3.5 Pertes

Afin de déterminer le rendement d'une structure, il faut savoir quelle proportion de la lumière émise en est effectivement extraite. Les pertes d'une microcavité ont essentiellement deux origines :

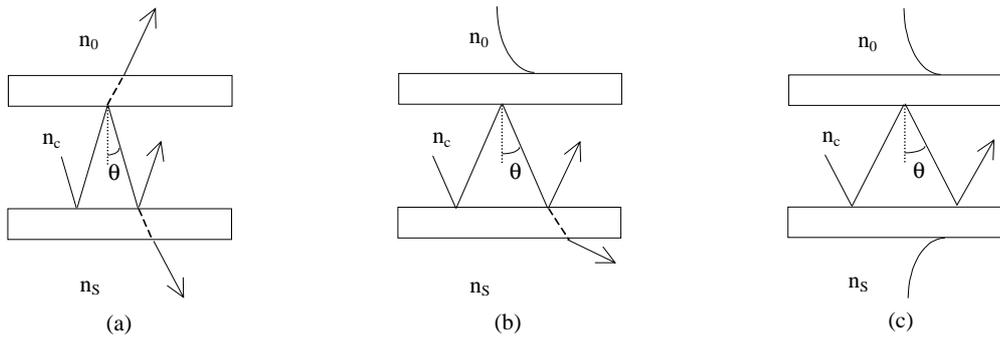


Figure 2.19 —

Représentation schématique des différents modes de fonctionnement d'une cavité. On suppose que $n_c > n_s > n_0$. (a) : $\theta < \theta_{c0}$; les modes sont rayonnés dans le milieu ambiant et dans le substrat. (b) : $\theta_{c0} < \theta < \theta_{cS}$; les modes sont évanescents dans le milieu ambiant et rayonnés dans le substrat. (c) : $\theta > \theta_{cS}$; les modes sont évanescents dans le milieu ambiant et le substrat.

- l'absorption par les matériaux constituant la structure,
- les effets de guidage de la lumière.

Pour certaines configurations de microcavités, ces pertes peuvent représenter l'essentiel de la lumière émise [75].

Un matériau absorbant est caractérisé par un indice de réfraction complexe. Par ailleurs, si n_0 , n_c et n_s sont les indices de réfraction du milieu ambiant, du matériau contenu dans la cavité et du substrat respectivement (voir figure 2.19), et si $n_0 < n_c < n_s$, alors la lumière peut être guidée dans la cavité.

D'après la loi de Snell-Descartes, qui donne :

$$n_i \sin \theta_i = n_j \sin \theta_j$$

où les indices i et j caractérisent deux matériaux différents, il y a deux angles critiques pour cette structure :

$$\theta_{c0} = \arcsin\left(\frac{n_0}{n_c}\right) \text{ et } \theta_{cS} = \arcsin\left(\frac{n_s}{n_c}\right)$$

et

$$\theta > \theta_{c0} \Rightarrow \theta_0 \text{ complexe}$$

$$\theta > \theta_{cS} \Rightarrow \theta_S \text{ complexe}$$

Selon la valeur de θ , on pourra avoir de la lumière rayonnée des deux côtés de la cavité (cas illustré sur la figure 2.19(a)), d'un seul côté de la cavité (voir figure 2.19(b)), ou des modes guidés à l'intérieur de la cavité (voir figure 2.19(c)).

Si n_i et/ou θ_i sont complexes, alors k_{iz} est complexe également (voir (2.66)). Les deux phénomènes (absorption et guidage) sont donc traités sans difficulté grâce au formalisme des matrices de diffusion, qui permet d'utiliser des k_{iz} complexes.

2.4 Limites du modèle

Le modèle présenté dans ce chapitre a été obtenu moyennant certaines approximations qui limitent sa validité. Une approximation importante a été faite dans la partie 2.1.6 où nous

avons supposé que le champ électromagnétique quantique peut être approché par un champ classique. Du fait de cette simplification excessive, le modèle obtenu *ne peut être utilisé pour calculer le taux d'émission spontanée exact* d'une structure donnée. En revanche, il donne de bons résultats lorsqu'on compare le taux d'émission de deux structures différentes, par exemple celui d'un dipôle en cavité avec celui du même dipôle dans un milieu homogène.

Une autre limitation est imposée par le formalisme matriciel présenté dans la partie 2.2. En effet, le calcul du champ par *ce formalisme suppose que les interfaces entre des matériaux différents sont infiniment fines*. Cela n'est évidemment pas le cas dans une structure réelle.

Enfin, tous les calculs ont supposé que les dipôles et le champ restent en cohérence pendant une durée infinie. Cette approximation n'est valable que si le temps de cohérence T_2 d'un émetteur est supérieur à la durée de l'interaction entre cet émetteur et le champ. Le temps T_2 séparant deux événements déphasants (typiquement deux collisions) est de l'ordre de quelques fs. Par ailleurs, la durée de vie d'un photon dans la cavité est donnée par $\tau_c = \frac{n_c L_c \mathcal{F}}{\pi c}$ où c est la vitesse de la lumière, L_c la longueur de la cavité, n_c est l'indice de réfraction du matériau contenu dans la cavité, et \mathcal{F} la finesse de celle-ci définie par $\mathcal{F} = \frac{\pi \sqrt{|r_1 r_2|}}{1 - |r_1 r_2|}$ où r_1 et r_2 sont les coefficients de réflexion en amplitude des miroirs. Une cavité à miroirs métalliques a une finesse modeste (environ 30); le choix de $n_c L_c \approx \lambda/2$ avec $\lambda = 520$ nm (maximum du spectre de fluorescence de l'Alq₃) donne $\tau_c \approx 8$ fs. On a donc $\tau_c \approx T_2$, ce qui permet de valider l'approximation.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord présenté (partie 2.1) les outils de base de l'électrodynamique quantique en cavité (EDQC) qui nous ont permis de calculer le taux d'émission spontanée d'un atome confiné dans une cavité. Pour ce calcul, nous nous sommes limités à l'étude du couplage faible atome - champ, car les conditions de couplage faible sont réalisées dans nos échantillons. Nous avons ensuite montré que ce taux d'émission spontanée peut être calculé en utilisant un champ électromagnétique classique judicieusement choisi. Enfin, le modèle a été élargi au cas des matériaux organiques.

Nous avons ensuite présenté dans la partie 2.2 le formalisme des matrices de diffusion qui est particulièrement adapté à l'étude des milieux stratifiés. Ce formalisme a été utilisé dans la partie 2.3 pour calculer le champ électromagnétique dans une cavité Fabry-Pérot; on retrouve dans le cas simple d'une structure miroir/diélectrique/miroir l'expression du champ qui peut être obtenue par un calcul interférométrique. Le taux d'émission spontanée a ensuite été calculé en utilisant la méthode du comptage de modes. Enfin, ces résultats ont permis de calculer le diagramme de rayonnement de microcavités planaires. On a montré que si une microcavité ne permet pas de modifier de façon importante le taux d'émission spontanée total d'un matériau dont le spectre d'émission est large, elle permet en revanche de redistribuer l'émission selon des directions privilégiées. Le problème des pertes a ensuite été traité.

Enfin, dans la partie 2.4, les limites de la modélisation ont été présentées.

Ce chapitre expose les moyens mis en œuvre pour fabriquer les diodes électroluminescentes organiques qui ont été étudiées au cours de ce travail. Après avoir présenté la structure des échantillons dans la partie 3.1, les techniques employées pour leur fabrication sont abordées dans la partie 3.2.

3.1 Structure de nos échantillons

3.1.1 Choix des matériaux

Nos diodes électroluminescentes organiques sont fabriquées à partir de petites molécules, dont le mode de dépôt permet un contrôle fin de l'épaisseur des couches. Le matériau luminescent utilisé est le tri(8-hydroxyquinolate) d'aluminium (Alq_3), qui est également un bon transporteur d'électrons : la mobilité des électrons est de l'ordre de $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ quand un champ électrique de 10^6 V/cm est appliqué au matériau. En revanche, la mobilité des trous est beaucoup plus faible (environ $5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour le même champ électrique) [47], c'est pourquoi Alq_3 est utilisé dans des structures multicouches avec un matériau bon transporteur de trous, en l'occurrence la N, N'-diphényl-N,N'-bis(3-méthylphényl)1,1'-biphényl-4,4'-diamine (TPD). Ces molécules sont représentées sur la figure 3.1.

Les cathodes de certaines de nos diodes sont en aluminium; dans d'autres diodes on a intercalé une fine couche de LiF (1,2 ou 1,5 nm d'épaisseur) entre aluminium et Alq_3 . Le matériau employé pour les anodes est l'ITO (Indium-Tin-Oxide). En effet, il possède trois propriétés essentielles : son travail de sortie est relativement élevé, il est conducteur et transparent aux longueurs d'onde du spectre visible.

Le travail de sortie de l'ITO est de l'ordre de 4,9 eV et le potentiel d'ionisation de TPD est de 5,5 eV. En première approximation, et si on considère les interfaces ITO / TPD comme parfaites, les trous ont à franchir une barrière de potentiel de l'ordre de 0,6 eV pour être injectés dans la diode. En pratique, l'ITO est susceptible de diffuser dans les couches organiques, ce qui dégrade leurs performances. Afin de favoriser l'injection des trous, on intercale entre l'ITO et le TPD une couche d'injection de trous constituée de phthalocyanine de cuivre, notée CuPc (voir la figure 3.1) dont le potentiel d'ionisation est de 5,3 eV. En plus de rendre la barrière d'injection graduelle, cette couche supplémentaire permet de lisser la surface de l'ITO et donc de diminuer sa diffusion dans la diode [9]. Le diagramme énergétique de la structure totale est donné sur la figure 3.2, où les états pleins sont représentés par les surfaces grisées.

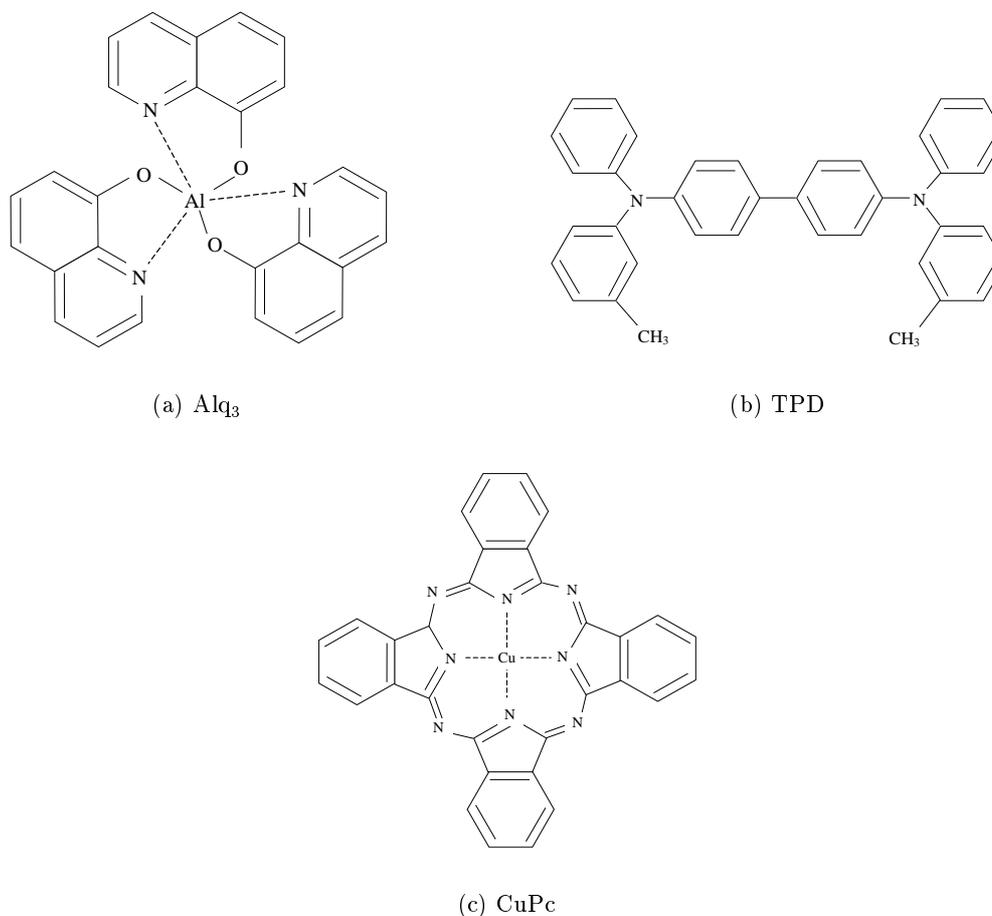


Figure 3.1 —
Structures chimiques des molécules employées dans nos diodes électroluminescentes organiques

Quelques modifications ont été apportées à la structure standard des diodes électroluminescentes organiques. En premier lieu, le substrat n'est pas du verre, mais du

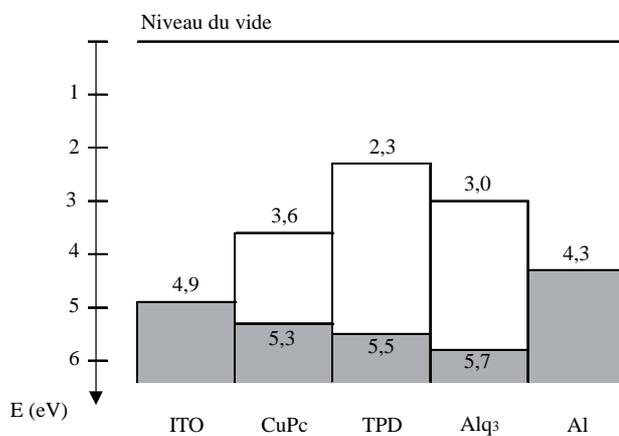


Figure 3.2 —
Diagramme énergétique schématique des diodes électroluminescentes organiques

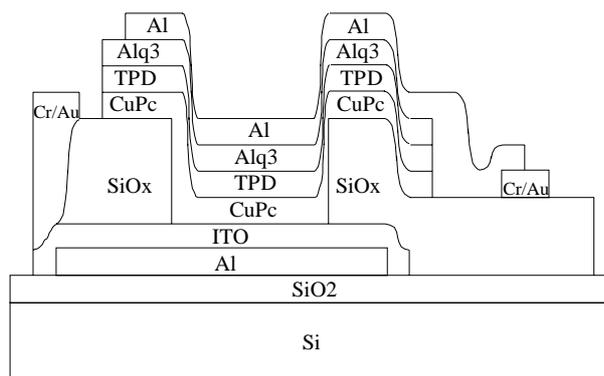


Figure 3.3 —

Vue en coupe d'un échantillon. La diode électroluminescente est définie par la fenêtre dans la couche de SiO_x .

silicium oxydé thermiquement. De plus, dans le cas des microcavités, un miroir d'aluminium (100 nm d'épaisseur) a été ajouté sous la couche d'ITO. L'autre miroir est constitué par la cathode. La lumière devant être collectée à travers celle-ci, et non à travers le substrat, la cathode est semi-transparente (son épaisseur est de l'ordre de 30 nm). On a fait varier l'épaisseur de la couche d'ITO d'un échantillon à l'autre afin de changer la longueur des microcavités.

Quelques échantillons de référence ont été fabriqués sur des substrats verre / ITO fournis par Thomson LCR. La structure de ces échantillons est celle de diodes électroluminescentes organiques "standard", à ceci près que leurs cathodes sont semi-transparentes.

3.1.2 Fabrication des échantillons

Les substrats de silicium ont subi une oxydation thermique. L'oxyde ainsi formé a une épaisseur comprise entre 660 nm et 670 nm. L'oxydation a été effectuée par le Professeur M. Sarret de l'Unité de Recherche en Electronique de Rennes (URER - Université de Rennes 1). Les diodes ont été fabriquées au Laboratoire Composants Organiques (LCO) du CEA/Saclay. Les substrats ont été découpés aux dimensions 17 x 25 mm (qui sont les dimensions imposées par les porte-échantillons des bâtis servant au dépôt des couches) et nettoyés aux ultrasons avec un détergent (TFD4) puis rincés aux ultrasons dans de l'eau déionisée et séchés.

Afin de s'affranchir des problèmes de bords, il a été décidé de déposer l'ITO sur une grande surface. L'isolation entre l'anode et la cathode est obtenue grâce à une couche de SiO_x de 200 nm d'épaisseur. La diode électroluminescente proprement dite est définie par une fenêtre dans la couche de SiO_x , comme indiqué sur la figure 3.3. Cette fenêtre est un disque de 6 mm de diamètre.

L'ITO a été déposé par pulvérisation cathodique magnétron. Toutes les autres couches ont été déposées par évaporation sous vide.

Les échantillons sont de plusieurs types. La première série a été fabriquée à l'aide de trois bâtis d'évaporation différents : un pour les couches de SiO_x et les plots de contact Cr/Au, un pour les matériaux organiques et un pour les cathodes. Les couches organiques et les cathodes ayant été déposées dans des bâtis différents, les échantillons ont été exposés à l'air pendant le transfert entre les deux bâtis. Au cours de la thèse, le Laboratoire Composants Organiques a acquis un nouveau bâti pouvant contenir un plus grand nombre de creusets, de sorte qu'avec

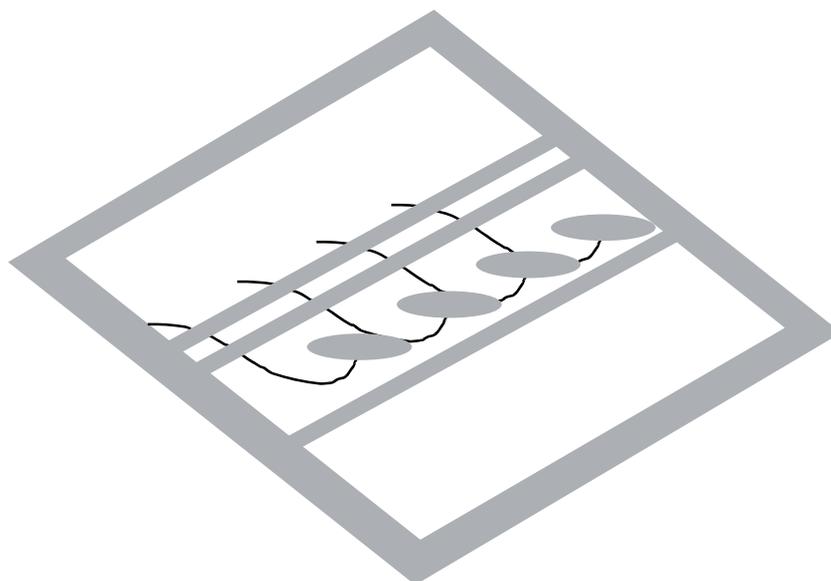


Figure 3.4 —

Masque utilisé pour le dépôt du SiO_x . Des pastilles métalliques sont soudées à des tiges souples elle-mêmes soudées au masque.

ce nouveau matériel les couches organiques et les cathodes peuvent être déposées sans rupture du vide. La deuxième série d'échantillons de cette étude a été fabriquée à l'aide de ce bâti.

Une autre distinction tient à la manière dont le SiO_x a été déposé. Pour presque tous les échantillons, on a utilisé le masque de la figure 3.4. Dans certains cas, ce masque a été remplacé par une simple pastille de scotch anti-acide qui a été collée directement sur l'échantillon. Après le dépôt du SiO_x , cette pastille a été retirée avec de l'acétone, puis les échantillons ont été nettoyés comme indiqué précédemment. Le nettoyage a été achevé à l'aide d'un traitement UV ozone de 30 minutes.

Enfin, avant le dépôt des couches organiques et des cathodes, certains échantillons ont subi un recuit. Celui-ci a été effectué à l'air, à une température de 250°C pendant une demi-heure. En effet, l'ITO est déposé à faible température (voir page 64) ; on attend du recuit qu'il améliore sa conductivité.

Les tableaux 3.1 et 3.2 récapitulent les caractéristiques de tous les échantillons. **Un “run” correspond à un ensemble d'échantillons ayant subi en même temps toutes les étapes de fabrication allant du dépôt de la couche isolante de SiO_x à celui de la cathode.**

3.2 Méthodes de dépôts

3.2.1 Evaporation sous vide

Le schéma de principe d'un bâti d'évaporation est donné sur la figure 3.5(a). Le matériau à déposer est placé dans un creuset (en titane, tungstène ou molybdène), qui est chauffé par effet Joule. Le matériau évaporé se condense sur toutes les surfaces, et notamment sur celle des échantillons et d'une balance à quartz placée à côté de ceux-ci. Le quartz permet de mesurer la masse de matériau déposé. Connaissant la densité du matériau, on détermine

Run	Echantillons	ITO	Recuit de l'ITO	Dépôt du SiO _x	cathode	structure
1	R1_1	215 nm		masque	LiF / Al	cavité
	R1_8	150 nm				
	R1C	Thomson				standard
2	R2_3	215 nm		masque	Al	cavité
	R2_7	150 nm				
	R2C	Thomson				standard
3	R3_5	150 nm		masque	LiF / Al	cavité
	R3_9	280 nm				
	R3C	Thomson				standard
4	R4_6	150 nm		masque	Al	cavité
	R4_10	280 nm				
	R4_11					
	R4_12					
R4C	Thomson	standard				
5	R5_13	270 nm		masque	Al	cavité
	R5_15	230 nm				
	R5_17	260 nm				
	R5_19	295 nm				
6	R6_14	270 nm	X	masque	Al	cavité
	R6_16	260 nm	X			
	R6_18	295 nm	X			
	R6_20	285 nm	X			
7	R7_21	300 nm		masque	Al	cavité
	R7_22	320 nm				
	R7_23	265 nm				
	R7_24	260 nm				
8	R8_26	260 nm		masque	Al	cavité
	R8_27	230 nm				
	R8_28	235 nm				
	R8C					standard
9	R9_30	340 nm		masque	Al	cavité
	R9_31	310 nm				

Tableau 3.1 —

Caractéristiques des échantillons de la première série (fabriqués avec trois bâtis d'évaporation). L'épaisseur indiquée pour les couches d'ITO a été estimée d'après la position des pics de résonance des microcavités (voir page 70). Les épaisseurs des couches de CuPc, TPD et Alq₃ sont : 15 nm / 48 nm / 60 nm pour les runs 1 et 2, 15 nm / 60 nm / 60 nm pour les runs 3 et 4, 15 nm / 30 nm / 75 nm pour le run 6 et 15 nm / 75 nm / 75 nm pour les autres échantillons. Contrairement aux cavités, les diodes "standard" ne possèdent pas de miroir d'aluminium entre le substrat et la couche d'ITO.

