

## THESIS / THÈSE

### MASTER EN SCIENCES PHYSIQUES

Ecrans d'affichage à base de diodes électroluminescentes organiques  
simulation numérique du phénomène d'hyperfluorescence

PIRON, Théo

*Award date:*  
2023

*Awarding institution:*  
Universite de Namur

[Link to publication](#)

#### General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

#### Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



Université de Namur

Faculté des Sciences

# Écrans d'affichage à base de diodes électroluminescentes organiques : Simulation numérique du phénomène d'hyperfluorescence

**Yoann Olivier**      Département de Physique : Laboratoire de Physique du Solide (LPS)  
**Alexandre Mayer**    Département de Physique : Laboratoire de Physique du Solide (LPS)  
**Théo Piron**          Département de Physique

**Résumé :** Les écrans d'affichage à base de diodes électroluminescentes organiques (OLED) sont toujours dans l'ombre de leur contrepartie inorganique. Dans ce travail, nous proposons d'étudier la physique derrière une nouvelle technologie inventée en 2014 qui s'appelle hyperfluorescence. Aujourd'hui encore, malgré les démonstrations prometteuses de Kyulux qui détient les droits, cette technologie n'est pas prête à être commercialisée.

La couche émettrice de ces nouvelles OLEDs est composée de 3 molécules. Une molécule hôte transporteuse de charges, une molécule TADF collectrice d'excitons qui permet de convertir les triplets en singulets et une molécule fluorescente de première génération. Un des enjeux de cette technologie est de déterminer les proportions idéales de chaque molécules qui maximisent l'efficacité quantique du dispositif. Dans ce travail, nous étudions un dispositif émettant dans le bleu composé des molécules hôtes DPEPO, TADF ACRSA et émettrices TBPe, un composé bien caractérisé au niveau expérimental. Les proportions de ces molécules au sein du dispositif sont de 84%, 15% et 1% respectivement.

Afin d'optimiser ce dispositif, nous avons modélisé une OLED fonctionnant via le mécanisme d'hyperfluorescence utilisant ces trois molécules grâce à des simulations. Nous avons également étudié le cas d'une OLED TADF, c'est-à-dire sans molécules TBPe. L'algorithme d'optimisation que nous avons utilisé est CMAES. Nous avons testé une plage de proportions autour des valeurs du dispositif utilisé en laboratoire. Enfin, nous avons étudié le comportement microscopique du réseau. Les résultats obtenus tendent à montrer que le dispositif serait plus efficace en réduisant la part relative des émetteurs autour de 0.6%. De plus, notre simulation s'est montrée capable d'atteindre une efficacité quantique interne de l'ordre de 87.5%.

Mémoire de Master en Sciences Physiques  
Septembre 2023

Promoteurs : Yoann Olivier & Alexandre Mayer

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Diode électroluminescente organique</b>	<b>2</b>
1.1 Diodes électroluminescentes organiques	2
1.2 Fluorescence	5
1.3 Phosphorescence	5
1.4 Fluorescence retardée thermiquement activée (TADF)	6
1.5 Hyperfluorescence	8
1.5.1 Transfert d'énergie de Förster	10
1.5.2 Transfert d'énergie de Dexter	11
1.6 Autres phénomènes excitoniques	12
1.6.1 Annihilation Triplet-Triplet	12
1.6.2 Fluorescence phosphosensible	13
<b>2 Simulation</b>	<b>14</b>
2.1 Méthode de Monte-Carlo cinétique : <i>first reaction</i>	14
2.2 Modélisation numérique d'une OLED	15
2.2.1 Réseau cristallin	15
2.2.2 Phénomènes transcrits	16
2.2.3 Limites de la simulation	21
<b>3 Algorithmes évolutionnaires</b>	<b>23</b>
3.1 Stratégie d'évolution	23
3.2 Matrice des covariances	24
3.3 Adaptation de la matrice des covariances	25
<b>4 Résultats des simulations</b>	<b>29</b>
4.1 Validation du modèle	29
4.1.1 Générateur de nombres pseudoaléatoires de Mersenne Twister	29
4.1.2 Pycma	31
4.2 Analyse de la convergence de CMAES	35
4.2.1 TADF	36
4.2.2 HFOLED	39
4.3 Analyse statistique des réseaux HFOLED et TADF	43
4.3.1 Répartition des événements	43
4.3.2 Sites de formation des excitons	48
4.3.3 Dispersion de l'efficacité quantique	52
<b>Conclusion</b>	<b>55</b>
<b>Annexes</b>	<b>57</b>



# Introduction

Dans le contexte socioéconomique actuel, les écrans d'affichage jouent un rôle important. Aujourd'hui, l'accès à l'information, aux connaissances, aux services ou encore à certains loisirs se fait difficilement sans utiliser un écran. De nos jours, les écrans les plus vendus sont composés de diodes électroluminescentes qui nécessitent d'importer des matières premières. Au milieu des tensions diplomatiques et des crises actuelles, limiter notre dépendance à ces matières premières non recyclables serait un avantage économique. C'est pourquoi les recherches sur les matériaux organiques que nous pouvons synthétiser sont importantes.