Run	Echantillons	ITO	Recuit de l'ITO	Dépôt du SiO _x	cathode	structure
10	R10_32	225 nm	X	masque	LiF / Al	cavité
	R10_37	230 nm	X			
	R10_38	225 nm				
	R10_39	215 nm				
11	R11_49	230 nm		masque	LiF / Al	cavité
	R11_51	235 nm				standard
	R11_52					
12	R12_41	230 nm	X	masque	LiF / Al	cavité
	R12_42	270 nm	X			
	R12_43	225 nm				
13	R13_44	340 nm	X	pastille	LiF / Al	cavité
	R13_45	370 nm	X			
	R13_47	355 nm				
	R13_48	360 nm				
	R13_53	350 nm				
14	R14_60	340 nm		pastille	LiF / Al	cavité
	R14_61	Thomson				standard
	R14_62					
	R14_63					

Tableau 3.2 —

Caractéristiques des échantillons de la deuxième série (fabriqués avec le nouveau bâti d'évaporation). L'épaisseur indiquée pour les couches d'ITO a été estimée d'après la position des pics de résonance des microcavités (voir page 70). Les épaisseurs des couches de CuPc, TPD et Alq₃ sont 15 nm / 75 nm / 75 nm pour tous les échantillons. Les diodes "standard" ne possèdent pas de miroir d'aluminium entre le substrat et la couche d'ITO.

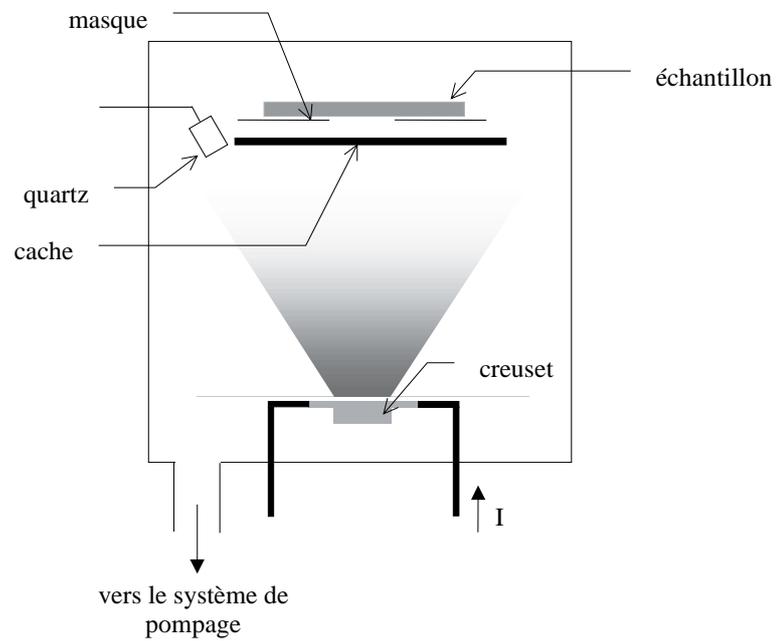
l'épaisseur de la couche. Le masque placé contre les échantillons permet de déterminer le motif qui est déposé. La distance entre le masque et les substrats est de l'ordre du millimètre, la distance entre les creusets et les substrats dépend du bâti utilisé. Elle est d'environ 20 cm dans les vieux bâtis, et 40 cm dans le nouveau.

Pendant les dépôts, le vide dans les bâtis est de l'ordre de 10^{-6} mbar. La vitesse des dépôts est d'environ 0,3 nm/s pour les matériaux organiques et 1 nm/s pour le SiO_x. Les métaux sont déposés à des vitesses comprises entre 0,5 et 1 nm/s.

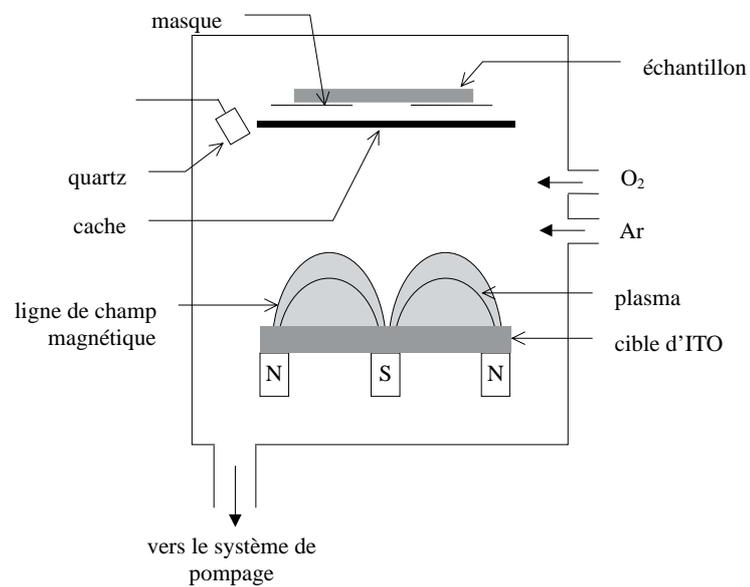
3.2.2 Pulvérisation cathodique magnétron

La figure 3.5(b) représente le schéma de principe d'un bâti de pulvérisation cathodique magnétron. Après avoir établi un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar dans la chambre, on introduit un flux d'argon. Une tension de plusieurs centaines de volts permet de ioniser ce gaz, le plasma ainsi créé est confiné au voisinage de la cathode par un champ magnétique parallèle à celle-ci.

Du fait de la tension négative appliquée à la cathode, les ions Ar⁺ sont accélérés en direction de la cible qu'ils frappent avec une certaine vitesse. Ce bombardement permet d'arracher à la cible des électrons et des atomes. Les électrons sont piégés par le champ magnétique, et en interagissant avec l'argon, ils favorisent l'ionisation de ce dernier et donc l'existence du plasma. Les atomes électriquement neutres peuvent s'éloigner de la cible et se



(a)



(b)

Figure 3.5 —
Schéma de principe des bâtis. (a) : Evaporation thermique sous vide. (b) : Pulvérisation cathodique magnétron.

déposer sur l'échantillon. Comme dans le cas des bâtis d'évaporation, un quartz placé à côté des échantillons permet de déterminer l'épaisseur de matériau déposé.

Pour chaque dépôt, on a suivi la séquence prépulvérisation - "etching" - pulvérisation. La prépulvérisation est faite en maintenant le cache devant les échantillons. Son objectif n'est pas de faire un dépôt, mais de nettoyer la cible qui peut avoir été contaminée lors de pulvérisations précédentes (des ions Ar^+ pouvant avoir pénétré dans la cible). L'"etching" est réalisé en appliquant une tension négative non sur la cible mais sur les échantillons. Les ions d'argon bombardent alors les échantillons, ce qui permet d'en retirer toute contamination. La pulvérisation proprement dite est ensuite effectuée sous une puissance de 100 W et en présence d'un léger flux d' O_2 . La température des échantillons est maintenue à 20°C au cours du dépôt. La vitesse moyenne de dépôt est de 0,17 nm/s.

4

Caractérisation de diodes électroluminescentes organiques à microcavités

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats expérimentaux que nous avons obtenus. Nous commençons, dans la partie 4.1, par présenter les outils et les méthodes employés pour caractériser les différentes couches qui constituent les échantillons.

Les diodes électroluminescentes ont été caractérisées électriquement et optiquement. Certaines mesures ont été effectuées au Laboratoire Composants Organiques du CEA/Saclay immédiatement après la fabrication des échantillons, d'autres ont été faites à l'ISEB. A l'exception des mesures de caractéristiques courant-tension, toutes les mesures ont été faites dans le noir afin d'éviter tout bruit parasite (lumière naturelle ou artificielle). Toutes les mesures ont été faites à l'air libre. Entre-temps, les échantillons ont été conservés dans un dessiccateur, sous vide primaire. Les résultats des caractérisations électriques sont présentés dans la partie 4.2. Dans la partie 4.3, les mesures optiques sont exposées et confrontées aux résultats de calcul obtenus grâce à la théorie qui a été développée au chapitre 2.

4.1 Caractérisation des couches

4.1.1 Epaisseur des couches

Comme indiqué dans la partie 3.2, les épaisseurs des couches sont mesurées lors des dépôts grâce à des balances à quartz. Cette méthode est fiable aussi longtemps que la densité des matériaux est connue et que les dépôts sont homogènes. Les épaisseurs des couches ont été vérifiées *a posteriori* grâce à un profilomètre Dektak. Le Dektak comporte un stylet sur lequel est exercée une pression constante. Ce stylet balaye la surface d'un échantillon avec une vitesse et sur une distance choisies. On obtient ainsi le profil de la surface balayée.

Des lames témoins de verre disposées à côté des échantillons dans les bâtis ont permis d'obtenir des dépôts séparés des couches organiques, des cathodes et des couches d'ITO. Les épaisseurs des couches organiques et des cathodes ont été mesurées en positionnant le stylet près du bord des couches sur les lames témoins et en mesurant la hauteur de la "marche" constituée par le dépôt. Contrairement à l'aluminium et aux matériaux organiques, le bord

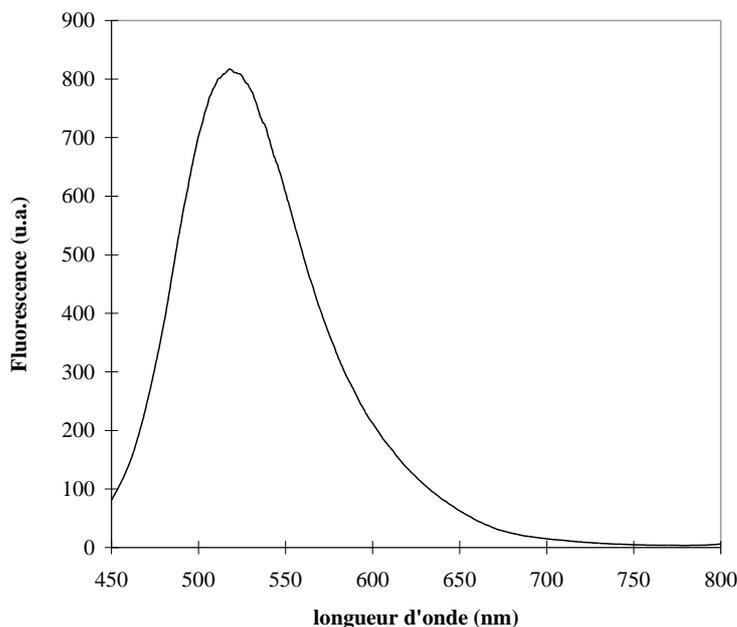


Figure 4.1 —
Spectre de fluorescence d'Alq₃ obtenu avec une longueur d'onde d'excitation de 411nm.

d'un dépôt d'ITO ne forme pas une marche nette. On a donc collé un morceau de scotch sur les lames témoin afin de former une fenêtre qui a été utilisée pour la mesure d'épaisseur. Pour chaque mesure, la méthode employée a consisté à mesurer l'épaisseur de la couche en trois endroits différents et à faire la moyenne des valeurs obtenues.

On a trouvé un bon accord entre les épaisseurs mesurées avec le quartz et celles mesurées au profilomètre pour les couches organiques (l'erreur relative étant d'environ 3%). L'accord est moins bon pour les cathodes (erreur d'environ 10%) et l'ITO. Pour ce dernier matériau, l'écart entre les épaisseurs mesurées avec le quartz et avec le profilomètre varie selon les échantillons entre 2,5% et 13%, l'erreur moyenne étant de 8%. Ces variations s'expliquent par le fait que les propriétés de l'ITO, et notamment sa densité, dépendent des conditions du dépôt. Bien que l'on ait cherché à effectuer tous les dépôts dans les mêmes conditions, il se peut que la densité de la couche varie d'un dépôt à l'autre. De plus, l'épaisseur déposée n'est pas homogène dans tout le bâti et le quartz ne reçoit probablement pas la même quantité de matériau que les substrats. Enfin, la méthode consistant à coller des morceaux de scotch sur les lames témoins donne des fenêtres dont le bord peut être irrégulier, ce qui fausse la mesure au profilomètre. Nous avons utilisé une autre méthode, décrite page 70, pour estimer l'épaisseur de l'ITO.

4.1.2 Fluorescence des couches organiques

Des lames témoins de verre sur lesquelles on a déposé les matériaux organiques ont été utilisées pour mesurer les spectres de fluorescence de ces matériaux. Ces mesures ont été effectuées au LCO à l'aide d'un spectrofluorimètre Hitachi F 4500. La figure 4.1 donne le spectre obtenu avec une longueur d'onde d'excitation de 411 nm.

Le maximum d'émission est obtenu à 520 nm, soit environ 2,4 eV. Cette énergie est sensiblement plus faible que le gap E_g du matériau que Forrest et al [44] estiment à 2,7 eV d'après son spectre d'absorption. Cette différence ("Stokes shift") est due à l'énergie des quanta de vibration de la molécule. La largeur du spectre, quant à elle, est due au fort couplage exciton - phonon existant dans le matériau (voir le chapitre 1).

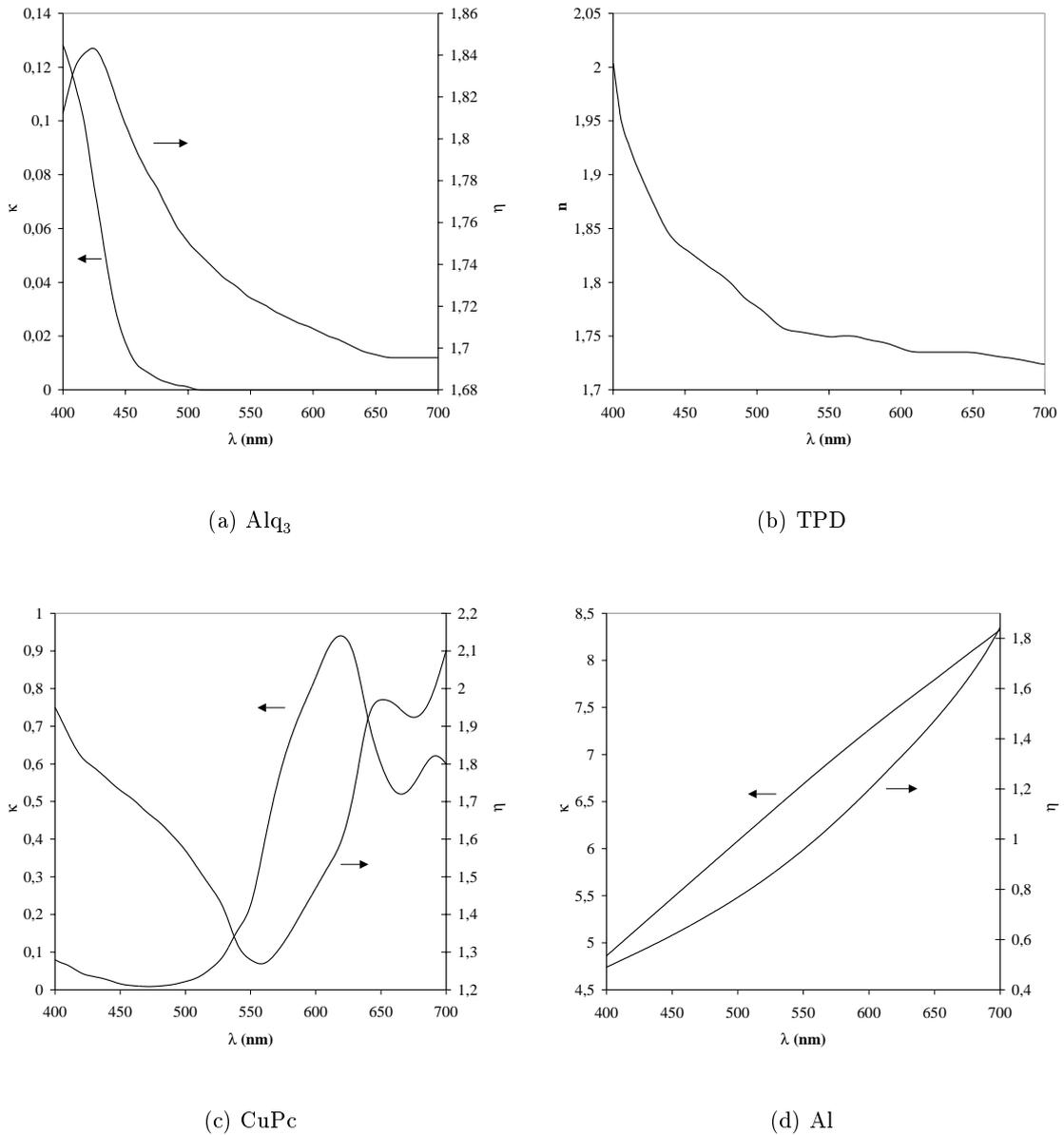


Figure 4.2 —
Indices de réfraction des matériaux organiques et de l'aluminium. η est la partie réelle, κ est la partie imaginaire.

4.1.3 Indices de réfraction des couches organiques et des miroirs

Les indices de réfraction des matériaux constituant une microcavité sont des paramètres essentiels pour déterminer les propriétés optiques de celle-ci (cf chapitre 2). Ils sont donnés par une relation du type :

$$n = \eta + i\kappa.$$

On a utilisé pour Alq₃ et TPD les indices mesurés par Celi et al [74]. L'indice de CuPc nous a été fourni par le Dr Aleksandra B. Djurišić¹. Les variations de ces trois indices avec la longueur d'onde sont données sur la figure 4.2, ainsi que l'indice que nous avons utilisé pour l'aluminium. Ce dernier a été interpolé à partir des valeurs fournies dans la référence [73].

4.1.4 Caractérisation de l'ITO

Indice de réfraction

L'indice de l'ITO a été déterminé à partir de la position des résonances de deux microcavités en utilisant la méthode suivante.

1. Mesure de l'indice à 633 nm

Une couche d'ITO déposée sur une lame de verre a été utilisée pour mesurer l'indice de l'ITO par ellipsométrie. Le dispositif expérimental permet d'effectuer cette mesure à la longueur d'onde de 632,8 nm. La valeur de l'indice qui a été mesurée est 2,069. Ce résultat a constitué le point de départ de notre calcul.

2. Choix de deux échantillons

La première cavité que nous avons choisie est l'échantillon R13_53. Notre choix s'est porté sur lui pour les raisons suivantes :

- L'épaisseur nominale de l'ITO (déterminée grâce à la balance à quartz du bâti de pulvérisation) est de 340 nm pour cet échantillon, et l'épaisseur mesurée au profilomètre est de 349 nm. L'écart entre ces deux mesures donne une erreur relative de 2,6%, c'est l'un des meilleurs accords que nous ayons obtenus.
- Cette cavité présente une résonance à 634 nm (± 1 nm) pour un angle d'observation $\theta = 60^\circ$.
- Le calcul du spectre émis par cette cavité dans la direction $\theta = 60^\circ$ en utilisant le formalisme développé au chapitre 2, en supposant que l'indice de l'ITO est de 2,069 et que les indices des autres matériaux sont ceux de la figure 4.2 donne effectivement une résonance à la longueur d'onde de 634 nm si l'épaisseur de l'ITO est 349 nm.
- Cette cavité a deux modes dans le spectre d'émission d'Alq₃. Ceux-ci balayent les intervalles de longueur d'onde [486 nm ; 540 nm] et [614 nm ; 690 nm] quand l'angle d'observation θ varie entre 0° et 85° .

L'échantillon R12_42 a été choisi car son unique mode résonnant balaye l'intervalle [537 nm ; 597 nm] pour les mesures qui ont été effectuées ($\theta \in [0^\circ ; 65^\circ]$).

3. Calcul de l'indice de l'ITO

Tous les autres paramètres caractérisant les cavités étant supposés connus, on a calculé la valeur de l'indice de réfraction de l'ITO permettant de retrouver les résonances observées

¹Department of Electrical & Electronic Engineering, University of Hong Kong

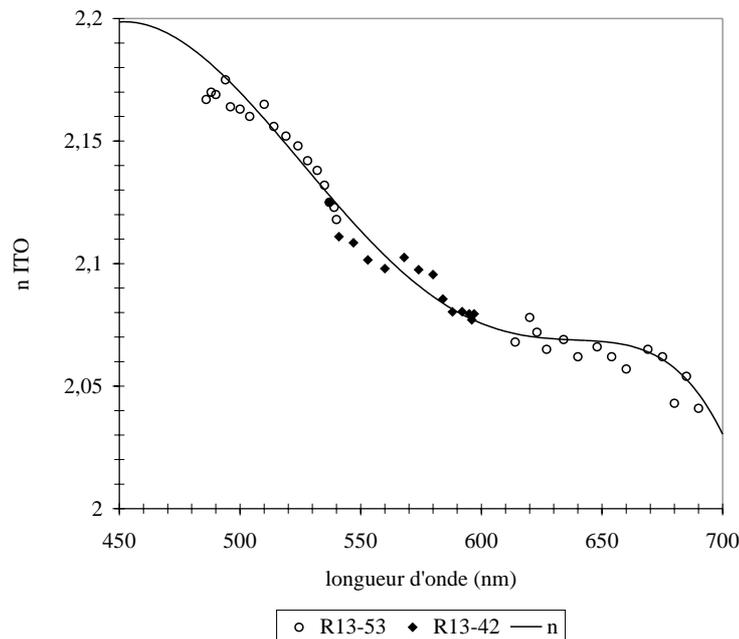


Figure 4.3 —
Indice de réfraction de l'ITO. Les symboles représentent les valeurs discrètes calculées à partir des résonances des échantillons R13_53 (ronds) et R12_42 (losanges). La courbe pleine représente l'interpolation obtenue à partir de ces points par la méthode des moindres carrés.

expérimentalement. Pour ces calculs, on a supposé que l'émission de chaque cavité est due à une couche de dipôles orientés de manière isotrope et située à l'interface TPD / Alq₃. De plus, la couche de LiF, située entre la cathode d'aluminium et la couche d'Alq₃, a été négligée. Les valeurs obtenues ont été reportées sur la figure 4.3.

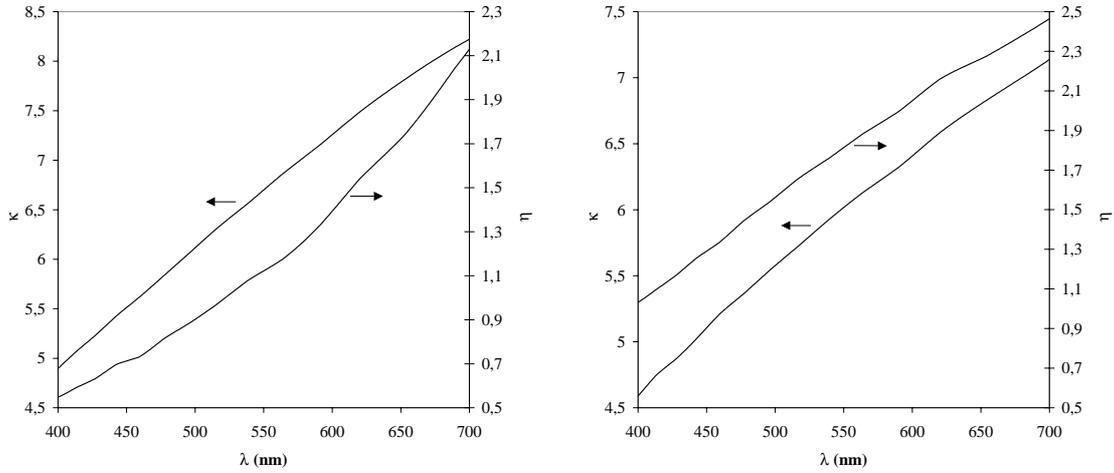
On a ensuite cherché à approcher ces valeurs par un polynôme, en utilisant la méthode des moindres carrés. La meilleure approximation a été obtenue avec le polynôme de degré 6 indiqué par un trait plein sur la figure 4.3.

4. Détermination de l'incertitude sur l'indice de l'ITO

Les sources d'erreur pour la détermination des valeurs représentées sur la figure 4.3 sont multiples :

- position des longueurs d'onde de résonance, en particulier pour les longueurs d'onde supérieures à 600 nm où la fluorescence d'Alq₃ s'amointrit (cf figure 4.1),
- erreur sur l'angle d'observation,
- erreur sur les épaisseurs des couches,
- erreur sur les indices des différents matériaux.

L'indice posant le plus problème est celui de l'aluminium. Nguyen et al [76] ont développé des modèles donnant la constante diélectrique de films d'aluminium épais ou minces. Pour ces derniers, ils ont utilisé l'hypothèse que les films minces sont constitués de particules qui conservent le caractère cristallin du matériau massif; seul le libre parcours moyen des électrons est modifié. Les indices qu'ils ont obtenus pour l'aluminium massif et pour un film fin caractérisé par un libre parcours moyen des électrons de 25 Å sont donnés sur la figure 4.4.



(a) Al massif

(b) Al semi-transparent

Figure 4.4 —

Indices de réfraction théoriques calculés par Nguyen et al [76] pour l'aluminium massif (a) et l'aluminium semi-transparent (b). Pour ce dernier, le calcul repose sur l'hypothèse que le libre parcours moyen des électrons dans le film est de 25 Å.

Nous avons pris comme hypothèse que l'écart entre l'indice donné sur la figure 4.2(d) et celui de la figure 4.4(a) (respectivement 4.4(b)) donne l'incertitude sur le déphasage Φ introduit par la réflexion de l'onde sur le miroir inférieur (respectivement sur la cathode). Les calculs montrent que l'erreur introduite sur la somme des longueurs de pénétration dans les deux miroirs (voir l'équation (2.105)) reste alors inférieure à 1 nm.

Pour chacune des couches, on a calculé l'erreur introduite sur l'indice de l'ITO par les incertitudes sur l'épaisseur et sur l'angle définissant la direction de propagation du champ électromagnétique dans la couche (voir la figure 2.5). Les résultats sont présentés sur la figure 4.5, où sont également indiquées les contributions de l'incertitude sur la longueur de pénétration du champ dans les miroirs et sur la valeur de la longueur d'onde de chaque résonance. Ces calculs supposent que l'épaisseur des couches organiques est connue à 3% près, et celle de l'ITO à 2,6% près. L'incertitude sur l'angle d'observation θ est $\pm 0,5^\circ$. On constate sur la figure 4.5 que l'incertitude sur l'épaisseur de l'ITO est le facteur le plus critique, et aussi que cette méthode nous permet de connaître l'indice de réfraction de l'ITO à 5% près.

Épaisseur des couches d'ITO des autres échantillons

L'épaisseur des couches d'ITO des microcavités a été estimée à partir de la longueur d'onde des résonances pour un angle d'observation $\theta = 0^\circ$ grâce au formalisme des matrices de diffusion présenté au chapitre 2. On a supposé pour ces calculs que les épaisseurs des autres couches sont parfaitement connues et que les indices des différents matériaux sont ceux présentés sur les figures 4.2 et 4.3.

Selon les échantillons, la valeur obtenue est plus proche de la valeur nominale (mesurée avec la balance à quartz du bâti de pulvérisation) ou de la valeur mesurée au profilomètre. L'écart moyen (sur l'ensemble des échantillons) entre l'épaisseur estimée à partir de la position

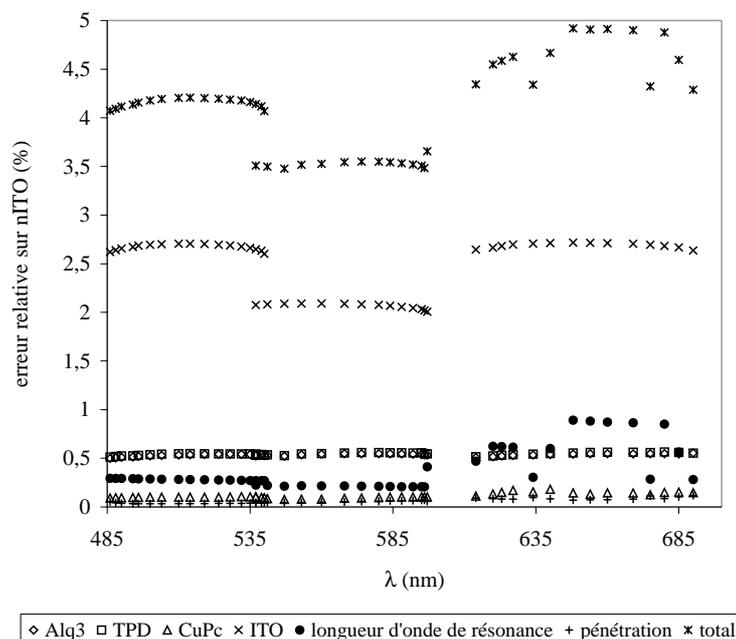


Figure 4.5 —

Contributions à l'erreur sur l'indice de l'ITO des incertitudes concernant les différentes couches, la longueur d'onde de résonance et la longueur de pénétration dans les miroirs.

des résonances et l'épaisseur mesurée avec le quartz (ou le profilomètre) est de 6,2%. Les résultats obtenus sont indiqués dans les colonnes 3 des tableaux 3.1 et 3.2.

Résistance électrique

La résistance de certains des dépôts d'ITO a été estimée. Pour cela, des lames test munies de plots de contact Cr / Au ont été placées à côté des substrats dans le bâti de pulvérisation. La résistance des dépôts a ensuite été mesurée par une méthode à deux points.

4.2 Caractérisation électrique

La caractérisation électrique des diodes électroluminescentes consiste essentiellement en la mesure de leur caractéristique courant-tension. Nous avons également mesuré la réponse de certaines diodes à un signal d'excitation variable dans le temps, ainsi que le rendement d'électroluminescence de certains échantillons.

4.2.1 Caractéristiques courant-tension

Les caractéristiques courant-tension ont été mesurées au Laboratoire Composants Organiques à l'aide d'un analyseur HP4155A. Les échantillons sont polarisés avec une alimentation continue dont on fait varier la tension pas à pas. On peut choisir le temps d'acquisition des mesures, le temps d'application de la tension et le pas d'incrément. Les fichiers de points obtenus sont codés en ASCII et les courbes sont tracées à l'aide du logiciel Microsoft Excel.

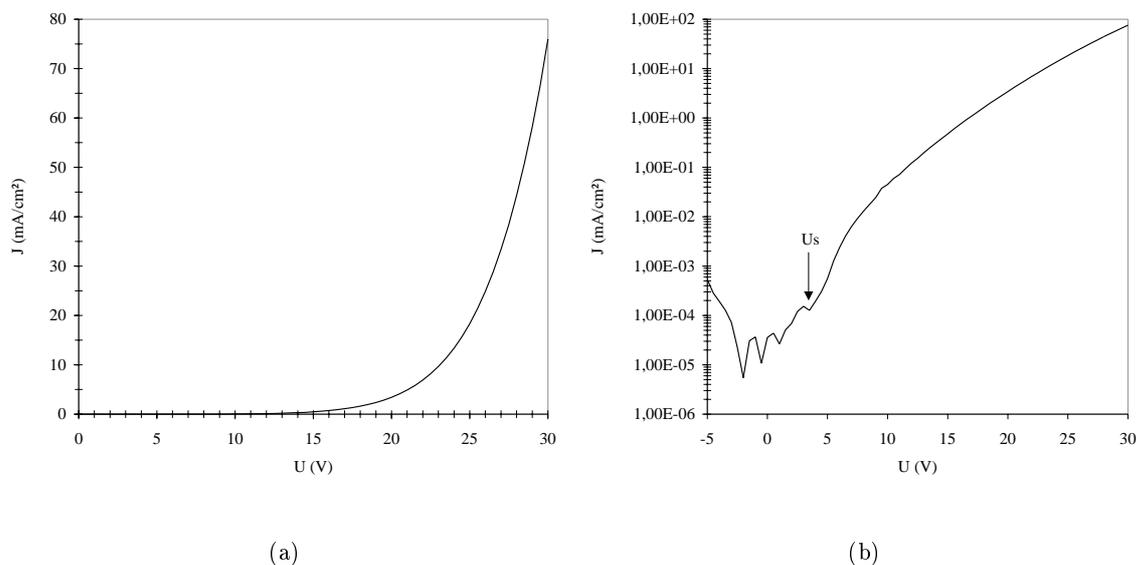


Figure 4.6 —
Caractéristique courant-tension de l'échantillon R10_32 en échelle linéaire (a) et en échelle semi-logarithmique (b). U_s est la tension de seuil de la diode.

Du courant est injecté dans une diode dès lors que le champ appliqué est suffisamment grand pour qu'il y ait injection de charges dans la structure. La tension seuil U_s est définie comme la tension à partir de laquelle l'injection a lieu.

Un exemple de caractéristique courant-tension est donné sur la figure 4.6, où on a tracé cette caractéristique en échelle linéaire et en échelle semi-logarithmique.

Echantillons de la première série

Ces échantillons ont en commun le fait d'avoir été fabriqués avec trois bâtis d'évaporation différents; ils ont donc été exposés à l'air entre le dépôt des couches organiques et celui des cathodes. Leurs caractéristiques sont récapitulées dans le tableau 3.1.

Influence de la cathode

La littérature ainsi que les travaux précédemment effectués au Laboratoire Composants Organiques avec des cathodes d'aluminium épaisses (de l'ordre de 100 nm) faisant état d'une nette amélioration de l'injection des électrons dans Alq₃ quand une fine couche de LiF est insérée entre l'aluminium et l'Alq₃ (voir le chapitre 1), nous avons tenté d'employer cette méthode pour optimiser nos diodes. Les cathodes employées sont des empilements LiF (1,5 nm) / Al (20 nm) pour le run 1 et LiF (1,5 nm) / Al (30 nm) pour le run 3.

Ces essais n'ont pas été couronnés de succès. A titre d'illustration, la figure 4.7 donne les caractéristiques courant-tension des échantillons R3_9 et R4_10. Pour ces deux échantillons, l'épaisseur des couches organiques est la même (à la précision expérimentale près) et l'ITO a été déposé en même temps sur les deux diodes. On remarque que loin d'améliorer l'échantillon R3_9, la couche de LiF semble l'avoir dégradé. Ce résultat doit cependant être pris avec prudence dans la mesure où nous comparons ici des échantillons qui appartiennent à des runs

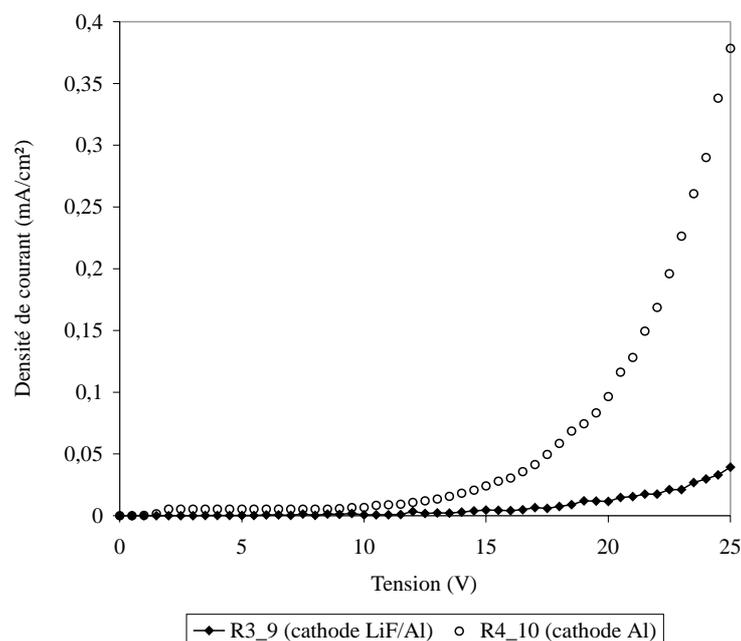


Figure 4.7 —

Caractéristiques courant - tension des échantillons R3_9 et R4_10. L'ITO a été déposé en même temps pour les deux échantillons, et l'épaisseur nominale de leurs couches organiques est la même.

différents. Nous verrons page 78 que le dépôt du SiO_x à l'aide du masque de la figure 3.4 est sujet à caution.

Si la mauvaise qualité des diodes des runs 1 et 3 est effectivement due au LiF, ce phénomène est peut-être dû au fait que les couches organiques sont exposées à l'air avant le dépôt des cathodes. Des réactions d'oxydation ont pu se produire pendant le transfert entre les deux bâtis d'évaporation. De plus, le dépôt de l'aluminium ne se fait pas de façon uniforme sur toute la surface d'une diode. Au contraire, des îlots d'aluminium se forment au début du dépôt, puis s'étendent et se regroupent pour former un film d'épaisseur irrégulière [76]. Comme les cathodes de nos diodes sont fines (20 ou 30 nm selon les échantillons), on peut penser qu'elles ont une structure poreuse et offrent donc plus de surface que des films épais pour des réactions chimiques dommageables (oxydation par exemple). Dans cette hypothèse, l'ajout d'une couche de LiF aux propriétés isolantes ne peut que dégrader encore la qualité de l'interface cathode / Alq_3 .

Influence de l'anode

Les résultats obtenus avec cette série d'échantillons semblent indiquer qu'à la fois l'épaisseur et la nature de la couche d'ITO ont une influence sur les caractéristiques électriques des diodes électroluminescentes organiques.

Ainsi, les diodes fabriquées avec des substrats verre / ITO fournis par Thomson ont des seuils plus faibles que celles qui contiennent une couche d'ITO déposée au Laboratoire Composants Organiques. Cela apparaît sur la figure 4.8 où sont données les caractéristiques courant-tension des échantillons du run n°2. Les seuils de ces échantillons sont de 14 V pour R2_7, 11 V pour R2_3 et 6 V pour R2C.

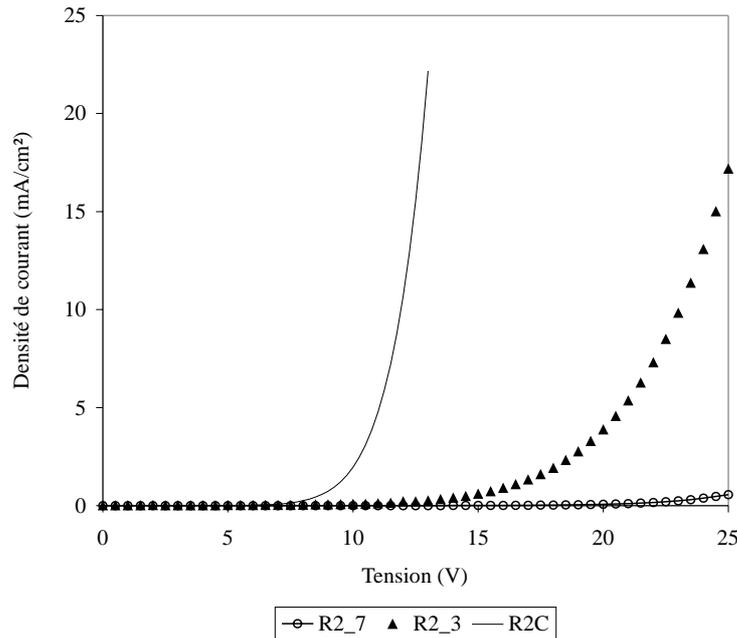


Figure 4.8 —

Caractéristiques courant-tension des diodes du run 2. R2_7 et R2_3 ont des couches d'ITO déposées au Laboratoire Composants Organiques de 150 nm et 280 nm d'épaisseur respectivement. R2C a une anode d'ITO déposée par Thomson.

On voit également sur la figure 4.8 qu'en augmentant l'épaisseur de la couche d'ITO, on peut améliorer de façon sensible la caractéristique courant-tension d'une diode. Ce phénomène est également illustré par la figure 4.9. Afin de comparer les différentes diodes entre elles, nous avons choisi une valeur de courant : 1 mA (soit une densité de courant de 3 mA/cm²), et nous avons extrait les pentes des caractéristiques courant-tension des différents échantillons pour cette valeur de courant.

L'influence de l'épaisseur de l'ITO peut s'expliquer par le fait que les électrons ont une barrière de potentiel relativement importante à franchir (de l'ordre de 1,3 eV, voir la figure 3.2) afin de pénétrer dans la couche d'Alq₃. Le courant est donc majoritairement un courant de trous et la conduction de l'anode a une influence non négligeable sur la caractéristique courant-tension.

Les trous injectés au niveau du plot de contact doivent parcourir une certaine distance avant de parvenir au niveau de la fenêtre dans la couche de SiO_x qui définit la diode électroluminescente (voir la figure 3.3). Si les trous se déplacent dans la couche d'ITO parallèlement au plan des couches, l'ITO introduit une résistance série $R_{//}$ donnée par la relation :

$$R_{//} = \rho \frac{L}{ld}$$

où ρ est la résistivité de l'ITO, L est la distance entre le plot de contact et la diode, l est la largeur de la couche d'ITO et d son épaisseur.

Si au contraire les trous traversent l'ITO perpendiculairement au plan des couches, la résistance de l'ITO est donnée par :

$$R_{\perp} = \rho \frac{d}{S}$$

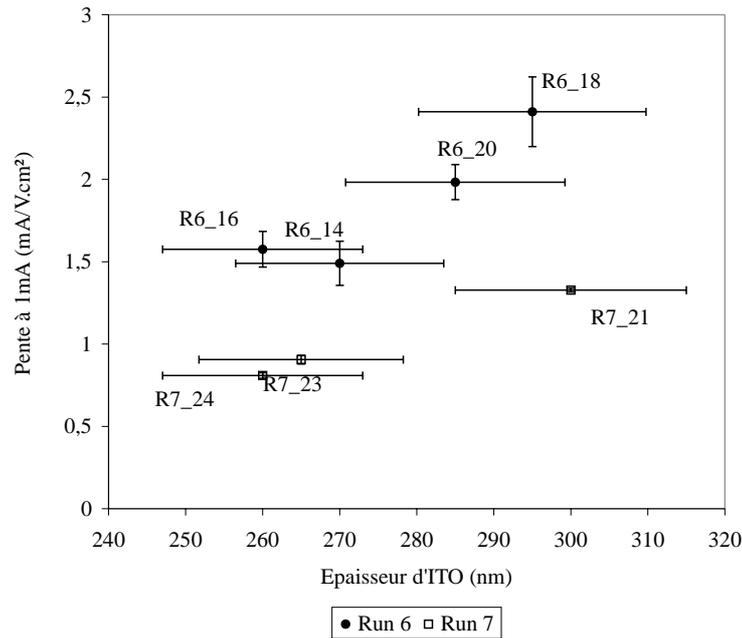


Figure 4.9 —
Pentes des caractéristiques courant-tension des échantillons des runs 6 et 7 pour un courant injecté de 1 mA.

où S est la surface de la diode électroluminescente.

On voit sur la figure 4.9 que les échantillons des runs 6 et 7 voient leurs caractéristiques courant-tension s'améliorer quand on augmente l'épaisseur de leurs couches d'ITO. Cette évolution suggère que l'ITO participe à la résistance série des diodes via sa résistance $R_{//}$. Cette hypothèse suppose évidemment que les résistivités des différents dépôts d'ITO sont similaires. Parmi les échantillons qui apparaissent sur la figure 4.9, elle n'a été estimée que pour R7_24 et R7_23. Les résistances $R_{//}$ sont de 17,1 Ω et 16,9 Ω respectivement pour ces deux échantillons.

Un autre paramètre susceptible d'influer sur les caractéristiques électriques des diodes est le fait que l'on ait ou non procédé à un recuit de l'ITO. Dans cette série, seuls les échantillons du run 6 présentent cette caractéristique. L'ITO de chacun de ces échantillons a été déposé en même temps que celui d'un autre échantillon (R6_14 avec R5_13, R6_16 avec R5_17, R6_18 avec R5_19 et R6_20 avec R7_21). Sur ces quatre paires de diodes, celle qui a subi le recuit a toujours un seuil plus faible que l'autre. Ceci est illustré sur la figure 4.10 où sont données en exemple les caractéristiques courant-tension des diodes R5_13 et R6_14.

Là encore, il convient d'être prudent puisqu'on compare des diodes appartenant à des runs différents. Il n'est pas exclu que la qualité du run 6 soit due à un autre paramètre que la présence ou l'absence de recuit de l'ITO.

Echantillons de la deuxième série

Ces échantillons ont été fabriqués à l'aide du nouveau bâti d'évaporation, c'est-à-dire que les couches organiques et les cathodes ont été déposées sans rupture du vide. Leurs caractéristiques sont récapitulées dans le tableau 3.2.

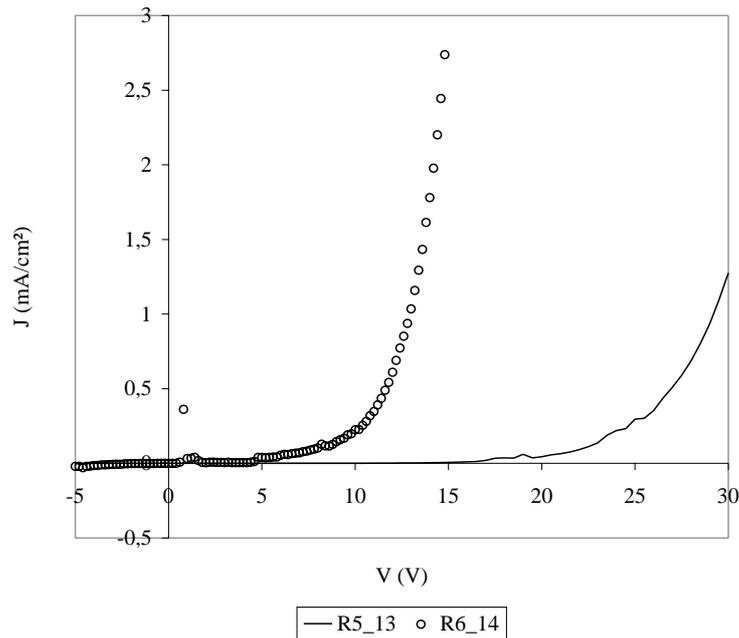


Figure 4.10 —
Caractéristiques courant-tension de R5_13 et R6_14. L'ITO a été déposé en même temps sur les deux échantillons, celui de R6_14 a subi un recuit.

Choix des cathodes

Nous avons choisi d'utiliser systématiquement des empilements LiF / Al, car les tests effectués par l'équipe du Laboratoire Composants Organiques à l'aide de ce bâti d'évaporation ont montré que lorsque le vide n'est pas rompu pendant la fabrication des diodes, une couche de LiF diminue toujours le seuil, quelle que soit l'épaisseur de la cathode d'aluminium. A titre d'illustration, la figure 4.11 montre les caractéristiques courant-tension obtenues avec des diodes dont les cathodes mesurent 10 nm et 60 nm d'épaisseur.

Influence de l'anode

Afin de pouvoir déterminer la résistance de l'ITO pour chacun des échantillons, nous avons estimé systématiquement la résistance carrée des dépôts. Celle-ci varie entre $18 \Omega/\square$ et $44 \Omega/\square$, avec une valeur moyenne de $27,5 \Omega/\square$.

Afin de comparer les échantillons entre eux, nous avons utilisé la même méthode que pour la première série : nous avons extrait les pentes des caractéristiques courant-tension des différents échantillons pour un courant de 1 mA. Les résultats sont portés sur la figure 4.12, où nous avons également indiqué les résultats obtenus avec le run 7.

On peut constater sur la figure 4.12(a) que, à l'exception du run 7, l'augmentation de la résistance $R_{//}$ de la couche d'ITO (mesurée parallèlement au plan des couches) semble s'accompagner d'une augmentation de la pente de la caractéristique courant-tension de la diode. Ce résultat indique que $R_{//}$ n'est pas un paramètre significatif, car dans le cas contraire l'augmentation de $R_{//}$ se traduirait par une dégradation de la caractéristique.

Nous avons indiqué sur la figure 4.12(b) les valeurs des pentes des caractéristiques courant-tension des échantillons en fonction de la résistance R_{\perp} de l'ITO mesurée perpendiculairement au plan des couches. Là encore, on observe une amélioration des caractéristiques courant-

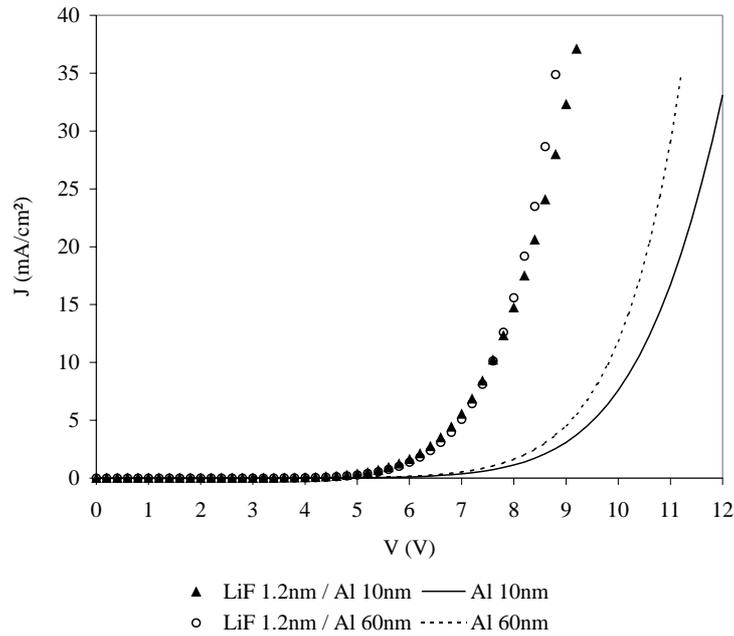


Figure 4.11 —

Influence du LiF sur les caractéristiques courant-tension de diodes fabriquées dans le nouveau bâti d'évaporation (mesures réalisées par l'équipe du Laboratoire Composants Organiques)

tension lorsque R_{\perp} augmente. On constate également que R_{\perp} est très faible dans tous les échantillons (de l'ordre de quelques dizaines de $n\Omega$). Sa contribution à la résistance série des diodes est donc négligeable.

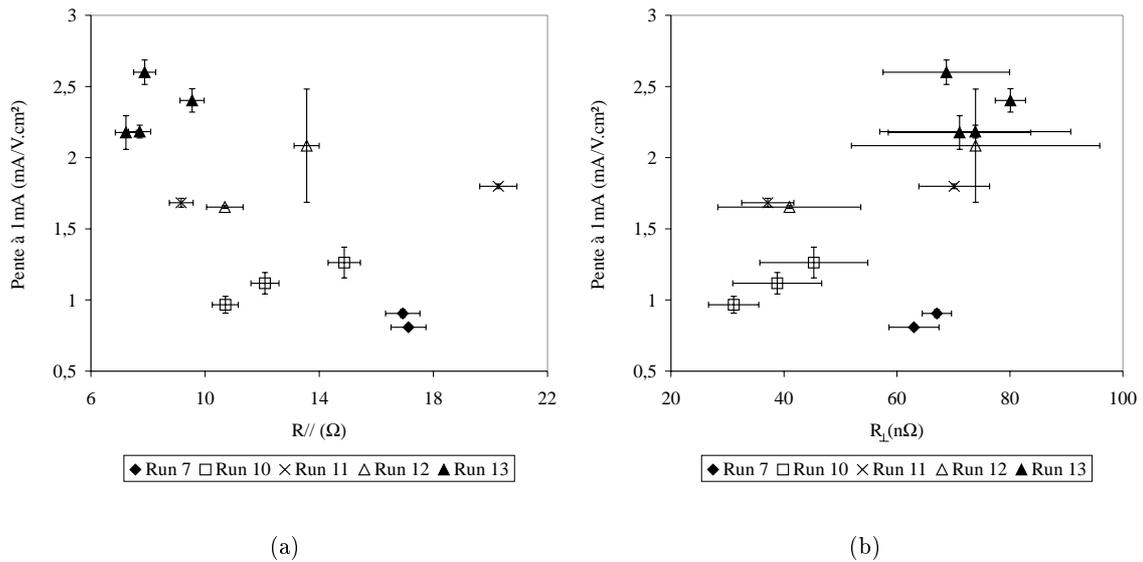


Figure 4.12 —

Pentes des caractéristiques courant-tension des échantillons des runs 7 et 10 à 13 pour un courant injecté de 1 mA.

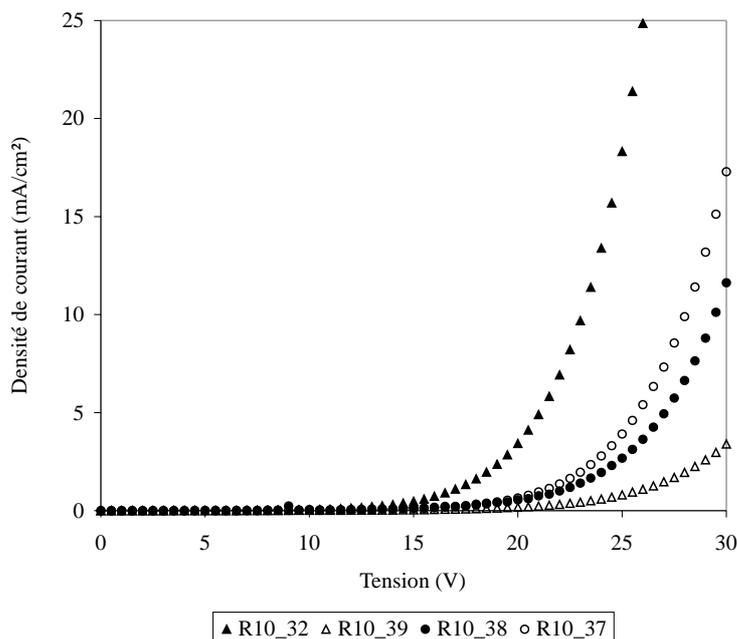


Figure 4.13 —
 Caractéristiques courant-tension des échantillons du run 10. Les triangles d'une part, les ronds d'autre part, correspondent à des échantillons dont l'ITO a été déposé en même temps. Les symboles pleins signalent les échantillons ayant subi un recuit.

Quant au recuit de l'ITO, il s'est avéré qu'il n'entraîne pas forcément d'amélioration des performances électriques des diodes. Cela est illustré sur la figure 4.13 où sont données les caractéristiques courant-tension des échantillons du run 10. Deux des échantillons (R10_32 et R10_38) ont subi un recuit dans les conditions précisées au chapitre 3, tandis que les deux autres n'ont pas été recuits. Notons que l'ITO a été déposé *en même temps* sur les échantillons R10_32 et R10_39 d'une part et R10_37 et R10_38 d'autre part.

Les caractéristiques courant-tension de R10_32 et R10_39 donnent à penser que le recuit diminue sensiblement le seuil des diodes. Au contraire, la comparaison des caractéristiques de R10_38 et R10_37 suggère que le recuit n'a pas de véritable influence sur la caractéristique courant-tension, voire même qu'il entraîne une dégradation. Ces résultats contradictoires prouvent qu'il faut chercher ailleurs que dans la présence ou l'absence de recuit l'explication des différences constatées entre ces échantillons.

Problème du dépôt de SiO_x

Nous avons constaté que le dépôt du SiO_x avec le masque de la figure 3.4 pose problème. En effet, les pastilles métalliques qui servent à former la fenêtre qui définit la surface des diodes (voir la figure 3.3) ne sont pas au contact du substrat, et du matériau peut se déposer à l'intérieur de la fenêtre. Des diodes comportent donc entre l'anode et la couche de CuPc une couche isolante d'épaisseur indéterminée.

En conséquence, la méthode "artisanale" consistant à coller une pastille de scotch sur les substrats pour le dépôt du SiO_x a parfois donné de meilleurs résultats que l'emploi du masque. Ceci est illustré sur la figure 4.14, où sont données les caractéristiques courant-tension de R11_49 et R13_47. Nous avons choisi ces échantillons comme exemples car il y a

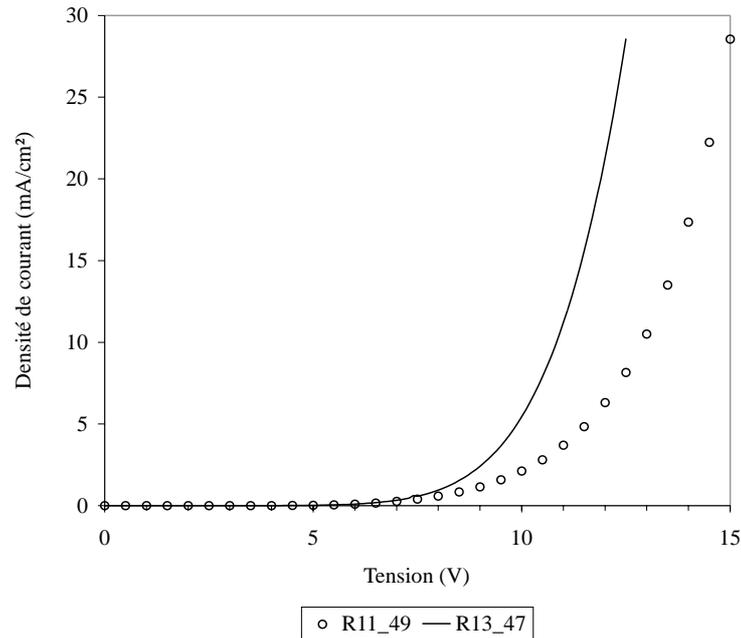


Figure 4.14 —
Caractéristiques courant-tension des échantillons R11_49 et R13_47. L'ITO de R11_49 a été déposé avec le masque de la figure 3.4, celui de R13_47 avec une pastille.

fort peu de dispersion dans les caractéristiques courant-tension du run 13, et R11_49 est l'un des meilleurs échantillons que nous ayons obtenus en utilisant le masque.

4.2.2 Réponse à une excitation variable

La réponse des diodes électroluminescentes à une excitation variable dans le temps a été mesurée à l'ISEB. Un générateur de tension pouvant délivrer jusqu'à 15 V a été utilisé pour appliquer des créneaux de tension aux diodes. Celles-ci sont placées contre la fenêtre d'un photomultiplicateur à cathode d'AsGa qui délivre une tension proportionnelle à l'intensité de la lumière collectée. Le signal d'excitation ainsi que la réponse du photomultiplicateur sont mesurés à l'aide d'un oscilloscope numérique.

Dans la première série, ces mesures ont été effectuées seulement avec les échantillons du run 6 car ce sont les seuls qui émettaient une intensité lumineuse mesurable pour une tension appliquée de 15 V. Nous avons également mesuré la réponse des échantillons des runs 11, 12 et 13 qui appartiennent à la seconde série.

Tous les échantillons ont répondu de façon similaire aux créneaux de tension ; la réponse de R6_20 est donnée à titre d'exemple sur la figure 4.15. A l'instar de Mückl et al [47], nous avons observé un "retard à l'allumage" t_r entre le début du créneau d'excitation et celui de l'émission de lumière pour tous les échantillons. En revanche, l'électroluminescence commence à décroître dès que le champ électrique est coupé. Les fréquences de coupure f_c ont été mesurées à partir du temps de descente de la réponse des diodes électroluminescentes. Le tableau 4.1 récapitule les résultats.

L'existence de t_r provient du fait que lorsque la tension est établie, les porteurs de charges doivent traverser plusieurs couches, voire franchir des barrières de potentiel avant de pouvoir

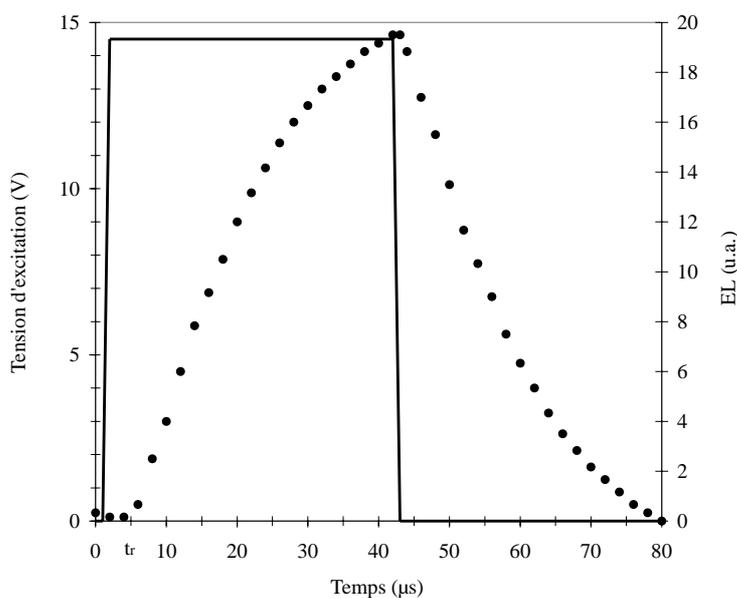


Figure 4.15 —

Réponse de l'échantillon R6_20 (ronds) à un créneau de tension (trait plein)

se recombinaient radiativement au voisinage de l'interface TPD / Alq₃. Dès qu'il n'y a plus de champ électrique, les porteurs cessent de se déplacer vers la zone de recombinaison et l'électroluminescence diminue.

Posons l'hypothèse que le délai t_r est dû essentiellement au transit des porteurs de charges dans les couches d'Alq₃ et de TPD. La mobilité des trous dans TPD étant d'environ trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons dans Alq₃ [47], et les deux couches ayant

Echantillon	$R_{//}$ de l'ITO (Ω)	R_{\perp} de l'ITO (n Ω)	t_r (μ s)	f_c (kHz)	Incertitude sur f_c (kHz)
R6_14			5,3	6,6	$\pm 0,2$
R6_16			4,4	6,8	$\pm 0,6$
R6_18			5,3	7,3	$\pm 0,2$
R6_20			4,7	8,2	$\pm 0,2$
R11_49	20,3	70,1	5,3	8,2	$\pm 0,6$
R11_51	9,2	37,1	5	8,3	$\pm 0,6$
R12_41	10,7	41,0	10	6,3	$\pm 0,2$
R12_42	13,5	73,9	11,5	6,4	$\pm 0,2$
R12_43	18,7	67,5	8,8	6,8	$\pm 0,2$
R13_44	9,5	80,1	7,1	8,5	$\pm 0,2$
R13_45	7,7	73,9	10	7,3	$\pm 0,2$
R13_47	7,9	68,7	9,1	7,7	$\pm 0,2$
R13_48	7,2	71,1	9,4	7,3	$\pm 0,2$

Tableau 4.1 —

Temps de retard à l'allumage t_r et fréquences de coupure f_c . Les valeurs de t_r sont connues à $0,8 \mu$ s près.

la même épaisseur, le temps de transit des trous dans la couche de TPD est négligeable. On a donc la relation :

$$t_r = \frac{d}{\mu F} \quad (4.1)$$

où d est l'épaisseur de la couche d'Alq₃, μ la mobilité des électrons dans ce matériau et F le champ électrique appliqué.

Au cours de nos mesures, F était de l'ordre de 10^6 V/cm, et $d = 75$ nm dans nos échantillons. Le délai t_r étant de l'ordre de $10 \mu\text{s}$ (voir le tableau 4.1), d'après l'équation (4.1), la mobilité des électrons dans Alq₃ serait donc de l'ordre de : $\mu \approx 75 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Or, à température ambiante et pour un champ appliqué de 10^6 V/cm, la mobilité des électrons dans Alq₃ est de l'ordre de $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [47]. Notre hypothèse de départ, à savoir l'absence de barrières de potentiel, est donc complètement erronée. Le retard t_r est causé principalement par des barrières de potentiel.

Les fréquences de coupure f_c qui ont été mesurées sont dues quant à elles aux constantes RC des diodes. Considérons le cas de l'échantillon R6_20 dont la réponse à un créneau de tension de 14,5 V est donnée sur la figure 4.15. Sa résistance peut être évaluée grâce à la pente de sa caractéristique courant-tension, et sa capacité peut être estimée en assimilant cette diode à un condensateur plan. La constante RC ainsi obtenue est de l'ordre de $15 \mu\text{s}$, à comparer avec le temps de descente du signal d'électroluminescence qui pour cet échantillon est d'environ $20 \mu\text{s}$.

Tout comme les caractéristiques courant-tension, ces résultats montrent que le recuit de l'ITO n'a aucun effet notable sur les performances des diodes électroluminescentes organiques. Rappelons en effet que R12_42, R12_43 et R13_48 ont été recuits. Or, les trois échantillons du run 12 ont reçu leur ITO au cours du même dépôt, de même que R13_45, R13_47 et R13_48.

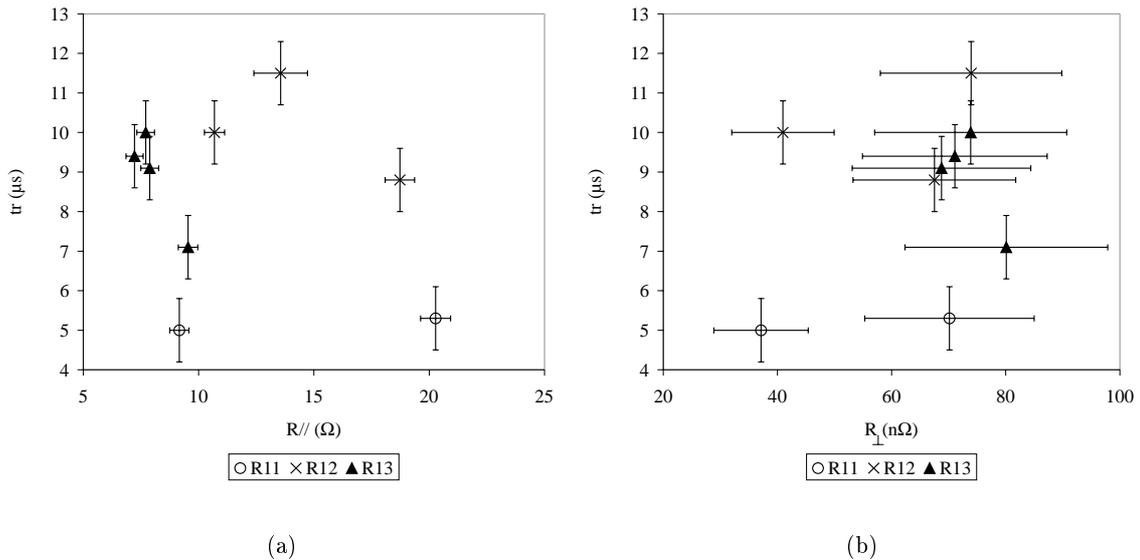


Figure 4.16 —

Temps de retard t_r des échantillons de la seconde série en fonction de la résistance de l'ITO mesurée parallèlement (a) ou perpendiculairement (b) au plan des couches.

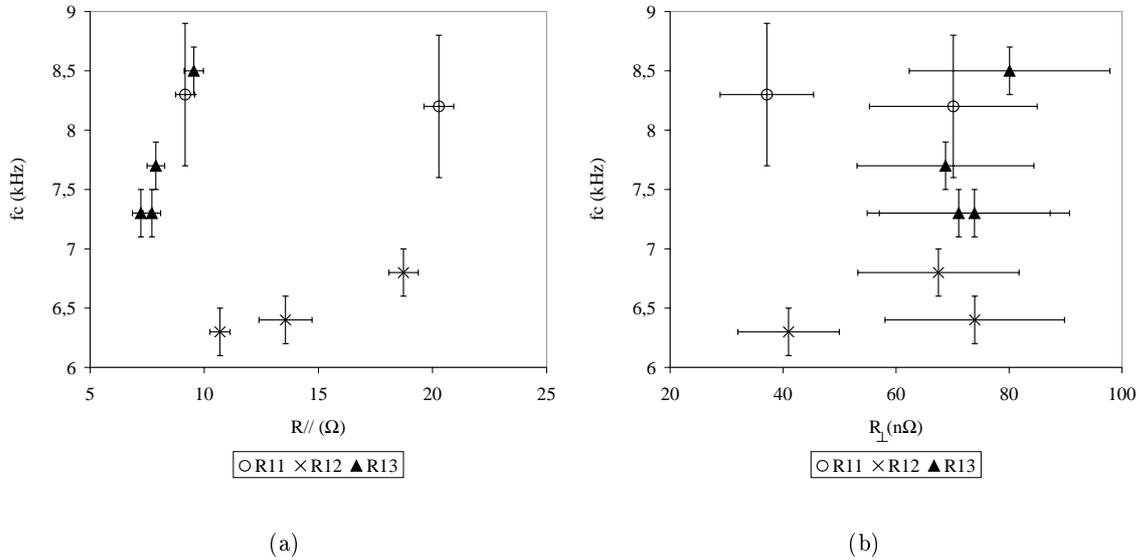


Figure 4.17 —

Fréquence de coupure f_c des échantillons de la seconde série en fonction de la résistance de l'ITO mesurée parallèlement (a) ou perpendiculairement (b) au plan des couches.

La comparaison des échantillons ayant le même ITO et appartenant au même run ne fait apparaître aucune amélioration qu'on puisse attribuer au recuit de l'ITO.

Le délai t_r et la fréquence de coupure f_c n'ont pas non plus de lien évident avec la résistance de la couche d'ITO, comme on peut le voir sur les figures 4.16 et 4.17. L'absence de corrélation entre t_r et la résistance de l'ITO est en accord avec la conclusion à laquelle nous sommes arrivés précédemment, à savoir que t_r est essentiellement dû à des barrières de potentiel.

4.2.3 Rendement d'électroluminescence

La détermination du rendement d'électroluminescence nécessite de connaître le nombre de photons émis par la diode que l'on caractérise, c'est-à-dire la puissance de la lumière. Cette mesure est faite au Laboratoire Composants Organiques à l'aide d'une photodiode en silicium. Cette photodiode est calibrée pour différentes longueurs d'onde. Elle est appliquée contre la diode électroluminescente pendant la mesure. Pour chaque valeur de la tension de polarisation, on mesure le courant injecté et la puissance lumineuse émise. L'acquisition des données est pilotée par ordinateur.

Les courbes obtenues représentent la puissance lumineuse (en μW) en fonction du courant injecté (en mA). L'exemple de la diode R11_49 est donné sur la figure 4.18. Cette courbe est une droite dont la pente permet de calculer le rendement. En effet, le nombre de photons n_{ph} collecté pendant la durée d'observation t est donné par :

$$n_{ph} = \frac{Pt}{E_{ph}}$$

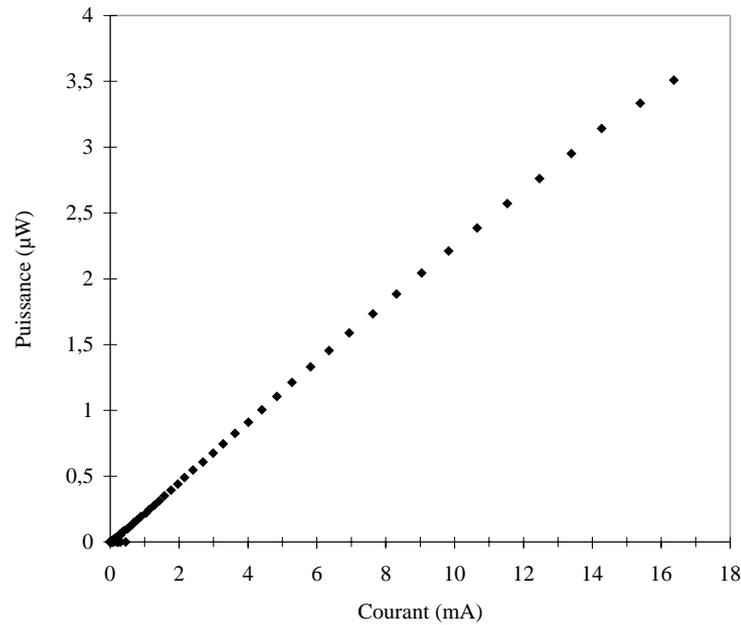


Figure 4.18 —
 Courbe donnant la puissance lumineuse émise en fonction du courant injecté pour l'échantillon R11_49

où P est la puissance lumineuse et où E_{ph} est l'énergie des photons. Le nombre d'électrons n_e injectés dans la structure pendant la même durée t est donné par :

$$n_e = \frac{It}{e}$$

où I est le courant injecté et e la charge élémentaire de l'électron. On en déduit le rendement quantique externe η défini par :

$$\eta = \frac{n_{ph}}{n_e} = \frac{P}{I} \frac{e}{E_{ph}}. \quad (4.2)$$

Le rendement d'électroluminescence a été mesuré pour les échantillons des runs 11 et 14. Les résultats sont donnés dans le tableau 4.2.

Echantillon	structure	rendement externe (%)	rendement externe moyen (%)
R11_49	cavité	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$8,95 \cdot 10^{-3}$
R11_51	cavité	$8,4 \cdot 10^{-3}$	
R11_52	standard	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
R14_60	cavité	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$
R14_61	standard	$5,2 \cdot 10^{-3}$	
R14_62	standard	$5,3 \cdot 10^{-3}$	
R14_63	standard	$4,8 \cdot 10^{-3}$	

Tableau 4.2 —
 Rendements d'électroluminescence des échantillons des runs 11 et 14. Les diodes "standard" n'ont pas de miroir sous la couche d'ITO. Toutes les mesures ont été faites à travers les cathodes semi-transparentes.

D'après ces quelques mesures, sur un run donné le rendement des cavités est en moyenne deux fois supérieur à celui des diodes standard. Cette augmentation d'un facteur 2 est simplement due au fait que le miroir qui se trouve entre l'ITO et le substrat réfléchit les photons émis en direction du substrat. En d'autres termes, les échantillons avec cavité émettent la même quantité de photons que les échantillons sans cavité, ni plus, ni moins. Cela signifie qu'une microcavité n'amplifie pas l'émission totale d'une diode électroluminescente. En revanche, comme nous le verrons dans la partie 4.3, elle privilégie l'émission dans les longueurs d'onde de résonance au détriment des longueurs d'onde non résonnantes.

4.3 Caractérisation optique

Les échantillons ont été caractérisés par photoluminescence et électroluminescence. Certains spectres d'électroluminescence ont été mesurés au Laboratoire Composants Organiques immédiatement après la fabrication des échantillons. L'essentiel des spectres de photoluminescence / électroluminescence ont été mesurés à l'ISEB. Les bancs de mesure des deux laboratoires sont décrits dans la partie 4.3.1.

Nous avons étudié la modification du spectre d'émission et du diagramme de rayonnement par les microcavités. Les résultats expérimentaux sont donnés dans les parties 4.3.2 et 4.3.3 et confrontés aux résultats théoriques. Sauf indication contraire, les calculs ont été faits en utilisant comme valeurs d'indices de réfraction :

- ceux de la figure 4.2 pour les matériaux organiques et le miroir épais situé entre le substrat et la couche d'ITO,
- celui de la figure 4.4(b) pour la cathode semi-transparente,
- et pour l'ITO, l'indice représenté sur la figure 4.3.

De plus, la couche de LiF (lorsqu'elle existe) a été négligée, et on a supposé que l'émission des cavités est due à un plan de dipôles placés à l'interface Alq₃ / TPD et orientés de manière isotrope.

4.3.1 Présentation des bancs de mesure

Le banc d'électroluminescence du LCO comporte un spectromètre Jobin-Yvon couplé à un détecteur CCD multicanal amplifié Hamamatsu. Les échantillons sont montés sur un goniomètre qui permet de choisir la direction d'observation θ avec une précision de $\pm 1^\circ$.

Le banc de l'ISEB est représenté sur la figure 4.19. Il peut fonctionner soit en photoluminescence, soit en électroluminescence. Dans le premier cas, l'excitation de l'échantillon est réalisée grâce aux raies UV émises par le laser Argon. L'excitation lumineuse est transmise à l'échantillon par le biais de la fibre optique (FO) dont l'extrémité fait un angle constant de 45° avec la surface de l'échantillon. Alternativement, une source de courant permet de travailler en électroluminescence.

L'échantillon est monté sur une platine tournante qui permet de définir la direction d'observation avec une précision de $\pm 0,5^\circ$. La lumière émise par l'échantillon est focalisée sur la fente d'entrée du monochromateur grâce aux lentilles. Le diaphragme placé entre celles-ci garantit la directivité de la détection. Son ouverture a été choisie de telle sorte que les photons collectés sont émis dans un cône de 7° . Le signal est dirigé à travers le monochromateur vers le photomultiplicateur (PMT) à cathode d'AsGa dont la sensibilité est quasiment indépendante de la longueur d'onde dans le spectre visible. On a choisi une largeur de $100 \mu\text{m}$ pour les fentes d'entrée et de sortie du monochromateur, ce qui pour ce matériel correspond à une

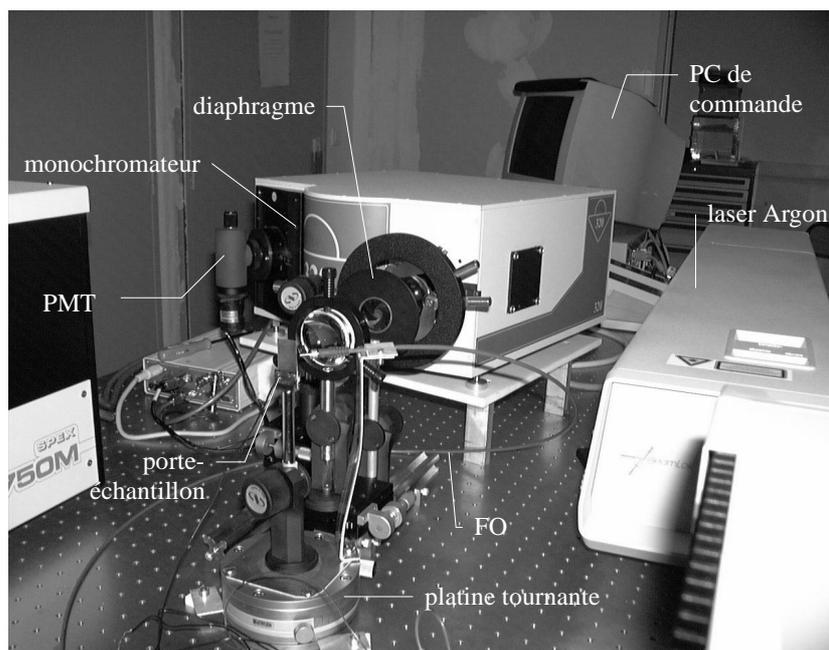


Figure 4.19 —
Banc de caractérisation optique du Département d'Optoélectronique de l'ISEB

résolution spectrale de 3,6 nm. Un ordinateur permet de commander le monochromateur et de stocker les résultats des mesures.

4.3.2 Analyse spectrale

Structure de référence

La structure de référence est celle d'une diode électroluminescente organique "standard", dotée d'une cathode semitransparente. Elle est fabriquée sur un substrat verre/ITO fourni par Thomson. La figure 4.20 représente sa structure ainsi que son spectre d'électroluminescence mesuré à travers la cathode dans la direction normale aux couches. Ce spectre est peu différent du spectre de fluorescence d' Alq_3 . Le maximum d'émission est à 535 nm, contre 520 nm pour la fluorescence, et la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de la centaine de nm.

La différence entre la position des maxima d'émission en fluorescence et en électroluminescence s'explique par la présence dans la diode d'une cathode réfléchissante. Celle-ci modifie le champ électromagnétique dans son voisinage, et en particulier dans la couche d' Alq_3 . De fait, la structure de référence est celle d'une "microcavité" dont l'un des "miroirs" est en verre. Ayant un faible facteur de qualité, cette "cavité" modifie peu l'émission spontanée dans la direction perpendiculaire aux couches.

Microcavités

Rôle de la longueur de la cavité

Conformément aux prédictions théoriques du chapitre 2, les microcavités introduisent des *résonances* : l'émission spontanée est amplifiée pour les longueurs d'onde qui vérifient la condition de résonance (2.93) et supprimée hors résonance. Dans la direction perpendiculaire

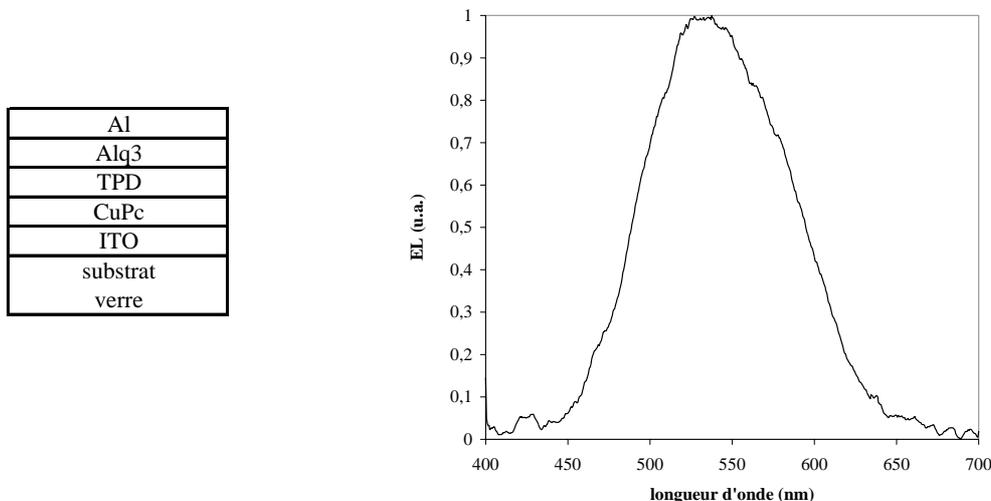


Figure 4.20 —
Structure et spectre d'électroluminescence dans la direction perpendiculaire aux couches de la diode de référence

aux couches, définie par $\theta = 0$, (2.93) devient :

$$\lambda_r = \frac{2}{m}L. \quad (4.3)$$

λ_r est la longueur d'onde de résonance du mode m , m est un entier, et L est la longueur optique de la cavité définie par :

$$L = \sum_i n_i d_i + \sum_{j=1}^2 L_{pj} \quad (4.4)$$

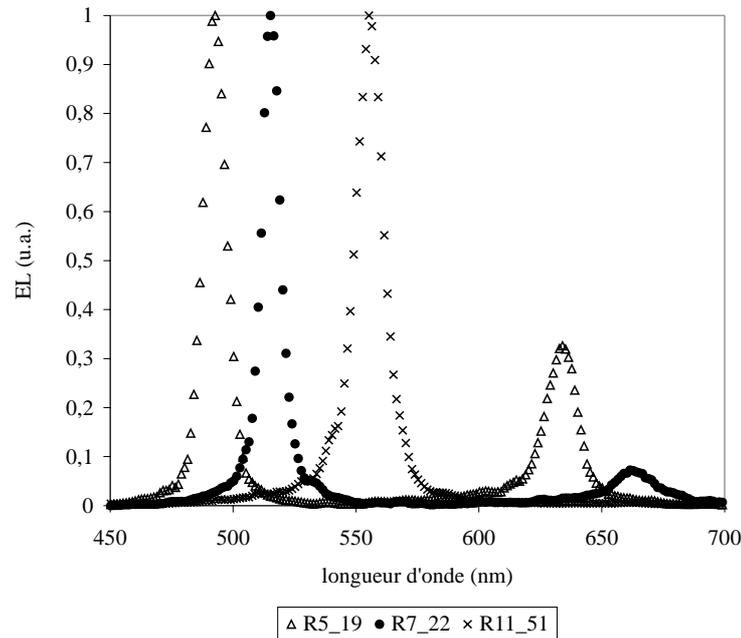
où L_{pj} est la profondeur de pénétration du champ électromagnétique dans le miroir n^o j , n_i et d_i sont l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche i , et la sommation se fait sur les i couches contenues dans la cavité.

La position des pics est donc déterminée par l'épaisseur des différentes couches contenues dans la structure, et en jouant sur celles-ci on peut choisir la longueur d'onde émise par la microcavité. Ceci est illustré sur la figure 4.21, où sont présentés les spectres d'électroluminescence de trois cavités. Pour ces trois échantillons, les épaisseurs des couches organiques sont 75 nm, 75 nm et 15 nm pour Alq₃, TPD et CuPc respectivement ; le miroir inférieur et la cathode d'aluminium font 100 nm et 30 nm d'épaisseur. D'une centaine de nanomètres pour le spectre de la structure de référence, la largeur à mi-hauteur de chaque mode est réduite à 10 - 20 nm. On peut déduire de ces données le facteur de qualité des modes qui est donné par :

$$Q = \frac{\lambda_r}{\Delta\lambda} \quad (4.5)$$

où λ_r et $\Delta\lambda$ sont respectivement la longueur d'onde de résonance et la largeur du mode.

Le spectre émis par une cavité peut être calculé grâce au formalisme des matrices de diffusion présenté au chapitre 2 et avec \mathcal{F} , le spectre de fluorescence d'Alq₃. En effet, le



Echantillon	d_{ITO} (nm)	mode $m = 4$			mode $m = 3$		
		λ_r (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	Q	λ_r (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	Q
R5_19	295	493	11	44,8	635	15	42,3
R7_22	320	515	9	57,2	664	20	33,2
R11_51	235				555	13	42,7

Figure 4.21 —

Spectres d'électroluminescence de trois cavités de longueurs différentes. Le miroir inférieur, les couches de CuPc, TPD, Alq₃ et les cathodes ont pour épaisseurs respectives 100 nm, 15 nm, 75 nm, 75 nm et 30 nm. Les épaisseurs d'ITO ainsi que les caractéristiques de chaque mode sont données dans le tableau.

premier permet de calculer la fonction $\gamma(\mathbf{k})$ qui traduit de quelle manière la microcavité modifie un champ de longueur d'onde et de direction de propagation donnés (voir le chapitre 2, partie 2.3). Par ailleurs, d'après l'équation (2.62), la forme du spectre émis par la cavité est donnée par le produit de γ et de \mathcal{F} . La figure 4.22 montre le résultat obtenu dans le cas de l'échantillon R11.51. On a employé dans ce calcul le même indice de réfraction pour les deux miroirs (celui de l'aluminium massif, présenté sur la figure 4.2(d)). On constate que la largeur à mi-hauteur du pic est sous-estimée. Cela tient au choix de l'indice de réfraction des miroirs qui a conduit à une surévaluation de leur coefficient de réflexion (en particulier pour la cathode semi-transparente).

Electroluminescence et photoluminescence

Certains échantillons ont été caractérisés à la fois par photoluminescence et par électroluminescence. Au cours de ces mesures, on a observé un décalage de 2 à 4 nm du spectre de photoluminescence vers les grandes longueurs d'onde par rapport au spectre d'électroluminescence. Ce phénomène est illustré sur la figure 4.23 dans le cas de l'échantillon R6_16. Ce résultat est en contradiction avec les observations de Nakayama [77] qui a observé

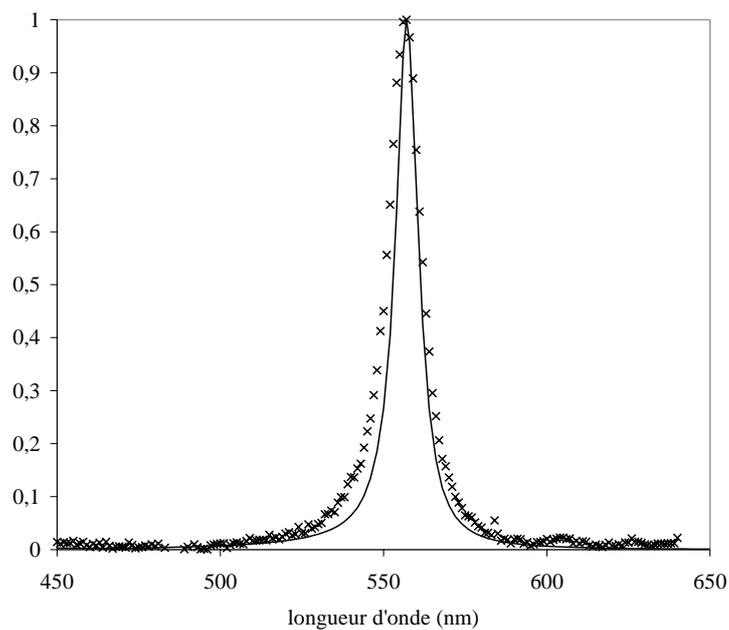


Figure 4.22 —
Spectres calculé (trait plein) et mesuré par électroluminescence (croix) de l'échantillon R11_51.

un décalage dans le sens inverse : des longueurs d'onde de résonance plus petites pour la photoluminescence que pour l'électroluminescence.

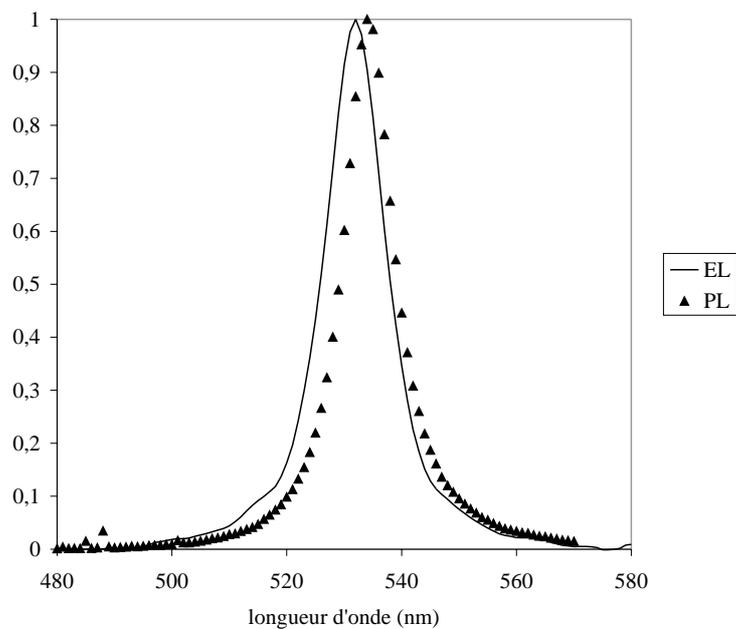


Figure 4.23 —
Spectres de photoluminescence (PL) et d'électroluminescence (EL) de l'échantillon R6_16.
Épaisseur des couches : cathode aluminium : 30 nm, Alq₃ : 75 nm, TPD : 30 nm, CuPc : 15 nm, ITO : 250 nm.

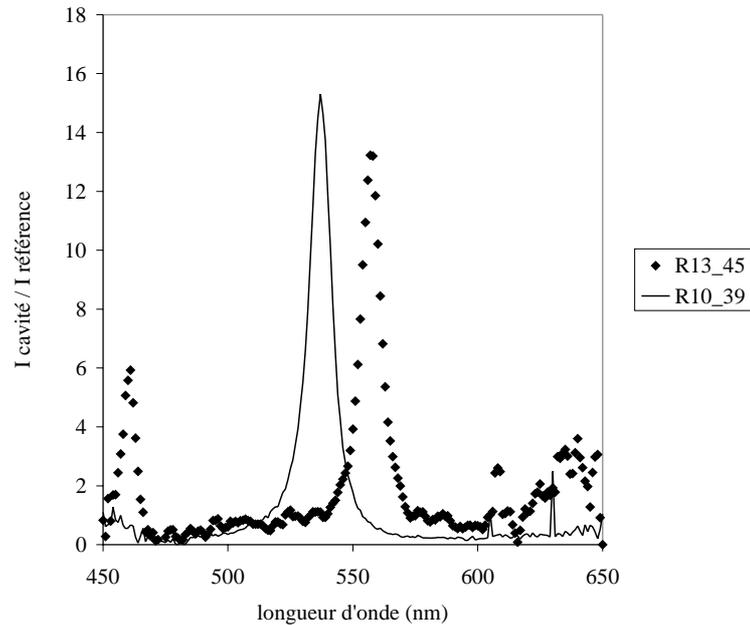


Figure 4.24 —
Amplification des échantillons R13_45 et R10_39 par rapport à la structure de référence.

La différence entre les spectres de photoluminescence et d'électroluminescence peut s'expliquer par le fait que les excitons ne sont pas créés au même endroit au cours des deux types d'expérience. En photoluminescence, les photons sont absorbés près de la surface de l'échantillon, tandis qu'en électroluminescence les charges se recombinent à proximité de l'interface TPD / Alq₃.

Amplification par rapport à la structure de référence

Afin de vérifier qu'il y a bien un effet de cavité dans nos structures, et pas seulement un filtrage, il faut s'assurer que les longueurs d'onde résonnantes sont bien amplifiées par rapport à la structure de référence. Comme on l'a vu dans la partie 4.2.3, la présence du miroir inférieur conduit simplement à une multiplication par 2 de l'intensité totale émise à travers la cathode semi-transparente. Par intensité totale, on désigne ici l'émission de la diode électroluminescente intégrée sur tout le spectre. Cela revient à écrire :

$$\int S_c(\lambda)d\lambda = 2 \int S(\lambda)d\lambda \quad (4.6)$$

où $S(\lambda)$ et $S_c(\lambda)$ désignent respectivement les spectres de la structure de référence et d'une microcavité.

La relation (4.6) peut être utilisée pour comparer des spectres qui ont été enregistrés avec des conditions d'excitation différentes, voire avec des bancs de mesure différents. Ceci permet de déterminer le rapport entre l'intensité émise par une microcavité et celle émise par une diode de référence, longueur d'onde par longueur d'onde. Cela est illustré sur la figure 4.24 dans le cas de deux échantillons, R10_39 et R13_45, ayant respectivement 215 et 370 nm d'ITO. Ces deux échantillons sont identiques par ailleurs, avec 75 nm d'Alq₃ et de TPD, 15 nm de CuPc et des cathodes de 30 nm d'épaisseur. Sur l'ensemble de nos échantillons, nous avons observé des amplifications comprises entre 11,3 et 15,3.

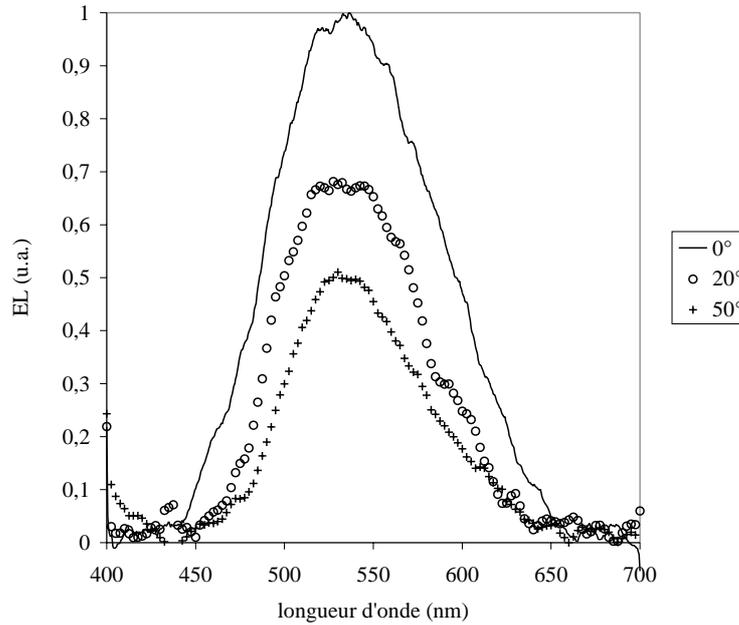


Figure 4.25 —

Spectres d'électroluminescence de la structure de référence pour trois angles d'observation. Les spectres sont normalisés par rapport à l'émission dans la direction $\theta = 0^\circ$.

4.3.3 Analyse angulaire

On a mesuré les spectres émis dans différentes directions, aussi bien pour les microcavités que pour la structure de référence.

Structure de référence

Certains des spectres d'électroluminescence obtenus avec l'échantillon de référence sont donnés sur la figure 4.25. On constate que le spectre émis est presque le même dans toutes les directions, à ceci près que sa largeur à mi-hauteur diminue légèrement lorsque l'angle d'observation θ augmente. En effet, le coefficient de réflexion de la cathode augmente avec θ , donc le facteur de qualité de la "cavité" constituée par la diode augmente aussi et la modification du spectre causée par ladite "cavité" devient plus importante.

Microcavités

Evolution du spectre avec θ

Les spectres émis par les cavités à différents angles d'observation θ ont été mesurés. Nous en avons déduit la forme du taux d'émission spontanée $\gamma(\lambda)$ dans les cavités en corrigeant les mesures grâce au spectre de fluorescence d'Alq₃. En effet, d'après l'équation (2.62) :

$$I_{mes}(\lambda) \propto \mathcal{F}(\lambda)\gamma(\lambda) \quad \Rightarrow \quad \gamma(\lambda) \propto \frac{I_{mes}(\lambda)}{\mathcal{F}(\lambda)} \quad (4.7)$$

où λ est la longueur d'onde considérée, I_{mes} est l'intensité mesurée et $\mathcal{F}(\lambda)$ est le spectre de fluorescence.

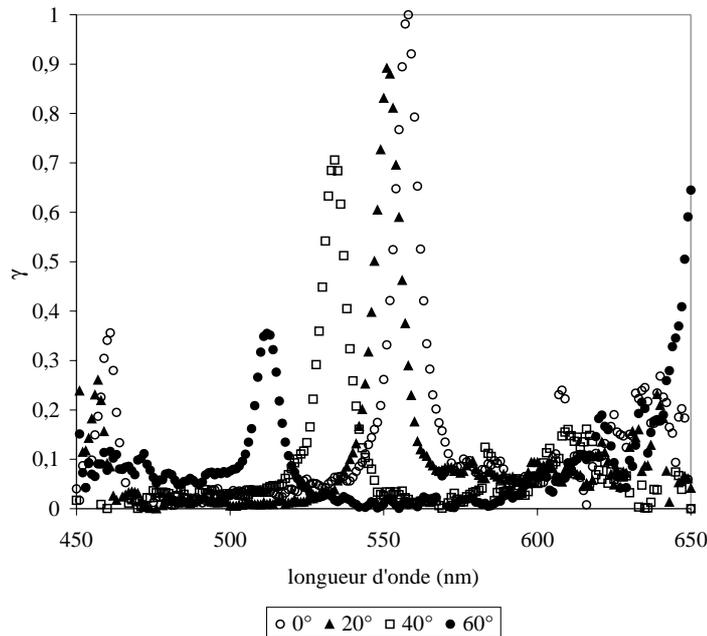


Figure 4.26 —
Taux d'émission spontanée γ obtenus à partir des spectres d'électroluminescence de l'échantillon R13-45 pour différentes valeurs de l'angle d'observation θ .

L'échantillon R13_45 a la structure suivante : Al (100 nm)/ITO (370 nm)/CuPc (15 nm)/TPD (75 nm)/Alq₃ (75 nm)/LiF (1,2 nm)/Al (30 nm). Pour cette cavité, les modes $m = 4$ et $m = 5$ sont dans le spectre de fluorescence d'Alq₃. En utilisant la relation (4.7), et en normalisant les résultats par rapport au taux d'émission spontanée à 0° , on obtient pour $\theta=0^\circ, 20^\circ, 40^\circ$ et 60° les courbes présentées sur la figure 4.26. Ces spectres ont également été calculés grâce au formalisme des matrices de diffusion. Les résultats sont donnés sur la figure 4.27.

Ces spectres font apparaître la variation des longueurs d'onde de résonance avec l'angle d'observation. Quand ce dernier augmente, l'émission de la cavité est décalée vers le bleu, conformément à la relation de résonance (2.93). La relation entre longueur d'onde de résonance et angle d'observation peut être déterminée par deux méthodes distinctes.

La première, utilisée par Masenelli et al [78], repose sur le modèle de la cavité idéale. Rappelons que ce modèle suppose que le coefficient de réflexion des miroirs est indépendant de la longueur d'onde et de l'angle d'observation. La longueur d'onde de la résonance à 0° permet de déterminer la profondeur de pénétration de l'onde dans les miroirs (voir l'équation (2.105)) qui est supposée constante. La variation de la longueur d'onde de résonance est alors donnée par la relation (2.99). Cette méthode présente plusieurs avantages : elle est rapide, facile à mettre en œuvre et elle donne d'excellents résultats pour des angles proches de la normale ($\theta = 0^\circ$). En revanche, elle donne des résultats inexacts pour les angles élevés, comme on peut le voir sur la figure 4.28.

La seconde méthode, plus rigoureuse, consiste à traiter la cavité réelle grâce au formalisme des matrices de diffusion exposé dans le chapitre 2. La dépendance des coefficients de réflexion des miroirs avec la longueur d'onde et l'angle d'incidence est alors automatiquement prise en

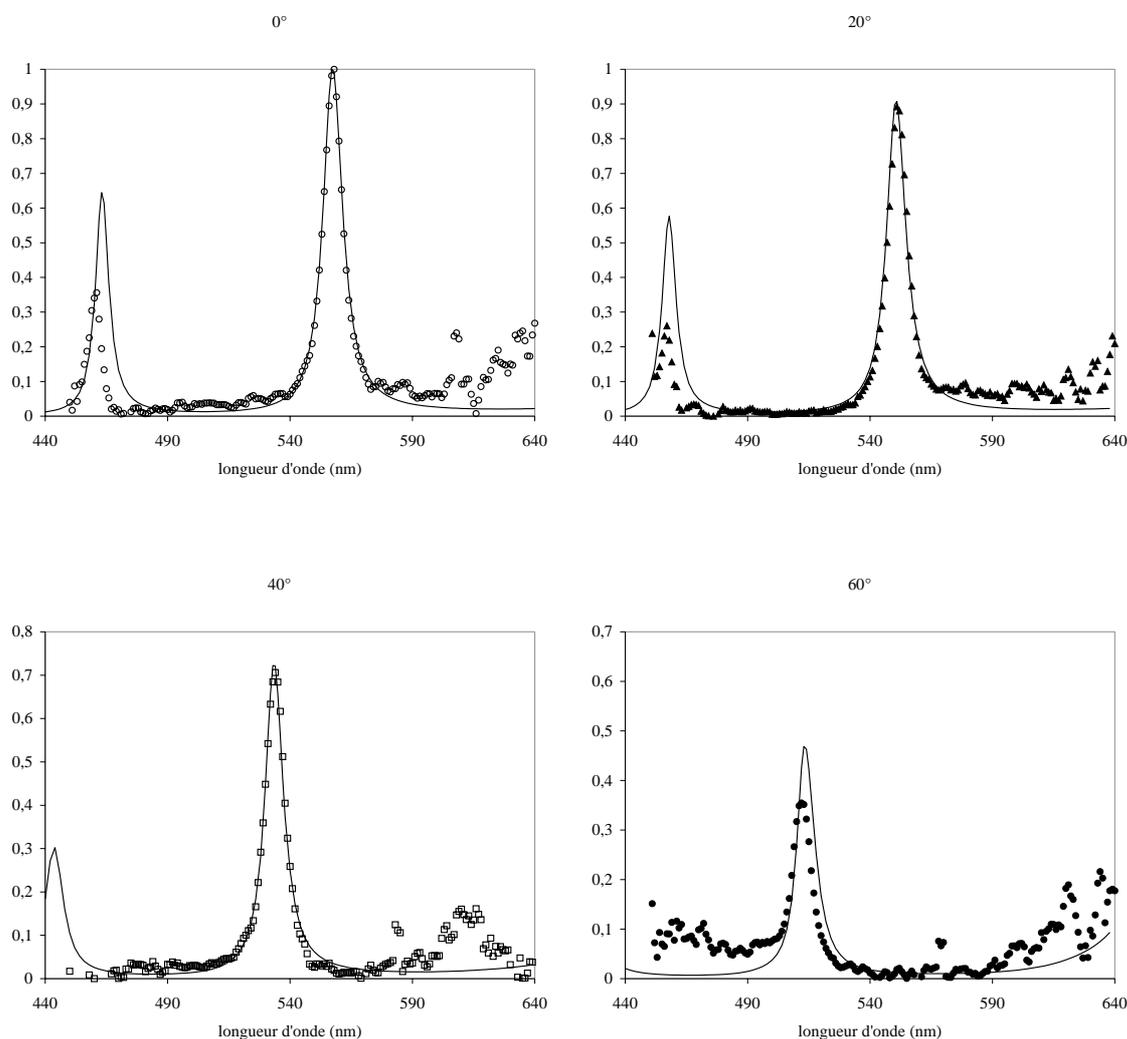


Figure 4.27 —
Taux d'émission spontanée mesuré et calculé à 0° , 20° , 40° et 60° . Les résultats ont été normalisés par rapport au taux à 0° .

compte, et il y a un bon accord entre les longueurs d'onde de résonance calculées et mesurées sur une grande plage d'angles (cf figure 4.28). L'inconvénient de cette méthode est qu'elle est plus gourmande en temps de calcul.

Diagrammes de rayonnement

A partir de résultats tels que ceux présentés sur la figure 4.26, on peut raisonner à longueur d'onde fixe et obtenir des diagrammes angulaires d'émission monochromatiques. Dans le cas de l'échantillon R13_45, nous nous sommes intéressés aux longueurs d'onde 557 nm, 544 nm et 513 nm qui sont les longueurs d'onde de résonance du mode $m = 4$ à 0° , 30° et 60° respectivement. Les diagrammes de rayonnement correspondants sont reproduits sur la figure 4.29, ainsi que les diagrammes calculés à l'aide du formalisme des matrices de diffusion. On constate que les émissions monochromatiques sont concentrées dans des lobes dont la largeur

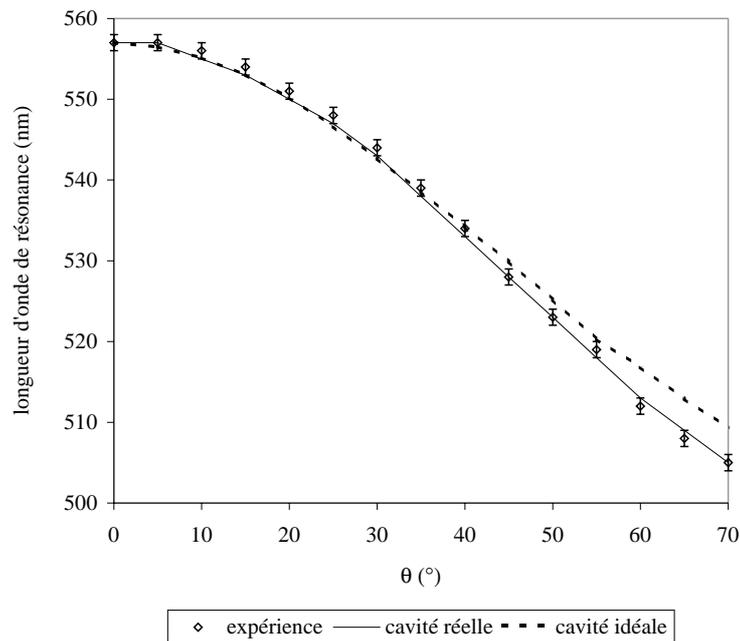


Figure 4.28 —
Variation de la longueur d'onde de résonance du mode $m = 4$ avec l'angle d'observation θ pour l'échantillon R13-45.

diminue quand l'angle de résonance augmente. Cette évolution est en accord avec l'équation (2.113).

Le diagramme de rayonnement externe ne suffit pas pour déterminer le *facteur de couplage*, c'est-à-dire le rapport entre l'intensité émise dans le lobe principal (qui est rayonné dans l'air) et l'intensité totale émise par la cavité (voir équation (2.115)). On a donc calculé les diagrammes de rayonnement internes de l'échantillon R13_45 pour les trois longueurs d'onde

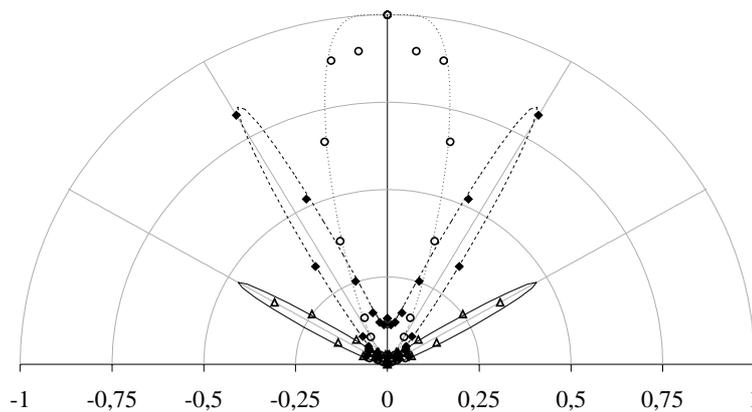
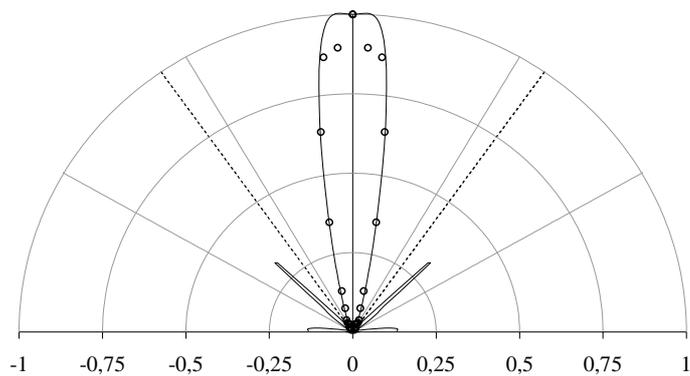
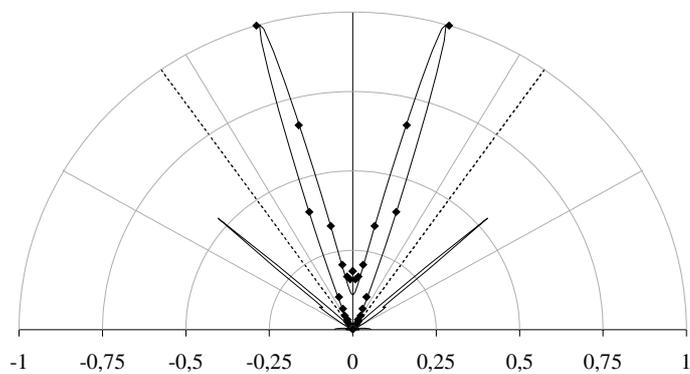


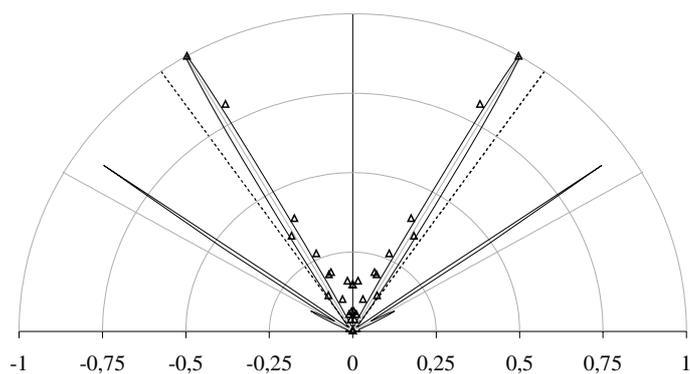
Figure 4.29 —
Diagrammes de rayonnement externes de l'échantillon R13_45 à 557 nm (ronds et ligne pointillée), 544 nm (losanges et tirets) et 513 nm (triangles et ligne pleine). Les symboles donnent les points expérimentaux, les lignes correspondent aux diagrammes calculés. L'angle qui apparaît sur cette figure est l'angle d'observation dans l'air.



(a) 557 nm



(b) 544 nm



(c) 513 nm

Figure 4.30 —

Diagrammes de rayonnement internes normés de l'échantillon R13_45 à 557 nm, 544 nm et 513 nm. L'angle qui apparaît ici est l'angle θ_{int} dans la couche d'Alq₃. Les lignes en gras pointillé indiquent l'angle critique (35°) au-delà duquel la lumière n'est pas rayonnée dans l'air.

557 nm, 544 nm et 513 nm (voir figure 4.30). D'après la relation de Snell-Descartes, si une onde électromagnétique se propage dans la couche d'Alq₃ dans une direction définie par un angle $\theta_{int} > \theta_c$, avec

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{1}{n_{\text{Alq}_3}}\right)$$

où n_{Alq_3} est l'indice de réfraction d'Alq₃, alors elle est totalement réfléchie et ne peut se propager dans l'air. Aux longueurs d'onde que nous considérons ici, $\theta_c \approx 35^\circ$ donc les lobes qui existent au-delà de cet angle correspondent à des ondes qui sont soit rayonnées dans le substrat, soit guidées. Les facteurs de couplage que nous avons calculés pour cet exemple sont : 0,77 à 557 nm, 0,73 à 544 nm et 0,56 à 513 nm. On constate que plus la direction de résonance du lobe principal est éloignée de la normale et plus les pertes augmentent. Cela tient au fait que l'absorption de la cathode augmente avec l'angle.

Nous nous sommes aussi intéressés à la dépendance en θ du taux d'émission spontanée des cavités. La figure 4.31 donne pour l'échantillon R11_51 la fonction $\Gamma(\theta)$ définie par :

$$\Gamma(\theta) = \frac{\int \gamma(\lambda, \theta) d\lambda}{\int \gamma(\lambda, 0) d\lambda}$$

où $\gamma(\lambda, \theta)$ est le taux d'émission spontanée de la cavité à la longueur d'onde λ et dans la direction définie par l'angle θ . $\Gamma(\theta)$ représente l'intensité totale émise dans la direction θ , normalisée par rapport à l'émission selon la normale.

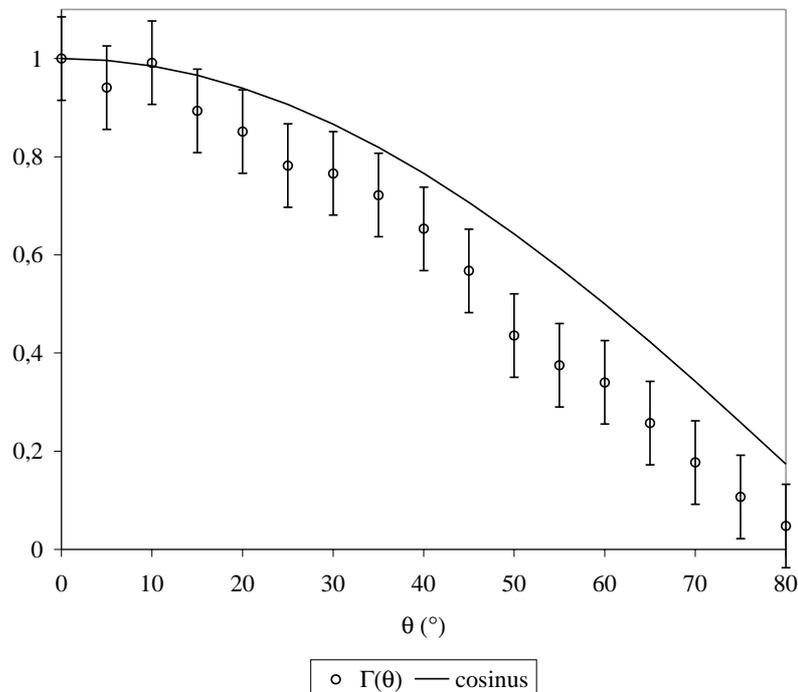


Figure 4.31 —

Dépendance du taux d'émission spontanée total (intégré sur λ) avec l'angle d'observation pour l'échantillon R11_51.

On observe que cette courbe est légèrement inférieure à celle d'un cosinus. La différence entre cette structure et une source lambertienne pourrait être due à l'évolution de l'absorption de la cathode avec l'angle θ .

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les méthodes de caractérisation employées pour étudier nos échantillons, ainsi que les résultats expérimentaux et théoriques que nous avons obtenus.

Il est essentiel de connaître l'épaisseur et l'indice de réfraction de chaque couche pour modéliser les microcavités par le formalisme des matrices de diffusion. Nous avons présenté dans la partie 4.1 les outils qui nous ont permis de mesurer les épaisseurs, ainsi que les sources qui nous ont fourni les indices des matériaux organiques et de l'aluminium. L'indice de l'ITO a été mesuré à une longueur d'onde précise. A partir de cette valeur et des caractéristiques optiques de deux de nos microcavités, nous avons calculé la variation de l'indice de l'ITO en fonction de la longueur d'onde. Nous avons estimé à 5% l'incertitude sur le résultat obtenu.

Les mesures de caractérisation électrique ont été présentées dans la partie 4.2. Elles nous ont permis de mettre en évidence le fait que la résistance de l'ITO n'a pas une influence déterminante sur les caractéristiques courant-tension des diodes électroluminescentes organiques étudiées au cours de ce travail. De plus, le recuit de l'ITO n'apporte aucune amélioration, ce qui signifie

- que les conditions dans lesquelles le recuit a été pratiqué ne modifient pas sensiblement les propriétés de l'ITO,
- et / ou que les limitations des diodes ne viennent pas de l'anode.

La mesure de la réponse des diodes électroluminescentes à une excitation variable dans le temps a montré qu'il s'écoule un certain délai t_r entre l'établissement du champ électrique et le début de l'électroluminescence. L'ordre de grandeur de t_r prouve que ce délai est causé principalement par une ou des barrières de potentiel. Les fréquences de coupure qui ont été mesurées sont comprises entre 6,3 kHz et 8,5 kHz.

Les résultats de caractérisation optique sont présentés dans la partie 4.3. L'influence des microcavités sur la forme des spectres et les diagrammes angulaires d'émission a été démontrée. Elle est en accord avec les calculs basés sur le formalisme des matrices de diffusion qui a été développé au chapitre 2. L'émission monochromatique est concentrée dans des lobes orientés sur les directions vérifiant la condition de résonance. Cette concentration produit une augmentation de l'intensité rayonnée selon ces directions. Nous avons observé dans nos structures une amplification selon la normale d'un facteur compris entre 11,3 et 15,3. Nous avons montré sur un exemple qu'une microcavité ne modifie quasiment pas l'intensité lumineuse totale émise par une diode, ce qui est en accord avec les mesures de rendement d'électroluminescence.

Conclusion et perspectives

Le travail présenté dans ce mémoire concerne la réalisation et l'étude de diodes électroluminescentes organiques à microcavités résonnantes.

La première étape de ce travail a consisté à modéliser ce type de structures. Pour cela, nous avons utilisé le formalisme des matrices de diffusion. Cet outil a permis de calculer le taux d'émission spontanée d'une cavité, dans le cas limite du couplage faible entre le champ électromagnétique et la matière. Ces calculs ont permis de montrer que les propriétés des cavités (condition de résonance, ouverture des lobes) dépendent du coefficient de réflexion des miroirs et de la longueur optique des cavités. De plus, on a montré qu'une microcavité ne permet pas de modifier de façon importante le taux d'émission spontanée total d'un matériau dont le spectre d'émission est large.

L'indice de l'ITO étant susceptible de varier de façon importante selon les conditions dans lesquelles ce matériau est déposé, il était nécessaire de déterminer l'indice de notre ITO. Celui-ci a été mesuré à une longueur d'onde précise. A partir de cette valeur et des caractéristiques optiques de deux de nos microcavités, nous avons calculé la variation de l'indice de l'ITO en fonction de la longueur d'onde. Nous avons estimé à 5% l'incertitude sur le résultat obtenu. La connaissance de l'indice de l'ITO nous a permis de déterminer l'épaisseur de cette couche pour chaque échantillon, et de pallier ainsi à l'incertitude des mesures d'épaisseur, qui peut être particulièrement élevée pour ce matériau.

Les résultats de caractérisation optique ont permis de mettre en évidence l'influence des microcavités sur la forme des spectres et les diagrammes angulaires d'émission. Ces résultats sont en accord avec les calculs basés sur le formalisme des matrices de diffusion. L'émission monochromatique est concentrée dans des lobes orientés sur les directions vérifiant la condition de résonance. Cette concentration produit une augmentation de l'intensité rayonnée selon ces directions. Nous avons observé dans nos structures une amplification selon la normale d'un facteur compris entre 11,3 et 15,3. Nous avons également vérifié qu'une microcavité ne modifie quasiment pas l'intensité lumineuse totale émise par la diode, ce qui est en accord avec la théorie et avec les mesures de rendement d'électroluminescence.

Nous avons étudié l'influence des électrodes sur les caractéristiques électriques des échantillons. Les mesures nous ont permis de mettre en évidence le fait que la résistance de l'ITO n'a pas une influence déterminante sur les caractéristiques courant-tension des diodes

électroluminescentes organiques, et qu'un recuit de l'ITO d'une demi-heure, à 250°C, effectué à l'air, n'apporte aucune amélioration. Il a été observé qu'une fine couche de LiF permet d'améliorer l'injection des électrons dans Alq₃ lorsque la cathode est constituée d'une couche semi-transparente d'aluminium.

La réponse des diodes électroluminescentes à une excitation variable dans le temps montre qu'il existe un certain délai t_r entre l'établissement du champ électrique et le début de l'électroluminescence. L'ordre de grandeur de t_r prouve que ce délai est causé principalement par une ou des barrières de potentiel. Les fréquences de coupure qui ont été mesurées sont comprises entre 6,3 kHz et 8,5 kHz.

Perspectives

Les microcavités que nous avons fabriquées et étudiées ici ont des performances modestes, tant en termes de rendement que de vitesse. Plusieurs pistes sont envisageables pour les améliorer.

Le dopage de la couche émissive avec une molécule judicieusement choisie permettrait d'améliorer le rendement. Le dopant doit être choisi de telle manière que le transfert d'énergie excitonique de type Förster soit possible depuis Alq₃ vers cette molécule. De plus, si on choisit une molécule dont le spectre d'émission est étroit, les cavités seront plus efficaces.

Une autre voie possible pour augmenter le rendement des cavités est de fabriquer des structures inversées, où la cathode est le miroir inférieur et non plus le miroir supérieur. Il serait ainsi possible d'utiliser des cathodes épaisses donc plus réfléchissantes et plus conductrices. Avec une structure inversée, on pourrait également envisager de remplacer le miroir supérieur métallique par un miroir de Bragg. L'intérêt d'un tel miroir est double :

- il est possible de contrôler son coefficient de réflexion, contrairement à celui d'un miroir métallique qui est fixé par l'indice de réfraction du métal,
- son absorption est plus faible que celle d'un miroir métallique.

La difficulté majeure à surmonter pour cela est la maîtrise du dépôt de l'ITO sur les couches organiques.

Deux facteurs limitent la vitesse des diodes : le retard à l'allumage t_r et la fréquence de coupure, relativement faible.

Le retard t_r est causé par le transport des porteurs de charges des électrodes vers la zone de recombinaison (franchissement des barrières de potentiel et transit à travers les couches organiques). Il pourrait aisément être réduit en appliquant une tension positive continue à la diode [79], en restant sous le seuil de l'électroluminescence.

Par ailleurs, l'amélioration de la conduction de la cathode doit réduire la résistance série de la diode, et en réduisant la surface des échantillons on diminuera leur capacité. Ces mesures simples permettront de réduire la constante de temps RC des structures. Cependant, il est possible que des diodes électroluminescentes organiques ne puissent être modulées aux fréquences élevées utilisées dans les circuits intégrés. Il faut donc envisager d'utiliser ces composants avec des modulateurs électro-optiques externes.

A

La transformation de Power-Zienau-Woolley

A.1 Densités de polarisation et de magnétisation

A l'instar de Cohen-Tannoudji, Dupont-Roc et Grynberg [59], nous comparons la distribution de charge représentée figure A.1(a) et consistant en une charge q placée à la position \mathbf{r}_q à la distribution de référence constituée par la même charge placée à l'origine du référentiel. On peut retrouver la distribution de charge réelle à partir de cette dernière en lui ajoutant n dipôles constitués de deux charges $-q$ et $+q$ distantes de $q\mathbf{r}_q/n$ et disposées de telle sorte que la charge $-q$ d'un dipôle est superposée à la charge $+q$ du dipôle voisin (voir figure A.1(b)). Si on fait tendre n vers l'infini, on obtient une distribution continue de dipôles ponctuels donnée par la densité de polarisation :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \int_0^1 du q\mathbf{r}_q \delta(\mathbf{r} - u\mathbf{r}_q) \quad (\text{A.1})$$

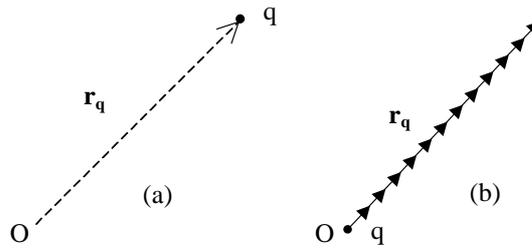


Figure A.1 —

La distribution de charge réelle représentée en (a) (charge q en \mathbf{r}_q) est équivalente à la distribution représentée en (b) (charge q en O plus n dipôles $q\mathbf{r}_q/n$).

A cette densité de polarisation est associé le courant de polarisation décrit par :

$$\mathbf{j}^{(pol)}(\mathbf{r}) = \dot{\mathbf{P}}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.2})$$

On montre [59] que la densité de courant totale est donnée par la somme :

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \mathbf{j}^{(pol)}(\mathbf{r}) + \mathbf{j}^{(mag)}(\mathbf{r})$$

où le courant de magnétisation $\mathbf{j}^{(mag)}(\mathbf{r})$ est :

$$\mathbf{j}^{(mag)}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{M}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.3})$$

avec :

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \int_0^1 du u q \mathbf{r}_q \times \dot{\mathbf{r}}_q \delta(\mathbf{r} - u \mathbf{r}_q) \quad (\text{A.4})$$

A.2 Nouveaux lagrangien et hamiltonien

Soit

$$f = - \int d^3 r \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})$$

la fonction introduite par Power, Zienau et Woolley. Le nouveau lagrangien est donné par la relation :

$$L' = L + \frac{df}{dt} \quad (\text{A.5})$$

où L est le lagrangien standard (2.15). On peut en particulier regrouper les termes $\int d^3 r \mathbf{j} \cdot \mathbf{A}$ et $\frac{df}{dt}$:

$$\begin{aligned} \int d^3 r \mathbf{j}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \frac{df}{dt} &= \int d^3 r (\mathbf{j}(\mathbf{r}) - \dot{\mathbf{P}}(\mathbf{r})) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) - \int d^3 r \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \dot{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) \\ &= \int d^3 r \mathbf{j}^{(mag)}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) - \int d^3 r \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \dot{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) \\ &= \int d^3 r (\nabla \times \mathbf{M}(\mathbf{r})) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) - \int d^3 r \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \dot{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) \\ &= \int d^3 r \mathbf{M}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}) + \int d^3 r \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}_\perp(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

L'expression du nouveau lagrangien est, d'après (2.15) et (A.6) :

$$\begin{aligned} L' = \frac{m \dot{\mathbf{r}}_q^2}{2} - V_{coul} &+ \frac{\varepsilon_0}{2} \int d^3 r [\mathbf{E}_\perp^2(\mathbf{r}) - c^2 \mathbf{B}^2(\mathbf{r})] \\ &+ \int d^3 r \mathbf{M}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}) + \int d^3 r \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}_\perp(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Nous pouvons maintenant déterminer l'expression des moments conjugués. En remplaçant $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ par son expression (A.4) et en effectuant l'intégration sur \mathbf{r} , on obtient :

$$\mathbf{p}_{L'} = m \dot{\mathbf{r}}_q + \int_0^1 du u q \mathbf{B}(\mathbf{r}_q u) \times \mathbf{r}_q \quad (\text{A.8})$$

où l'indice L' indique que ce moment est défini par rapport au nouveau lagrangien. Sachant que $\mathbf{E}_\perp = -\dot{\mathbf{A}}$, on a aussi :

$$\boldsymbol{\pi}_{m,L'} = \varepsilon_0 \dot{\mathcal{A}}_m - \mathcal{P}_{m\perp} = -[\varepsilon_0 \boldsymbol{\mathcal{E}}_{m\perp} + \mathcal{P}_{m\perp}] = -\boldsymbol{\mathcal{D}}_{m\perp} \quad (\text{A.9})$$

où \mathbf{D} est l'induction électrique.

On en déduit l'expression du nouvel hamiltonien :

$$H' = \dot{\mathbf{r}}_q \cdot \mathbf{p}_{L'} + \frac{1}{2L^3} \sum_m \left(\dot{\mathcal{A}}_m \cdot \boldsymbol{\pi}_{m,L'}^* + \dot{\mathcal{A}}_m^* \cdot \boldsymbol{\pi}_{m,L'} \right) - L'$$

soit :

$$H' = \frac{1}{2m} \left[\mathbf{p}_{L'} - \int_0^1 du u q \mathbf{B}(\mathbf{r}_q u) \times \mathbf{r}_q \right]^2 + V_{coul} + \frac{1}{2L^3} \sum_m \left[\frac{(\boldsymbol{\pi}_{m,L'} + \mathcal{P}_{m,\perp})^* \cdot (\boldsymbol{\pi}_{m,L'} + \mathcal{P}_{m,\perp})}{\varepsilon_0} + \varepsilon_0 c^2 k_m^2 \mathcal{A}_m^* \cdot \mathcal{A}_m \right] \quad (\text{A.10})$$

En particulier, le nouvel hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$H'_I = \frac{1}{2L^3} \sum_m \left[\frac{\boldsymbol{\pi}_{m,L'}}{\varepsilon_0} \cdot \mathcal{P}_{m,\perp}^* + \frac{\boldsymbol{\pi}_{m,L'}^*}{\varepsilon_0} \cdot \mathcal{P}_{m,\perp} \right] - \int_0^1 du u q \left(\mathbf{r}_q \times \frac{\mathbf{p}_{L'}}{m} \right) \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}_q u) + \frac{1}{2m} \left[\int_0^1 du u q \mathbf{B}(\mathbf{r}_q u) \times \mathbf{r}_q \right]^2 \quad (\text{A.11})$$

$$= H'_{Ipol} + H'_{Ipara} + H'_{Idia} \quad (\text{A.12})$$

Le terme H'_{Ipol} s'écrit dans l'espace réel sous la forme :

$$H'_{Ipol} = \int d^3r \frac{\boldsymbol{\Pi}_{L'}(\mathbf{r})}{\varepsilon_0} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r})$$

soit, d'après(A.9) :

$$H'_{Ipol} = - \int d^3r \frac{\mathbf{D}_\perp(\mathbf{r})}{\varepsilon_0} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.13})$$

Posons :

$$\mathbf{M}'(\mathbf{r}) = \int_0^1 du u q \left(\mathbf{r}_q \times \frac{\mathbf{p}_{L'}}{m} \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_q u)$$

H'_{Ipara} peut s'écrire :

$$H'_{Ipara} = - \int d^3r \mathbf{M}'(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.14})$$

H'_{Ipara} représente l'interaction paramagnétique entre la densité de magnétisation $\mathbf{M}'(\mathbf{r})$ et le champ magnétique $\mathbf{B}(\mathbf{r})$. H'_{Idia} est l'énergie diamagnétique de la charge dans $\mathbf{B}(\mathbf{r})$.

A.3 Développement multipolaire de l'interaction

Développons le terme H'_{Ipol} :

$$H'_{Ipol} = - \int d^3r \mathbf{E}_\perp(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}) - \int d^3r \frac{\mathbf{P}_\perp^2(\mathbf{r})}{\varepsilon_0}$$

Le deuxième terme de la relation ci-dessus ne traduit pas une interaction entre le champ et la particule, car il fait intervenir uniquement la densité de polarisation. D'après (A.1), le premier terme s'écrit :

$$H'_{I1} = - \int d^3r \int_0^1 du q \mathbf{r}_q \cdot \mathbf{E}_\perp(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - u \mathbf{r}_q) = - \int_0^1 du q \mathbf{r}_q \cdot \mathbf{E}_\perp(u \mathbf{r}_q)$$

Soit $\mathbf{d} = q \mathbf{r}_q$ le moment dipolaire de la particule. On a :

$$H'_{I1} = - \int_0^1 \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_\perp(u \mathbf{r}_q) du \quad (\text{A.15})$$

Si r_q est très petit devant la longueur d'onde de la lumière, c'est-à-dire si l'approximation des grandes longueurs d'onde est valable, on peut effectuer un développement en série de Taylor du champ électrique au voisinage de l'origine. L'hamiltonien d'interaction H'_{I1} devient alors :

$$H'_{I1} = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_\perp(\mathbf{0}) + \dots \quad (\text{A.16})$$

Considérons maintenant le terme H'_{Ipara} . Si on remplace $\mathbf{M}'(\mathbf{r})$ par son expression et si on effectue l'intégration sur \mathbf{r} , il vient :

$$H'_{Ipara} = -q \left(\mathbf{r}_q \times \frac{\mathbf{p}_{L'}}{m} \right) \cdot \int_0^1 du u \mathbf{B}(u \mathbf{r}_q) \quad (\text{A.17})$$

Si l'approximation des grandes longueurs d'onde est valable, on peut effectuer un développement en série de Taylor du champ magnétique au voisinage de l'origine. Il vient :

$$H'_{Ipara} = -\frac{1}{2} q (\mathbf{r}_q \times \dot{\mathbf{r}}_q) \cdot \mathbf{B}(\mathbf{0}) + \dots \quad (\text{A.18})$$

A.4 Quantification

On procède à la quantification de la même manière que dans le point de vue de Coulomb (voir page 27). Les nouveaux opérateurs $\hat{\mathbf{r}}_q$, $\hat{\mathbf{p}}_{L'}$, $\hat{\mathcal{A}}_{m,s}$ et $\hat{\boldsymbol{\pi}}_{m,L'}$ devant vérifier les relations de commutation canoniques, le plus simple est de leur donner les mêmes expressions que dans le point de vue de Coulomb. Ainsi :

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{r}}_q &= \mathbf{r}_q \\ \hat{\mathbf{p}}_{L'} &= -i\hbar \nabla \end{aligned}$$

Les opérateurs création et annihilation de photons sont introduits comme précédemment, et les opérateurs champ électrique, champ magnétique et potentiel vecteur ont les mêmes expressions que dans le point de vue de Coulomb.

La différence entre les points de vue de Coulomb et de Power-Zienau-Woolley est que des opérateurs ayant la même expression mathématique dans les deux points de vue ne représentent pas toujours les mêmes observables. Inversement, une observable donnée n'a généralement pas la même expression dans les deux points de vue. Par exemple, l'opérateur $\hat{\boldsymbol{\Pi}}$ représente le champ électrique transverse (au facteur $-\varepsilon_0$ près) dans le point de vue de Coulomb et l'induction électrique transverse (au facteur -1 près) dans le point de vue de Power-Zienau-Woolley.

B

Relation entre les amplitudes des champs incidents

Soit une structure entourée de deux matériaux d'indices de réfraction complexes n_0 et n_S . Deux ondes planes de pulsation ω et de vecteurs d'ondes \mathbf{k}_0^+ et \mathbf{k}_S^- sont incidentes sur la structure depuis les milieux d'indices n_0 et n_S respectivement (voir la figure B.1). Les angles θ_0 et θ_S sont liés par la relation de Snell-Descartes

$$n_0 \sin \theta_0 = n_S \sin \theta_S.$$

Considérons les ondes existant dans le milieu d'indice n_0 . Les vecteurs d'ondes des ondes se propageant dans le sens des z croissants et des z décroissants sont respectivement :

$$\mathbf{k}_0^+ = k_0 \mathbf{u}^+ = \frac{n_0 \omega}{c} \begin{vmatrix} \sin \theta_0 \cos \varphi \\ \sin \theta_0 \sin \varphi \\ \cos \theta_0 \end{vmatrix}$$

et

$$\mathbf{k}_0^- = k_0 \mathbf{u}^- = \frac{n_0 \omega}{c} \begin{vmatrix} \sin \theta_0 \cos \varphi \\ \sin \theta_0 \sin \varphi \\ -\cos \theta_0 \end{vmatrix}.$$

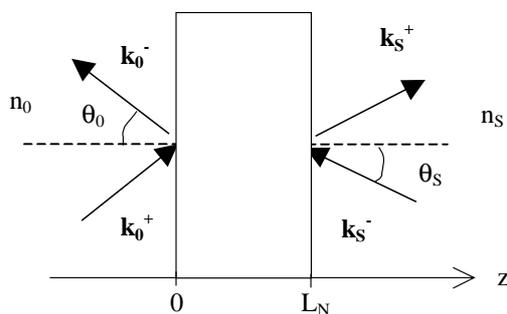


Figure B.1 —

Vecteurs d'onde des ondes incidentes et réfléchies sur la structure. Les indices n_0 et n_S et les angles θ_0 et θ_S peuvent être complexes.

A chacun de ces vecteurs d'onde sont associées deux polarisations indépendantes données par les vecteurs :

$$\mathbf{e}_1^+ = \begin{vmatrix} -\sin \varphi \\ \cos \varphi \\ 0 \end{vmatrix} \quad \mathbf{e}_2^+ = \begin{vmatrix} -\cos \theta_0 \cos \varphi \\ -\cos \theta_0 \sin \varphi \\ \sin \theta_0 \end{vmatrix}$$

et

$$\mathbf{e}_1^- = \mathbf{e}_1^+ \quad \mathbf{e}_2^- = \begin{vmatrix} \cos \theta_0 \cos \varphi \\ \cos \theta_0 \sin \varphi \\ \sin \theta_0 \end{vmatrix}$$

L'énergie transportée selon la direction z par le champ électromagnétique dans ce milieu est donnée par :

$$J_z = \frac{1}{2\mu_0} \operatorname{Re} (\mathbf{E}_0 \times \mathbf{B}_0^*)_z \quad (\text{B.1})$$

B.1 Polarisation TE

Dans ce cas, on a :

$$\mathbf{E}_0 = (E_0^+ + E_0^-) \mathbf{e}_1$$

et

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_0 &= \frac{1}{\omega} (\mathbf{k}_0^+ \times \mathbf{E}_0^+ + \mathbf{k}_0^- \times \mathbf{E}_0^-) \\ &= \frac{k_0}{\omega} (E_0^+ \mathbf{e}_2^+ + E_0^- \mathbf{e}_2^-). \end{aligned}$$

Il vient :

$$J_z = \frac{1}{2\mu_0 c} \operatorname{Re} \left[n_0^* \cos \theta_0^* \left(|E_0^+|^2 - |E_0^-|^2 + E_0^{+*} E_0^- - E_0^+ E_0^{-*} \right) \right]$$

d'où :

$$J_z = \frac{1}{2\mu_0 c} \left(|E_0^+|^2 - |E_0^-|^2 \right) \operatorname{Re} (n_0 \cos \theta_0) + \frac{1}{\mu_0 c} \operatorname{Im} (n_0 \cos \theta_0) \operatorname{Im} (E_0^{+*} E_0^-) \quad (\text{B.2})$$

Les champs \mathbf{E}_0^+ et \mathbf{E}_S^- étant incohérents, on a :

$$|E_0^-|^2 = |r E_0^+|^2 + |t' E_S^-|^2$$

où r est le coefficient de réflexion d'une onde plane incidente sur la structure depuis le côté gauche et où t' est le coefficient de transmission d'une onde plane incidente depuis le côté droit. De plus, le terme $E_0^{+*} E_0^-$ devient $r |E_0^+|^2$. L'équation (B.2) devient :

$$J_z = \frac{1}{2\mu_0 c} \left[|E_0^+|^2 \left(1 - |r|^2 \right) - |t'|^2 |E_S^-|^2 \right] \operatorname{Re} (n_0 \cos \theta_0) + \frac{1}{\mu_0 c} |E_0^+|^2 \operatorname{Im} (n_0 \cos \theta_0) \operatorname{Im} (r) \quad (\text{B.3})$$

La relation $J_z = 0$ implique que :

$$|E_S^-|^2 = \frac{|E_0^+|^2}{|t'|^2} \left\{ 1 - |r|^2 + 2 \frac{\operatorname{Im} (n_0 \cos \theta_0) \operatorname{Im} (r)}{\operatorname{Re} (n_0 \cos \theta_0)} \right\} \quad (\text{B.4})$$

Supposons que la structure séparant les deux milieux d'indices n_0 et n_S est une simple interface. Dans ce cas, on a :

$$r = \frac{n_0 \cos \theta_0 - n_S \cos \theta_S}{n_0 \cos \theta_0 + n_S \cos \theta_S} \text{ et } t' = \frac{2n_S \cos \theta_S}{n_0 \cos \theta_0 + n_S \cos \theta_S} \quad (\text{B.5})$$

Il vient :

$$1 - |r|^2 = 2 \frac{n_0 \cos \theta_0 n_S^* \cos \theta_S^* + n_0^* \cos \theta_0^* n_S \cos \theta_S}{|n_0 \cos \theta_0 + n_S \cos \theta_S|^2}$$

et

$$\text{Im}(r) = 2 \frac{\text{Im}(n_0 \cos \theta_0 n_S^* \cos \theta_S^*)}{|n_0 \cos \theta_0 + n_S \cos \theta_S|^2}.$$

On en déduit :

$$\frac{1 - |r|^2}{|t'|^2} = \frac{\text{Re}(n_0 \cos \theta_0) \text{Re}(n_S \cos \theta_S) + \text{Im}(n_0 \cos \theta_0) \text{Im}(n_S \cos \theta_S)}{|n_S \cos \theta_S|^2}$$

et

$$2 \frac{\text{Im}(n_0 \cos \theta_0) \text{Im}(r)}{\text{Re}(n_0 \cos \theta_0) |t'|^2} = \frac{[\text{Im}(n_0 \cos \theta_0)]^2 \text{Re}(n_S \cos \theta_S)}{\text{Re}(n_0 \cos \theta_0) |n_S \cos \theta_S|^2} - \frac{\text{Im}(n_0 \cos \theta_0) \text{Im}(n_S \cos \theta_S)}{|n_S \cos \theta_S|^2}$$

On trouve finalement :

$$|E_S^-|^2 = |E_0^+|^2 \frac{\text{Re}(n_S \cos \theta_S) |n_0 \cos \theta_0|^2}{\text{Re}(n_0 \cos \theta_0) |n_S \cos \theta_S|^2} \quad (\text{B.6})$$

B.2 Polarisation TM

Dans ce cas, on a :

$$\mathbf{E}_0 = E_0^+ \mathbf{e}_2^+ + E_0^- \mathbf{e}_2^-$$

et

$$\mathbf{B}_0 = \frac{k_0}{\omega} (E_0^+ + E_0^-) \mathbf{e}_1.$$

$$J_z = \frac{1}{2\mu_0 c} \left(|E_0^+|^2 - |E_0^-|^2 \right) \text{Re}(n_0^* \cos \theta_0) - \frac{1}{\mu_0 c} \text{Im}(n_0^* \cos \theta_0) \text{Im}(E_0^+ E_0^{-*}) \quad (\text{B.7})$$

Les champs \mathbf{E}_0^+ et \mathbf{E}_S^- étant incohérents, la relation $J_z = 0$ implique que :

$$|E_S^-|^2 = \frac{|E_0^+|^2}{|t'|^2} \left\{ 1 - |r|^2 + 2 \frac{\text{Im}(n_0^* \cos \theta_0) \text{Im}(r)}{\text{Re}(n_0^* \cos \theta_0)} \right\} \quad (\text{B.8})$$

Si la structure séparant les deux milieux d'indices n_0 et n_S est une simple interface, on a :

$$r = \frac{n_S \cos \theta_0 - n_0 \cos \theta_S}{n_S \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_S} \text{ et } t' = \frac{2n_S \cos \theta_S}{n_S \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_S} \quad (\text{B.9})$$

Des calculs similaires à ceux qui ont été faits pour la polarisation TE donnent :

$$|E_S^-|^2 = |E_0^+|^2 \frac{\text{Re}(n_S^* \cos \theta_S) |n_0 \cos \theta_0|^2}{\text{Re}(n_0^* \cos \theta_0) |n_S \cos \theta_S|^2} \quad (\text{B.10})$$

Bibliographie

- [1] C. W. TANG et S. A. VANSLYKE, *Organic electroluminescent diodes*, Appl. Phys. Lett., vol. 51, p. 913, 1987.
- [2] J. H. BURROUGHES, D. D. C. BRADLEY, A. R. BROWN, R. N. MARKS, K. MACKAY, R. H. FRIEND, P. L. BURNS et A. B. HOLMES, *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*, Nature, vol. 347, p. 539, 1990.
- [3] N. TESSLER, G. J. DENTON et R. H. FRIEND, *Lasing from conjugated-polymer microcavities*, Nature, vol. 382, p. 695, 1996.
- [4] M. D. MCGEHEE, M. A. DÍAZ-GARCÍA, F. HIDE, R. GUPTA, E. K. MILLER, D. MOSES et A. J. HEEGER, *Semiconducting polymer distributed feedback lasers*, Appl. Phys. Lett., vol. 72, p. 1536, 1998.
- [5] J. H. SCHÖN, C. KLOC, A. DODABALAPUR et B. BATLOGG, *An organic solid state injection laser*, Science, vol. 289, p. 599, 2000.
- [6] T. HOLSTEIN, *Studies of polaron motion. part I. The molecular crystal model*, Ann. Phys., vol. 8, p. 325, 1959.
- [7] T. HOLSTEIN, *Studies of polaron motion. part II. The "small" polaron*, Ann. Phys., vol. 8, p. 343, 1959.
- [8] D. EMIN, *Vibrational dispersion and small-polaron motion : Enhanced diffusion*, Phys. Rev. B, vol. 3, p. 1321, 1971.
- [9] E. GAUTIER-THIANCHE, *Réalisation de diodes électroluminescentes en polymères*, Thèse de doctorat, Université de Paris XI Orsay, 1999.
- [10] A. KRAFT, A. C. GRIMSDALE et A. B. HOLMES, *Electroluminescent conjugated polymers - Seeing polymers in a new light*, Angew. Chem. Int. Ed., vol. 37, p. 403, 1998.
- [11] C. ZHANG, D. BRAUN et A. J. HEEGER, *Light-emitting diodes from partially conjugated poly(p-phenylene vinylene)*, J. Appl. Phys., vol. 73, p. 5177, 1993.
- [12] M. ONODA et K. YOSHINO, *Fabrication of self-assembled multilayer heterostructure of poly (p-phenylene vinylene) and its use for an electroluminescent diode*, J. Appl. Phys., vol. 78, p. 4456, 1995.
- [13] J. J. M. HALLS, D. R. BAIGENT, F. CACIALLI, N. C. GREENHAM, R. H. FRIEND, S. C. MORATTI et A. B. HOLMES, *Light-emitting and photoconductive diodes fabricated with conjugated polymers*, Thin Solid Films, vol. 276, p. 13, 1996.
- [14] Z. Y. XIE, J. S. HUANG, C. N. LI, S. Y. LIU, Y. WANG, Y. Q. LI et J. C. SHEN, *White light emission by confinement in organic multiheterostructures*, Appl. Phys. Lett., vol. 74, p. 641, 1999.
- [15] S. M. SZE, *Physics of semiconductor devices*, Wiley, 2ème édition, 1981.

- [16] I. D. PARKER, *Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes*, J. Appl. Phys., vol. 75, p. 1656, 1994.
- [17] P. W. M. BLOM, M. J. M. DE JONG et J. J. M. VLEGGAR, *Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices*, Appl. Phys. Lett., vol. 68, p. 3308, 1996.
- [18] A. J. CAMPBELL, D. D. C. BRADLEY et D. G. LIDZEY, *Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light-emitting diodes*, J. Appl. Phys., vol. 82, p. 6326, 1997.
- [19] J. KALINOWSKI, *Electronic processes in organic electroluminescence*, dans *Organic electroluminescent materials and devices* (édité par S. MIYATA et H. S. NALWA), (p. 1), Gordon and Breach Science Publishers, 1997.
- [20] P. S. DAVIDS, I. H. CAMPBELL et D. L. SMITH, *Device model for single carrier organic diodes*, J. Appl. Phys., vol. 82, p. 6319, 1997.
- [21] S. KARG, M. MEIER et W. RIESS, *Light-emitting diodes based on poly-p-phenylene-vinylene : I. charge-carrier injection and transport*, J. Appl. Phys., vol. 82, p. 1951, 1997.
- [22] B. K. CRONE, I. H. CAMPBELL, P. S. DAVIDS et D. L. SMITH, *Charge injection and transport in single-layer organic light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett., vol. 73, p. 3162, 1998.
- [23] M. SCHOTT, *Introduction to the physics of organic electroluminescence*, C. R. Acad. Sci. Paris, vol. 1, p. 381, 2000.
- [24] S. BARTH, P. MÜLLER, H. RIEL, P. F. SEIDLER, W. RIESS, H. VESTWEBER, U. WOLF et H. BÄSSLER, *Electron injection into an Alq₃ single-layer light-emitting diode*, Synth. Met., vol. 111-112, p. 327, 2000.
- [25] P. S. DAVIDS, S. M. KOGAN, I. D. PARKER et D. L. SMITH, *Charge injection in organic light-emitting diodes : Tunneling into low mobility materials*, Appl. Phys. Lett., vol. 69, p. 2270, 1996.
- [26] Y. GARTSTEIN et E. M. CONWELL, *Field-dependent thermal injection into a disordered molecular insulator*, Chem. Phys. Lett., vol. 255, p. 93, 1996.
- [27] E. CONWELL et M. W. WU, *Contact injection into light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett., vol. 70, p. 1867, 1997.
- [28] V. I. ARKHIPOV, E. V. EMELIANOVA, Y. H. TAK et H. BÄSSLER, *Charge injection into light-emitting diodes : Theory and experiment*, J. Appl. Phys., vol. 84, p. 848, 1998.
- [29] V. I. ARKHIPOV, U. WOLF et H. BÄSSLER, *Current injection from a metal to a disordered hopping system. II. Comparison between analytic theory and simulation*, Phys. Rev. B, vol. 59, p. 7514, 1999.
- [30] M. G. MASON, C. W. TANG, L.-S. HUNG, P. RAYCHAUDHURI, J. MADATHIL, D. J. GIESEN, L. YAN, Q. T. LE, Y. GAO, S.-T. LEE, L. S. LIAO, L. F. CHENG, W. R. SALANECK, D. A. DOS SANTOS et J. L. BRÉDAS, *Interfacial chemistry of Alq₃ and LiF with reactive metals*, J. Appl. Phys., vol. 89, p. 2756, 2001.
- [31] V. E. CHOONG, Y. PARK et N. SHIVAPARAN, *Deposition-induced photoluminescence quenching of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum*, Appl. Phys. Lett., vol. 71, p. 1005, 1997.
- [32] A. CURIONI et W. ANDREONI, *The organic-cathode interface in Alq₃-based organic light-emitting devices : new insights from ab-initio molecular dynamics*, Synth. Met., vol. 111-112, p. 299, 2000.

- [33] R. Q. ZHANG, X. Y. HOU et S. T. LEE, *Theory of magnesium / Alq₃ interaction in organic light emitting devices*, Appl. Phys. Lett., vol. 74, p. 1612, 1999.
- [34] H. ISHII et K. SEKI, *Energy level alignment at organic/metal interfaced studied by uv photoemission : breakdown of traditional assumption of a common vacuum level at the interface*, IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 44, p. 1295, 1997.
- [35] S. T. LEE, X. Y. HOU, M. G. MASON et C. W. TANG, *Energy level alignment at Alq/metal interfaces*, Appl. Phys. Lett., vol. 72, p. 1593, 1998.
- [36] I. G. HILL, A. RAJAGOPAL, A. KAHN et Y. HU, *Molecular level alignment at organic semiconductor-metal interfaces*, Appl. Phys. Lett., vol. 73, p. 879, 1998.
- [37] R. SCHLAF, B. A. PARKINSON, P. A. LEE, K. W. NEBESNY et N. R. ARMSTRONG, *Determination of frontier orbital alignment and band bending at an organic semiconductor heterointerface by combined x-ray and ultraviolet photoemission measurements*, Appl. Phys. Lett., vol. 73, p. 1026, 1998.
- [38] S. T. LEE, Y. M. WANG, X. Y. HOU et C. W. TANG, *Interfacial electronic structures in an organic light-emitting diode*, Appl. Phys. Lett., vol. 74, p. 670, 1999.
- [39] G. E. JABBOUR, B. KIPPELEN, N. R. ARMSTRONG et N. PEYGHAMBARIAN, *Aluminum based cathode structure for enhanced electron injection in electroluminescent organic devices*, Appl. Phys. Lett., vol. 73, p. 1185, 1998.
- [40] C. GIEBELER, H. ANTONIADIS, D. D. C. BRADLEY et Y. SHIROTA, *Space-charge-limited charge injection from indium tin oxide into a starburst amine and its implications for organic light-emitting diodes*, Appl. Phys. Lett., vol. 72, p. 2448, 1998.
- [41] F. NÜESCH, F. ROTZINGER, L. SI-AHMED et L. ZUPPIROLI, *Chemical potential shifts at organic device electrodes induced by grafted monolayers*, Chem. Phys. Lett., vol. 288, p. 861, 1998.
- [42] U. WOLF et H. BÄSSLER, *Enhanced electron injection into light-emitting diodes via interfacial tunneling*, Appl. Phys. Lett., vol. 74, p. 3848, 1999.
- [43] M. STÖSSEL, J. STAUDIGEL, F. STEUBER, J. BLÄSSING, J. SIMMERER, A. WINNACKER, H. NEUNER, D. METZDORF, H.-H. JOHANNES et W. KOWALSKY, *Electron injection and transport in 8-hydroxyquinoline aluminum*, Synth. Met., vol. 111-112, p. 19, 2000.
- [44] S. R. FORREST, P. E. BURROWS et M. E. THOMPSON, *Growth and characterization of electroluminescent display devices using vacuum-deposited organic materials*, dans *Organic electroluminescent materials and devices* (édité par S. MIYATA et H. S. NALWA), (p. 415), Gordon and Breach Science Publishers, 1997.
- [45] W. D. GILL, J. Appl. Phys., vol. 43, p. 5033, 1972.
- [46] H. BÄSSLER, Phys. Status Solidi B, vol. 175, p. 15, 1993.
- [47] A. G. MÜCKL, S. BERLEB, W. BRÜTTING et M. SCHWOERER, *Transient electroluminescence measurements on organic heterolayer light emitting diodes*, Synth. Met., vol. 111-112, p. 91, 2000.
- [48] S. NAKA, H. OKADA, H. ONNAGAWA, Y. YAMAGUCHI et T. TSUTSUI, *Carrier transport properties of organic materials for el device operation*, Synth. Met., vol. 111-112, p. 331, 2000.
- [49] B. J. CHEN, W. Y. LAI, Z. Q. GAO, C. S. LEE, S. T. LEE et W. A. GAMBLING, *Electron drift mobility and electroluminescent efficiency of tris(8-hydroxyquinolinolato) aluminum*, Appl. Phys. Lett., vol. 75, p. 4010, 1999.

- [50] W. RIESS, H. RIEL, T. BEIERLEIN, W. BRÜTTING, P. MÜLLER et P. F. SEIDLER, *Influence of trapped and interfacial charges in organic multilayer light-emitting devices*, IBM J. Res. & Dev., vol. 45, p. 77, 2001.
- [51] M. POPE et C. E. SWENBERG, *Electronic processes in organic crystals*, Oxford University Press, 1982.
- [52] M. A. BALDO, S. LAMANSKY, P. E. BURROWS, M. E. THOMPSON et S. R. FORREST, *Very high-efficiency organic light-emitting devices based on electrophosphorescence*, Appl. Phys. Lett., vol. 75, p. 4, 1999.
- [53] J. CORNIL, D. BELJONNE, D. A. DOS SANTOS, J. CALBERT, Z. SHUAI et J. BRÉDAS, *A theoretical insight into the solid-state optical properties of luminescent materials : the supermolecular approach*, C. R. Acad. Sci. Paris, vol. 1, p. 403, 2000.
- [54] E. M. PURCELL, *Spontaneous emission at radio frequencies*, Phys. Rev., vol. 69, p. 681, 1946.
- [55] H. B. G. CASIMIR et D. POLDER, *The influence of retardation on the London-van der Waals force*, Phys. Rev., vol. 73, p. 360, 1948.
- [56] K. H. DREXHAGE, *Interaction of light with monomolecular dye lasers*, dans *Progress in Optics* (édité par E. WOLF), vol. 12, (p. 163), North-Holland, 1974.
- [57] E. BURSTEIN et C. WEISBUCH (réds.), *Confined electrons and photons - New physics and applications*, vol. 340, NATO ASI Series, series B : Physics, 1995.
- [58] H. BENISTY, J.-M. GÉRARD, R. HOUDRÉ, J. RARITY et C. WEISBUCH (réds.), *Confined photon systems - Fundamentals and applications*, vol. 531 de *Lecture notes in physics*, Springer, 1999.
- [59] C. COHEN-TANNOUJJI, J. DUPONT-ROC et G. GRYNBERG, *Photons et atomes - Introduction à l'électrodynamique quantique*, InterEditions / Editions du CNRS, 1987.
- [60] J. RAIMOND et S. HAROCHE, *Atoms in cavities*, dans *Confined electrons and photons - New physics and applications* (édité par E. BURSTEIN et C. WEISBUCH), vol. 340, (p. 383), NATO ASI Series, series B : Physics, 1995.
- [61] Q. DENG et D. G. DEPPE, *Spontaneous - emission coupling from multiemitters to the quasimode of a Fabry - Pérot microcavity*, Phys. Rev. A, vol. 53, p. 1036, 1996.
- [62] G. GRYNBERG, A. ASPECT et C. FABRE, *Introduction aux lasers et à l'optique quantique*, Ellipses, 1997.
- [63] R. J. GLAUBER et M. LEWENSTEIN, *Quantum optics of dielectric media*, Phys. Rev. A, vol. 43, p. 467, 1991.
- [64] A. MESSIAH, *Mécanique quantique*, vol. 2, Dunod, 1995.
- [65] F. DE MARTINI, M. MARROCCO, P. MATALONI, L. CESCENTINI et R. LOUDON, *Spontaneous emission in the optical microscopic cavity*, Phys. Rev. A, vol. 43, p. 2480, 1991.
- [66] S. T. HO, L. WANG et S. PARK, *Spontaneous emission control and microcavity light emitters*, dans *Confined photon systems - Fundamentals and applications* (édité par H. BENISTY, J.-M. GÉRARD, R. HOUDRÉ, J. RARITY et C. WEISBUCH), vol. 531 de *Lecture notes in physics*, (p. 243), Springer, 1999.
- [67] P. MEYSTRE et M. SARGENT, *Elements of quantum optics*, Springer, 1999.
- [68] G. BOURDON, *Dynamique de l'émission spontanée dans les microcavités en semi-conducteur à miroirs métalliques*, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, 1998.

- [69] J. DALIBARD, J. DUPONT-ROC et C. COHEN-TANNOUJDI, *Vacuum fluctuations and radiation reaction : Identification of their respective contributions*, J. Physique (Paris), vol. 43, p. 1617, 1982.
- [70] G. BJÖRK, S. MACHIDA, Y. YAMAMOTO et K. IGETA, *Modification of spontaneous emission rate in planar dielectric microcavity structures*, Phys. Rev. A, vol. 44, p. 669, 1991.
- [71] H. YOKOYAMA, Y. NAMBU et T. KAWAKAMI, *Controlling spontaneous emission and optical microcavities*, dans *Confined electrons and photons - New physics and applications* (édité par E. BURSTEIN et C. WEISBUCH), vol. 340, (p. 427), NATO ASI Series, series B : Physics, 1995.
- [72] F. ABELÈS, *Propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales*, Ann. Physique, vol. 596, 1950.
- [73] D. R. LIDE (réd.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 77ème édition, 1996.
- [74] F. G. CELII, T. B. HARTON et O. F. PHILLIPS, *Characterization of organic thin films for OLEDs using spectroscopic ellipsometry*, J. Electron. Mater., vol. 26, p. 366, 1997.
- [75] H. RIGNEAULT et S. MONNERET, *Modal analysis of spontaneous emission in a planar microcavity*, Phys. Rev. A, vol. 54, p. 2356, 1996.
- [76] H. V. NGUYEN, I. AN et R. W. COLLINS, *Real-time spectroscopic ellipsometry studies of the nucleation, growth and optical functions of thin films, Part II : aluminum*, dans *Optical characterization of real surfaces and films* (édité par K. VEDAM), vol. 19, (p. 127), Academic Press, 1994.
- [77] T. NAKAYAMA, *Organic luminescent devices with a microcavity structure*, dans *Organic electroluminescent materials and devices* (édité par S. MIYATA et H. S. NALWA), (p. 359), Gordon and Breach Science Publishers, 1997.
- [78] B. MASENELLI, A. GAGNAIRE, L. BERTHELOT, J. TARDY et J. JOSEPH, *Controlled spontaneous emission of a tri(8-hydroxyquinoline) aluminum layer in a microcavity*, J. Appl. Phys., vol. 85, p. 3032, 1999.
- [79] K. BOOK, H. BÄSSLER, V. R. NIKITENKO et A. ELSCHNER, *Transient behaviour of charge carriers in multilayer organic light-emitting diodes : experiment and theory*, Synth. Met., vol. 111-112, p. 263, 2000.