Dans ce travail, nous proposons d'étudier une technologie assez jeune de diodes électroluminescentes organiques (OLED) appelée hyperfluorescence (HFOLED). Plus précisément, nous travaillons sur un dispositif qui émet dans le bleu et qui est composé des molécules DPEPO, ACRSA et TBPe [23]. Notre objectif est de proposer une simulation de ce phénomène afin d'optimiser cette technologie et orienter la recherche expérimentale.

A cette fin, nous consacrons un premier chapitre à décrire toute la théorie nécessaire à la compréhension de cette nouvelle technologie. Au terme de ces explications, nous consacrons un autre chapitre à expliquer notre simulation en détail. Cette simulation est une méthode de Monte-Carlo cinétique qui retranscrit les mécanismes microscopiques qui ont lieu dans la couche émettrice d'une diode hyperfluorescente.

Afin d'optimiser les proportions des molécules composants la couche émettrice du dispositif HFOLED bleu, nous exploitons un algorithme de stratégie d'évolution. Plus précisément, nous utilisons un modèle nommé adaptation de la matrice des covariances (CMAES) [40] qui a gagné en popularité ces dernières années pour sa capacité à résoudre un grand nombre de classes de problèmes. Cet algorithme est métaheuristique, c'est-à-dire que c'est un algorithme stochastique qui cherche l'optimum global d'une fonction de manière itérative en échantillonnant cette dernière.

Enfin, nous traitons les résultats de nos simulations. Ces résultats incluent une étude préliminaire de CMAES ainsi que les solutions trouvées pour modélisation numérique de la HFOLED, mais aussi une analyse détaillée du comportement de de la simulation du phénomène d'hyperfluorescence. En détails, nous étudions la répartition des mécanismes microscopiques, la distribution des excitons qui se forment par molécule et la dispersion de l'efficacité quantique interne.

# Chapitre 1

## Diode électroluminescente organique

Dans ce premier chapitre, nous traçons un bref historique des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs). Au cours de cet historique, nous mettons l'accent sur la physique conduisant à l'émission de lumière. Notre objectif est de fournir les clefs pour comprendre le mécanisme d'hyperfluorescence car celui-ci dépend d'un grand nombre de mécanismes microscopiques. Les aspects quantitatifs seront explorés plus en détail au chapitre suivant.

Pour commencer, nous expliquons le fonctionnement d'une OLED, comment les charges sont transportées et comment la lumière est émise. Ensuite, nous présentons les trois premières générations d'émetteurs organiques : les émetteurs fluorescents, phosphorescents et à fluorescence retardée. La compréhension de cette dernière des trois générations de matériaux est essentielle à la compréhension du mécanisme d'hyperfluorescence. Enfin, nous faisons un bref détour vers d'autres mécanismes d'émission étudiés dans la littérature. Un historique plus détaillé est disponible dans le travail de Hong et ses coauteurs [18].

### 1.1 Diodes électroluminescentes organiques

Les diodes électroluminescentes organiques sont des dispositifs optoélectriques composés de molécules organiques qui émettent de la lumière via la recombinaison de paires électron-trou présentes sous forme d'excitons moléculaires. Contrairement à leur contrepartie inorganique, les excitons jouent un rôle central dans les OLEDs puisque l'émission de photons se fait exclusivement par le biais des recombinaisons d'excitons.

Les excitons moléculaires pour les molécules dites à couches fermées, c'est-à-dire que tous les électrons du système sont appariés, peuvent prendre deux états de spin différents : singulet ou triplet. Les états singulet et triplet correspondent respectivement à un état de spin total  $S = 0$  et  $S = 1$ . L'état triplet est 3 fois dégénéré, ce qui implique que la distribution des excitons singulet et triplet est de 1 : 3. De plus, l'état triplet est plus bas en énergie car les états de spin de la paire sont les mêmes et l'interaction d'échange empêche deux électrons de même spin de se trouver à proximité l'un de l'autre ce qui réduit l'intensité de l'interaction Coulombienne. Les niveaux d'énergie associés à ces états de spin total sont illustrés à la figure 1.1. L'écart entre les niveaux singulet et triplet est caractérisé par une différence d'énergie  $\Delta E_{ST}$  qui est proportionnelle au double de l'interaction d'échange.

En plus de sa couche émettrice, une OLED est également composée de couches injectrices de charges. L'architecture la plus simple consiste en une anode injectrice de trous et une cathode injectrice d'électrons. La structure d'une OLED est présentée à la figure 1.2. Généralement, on

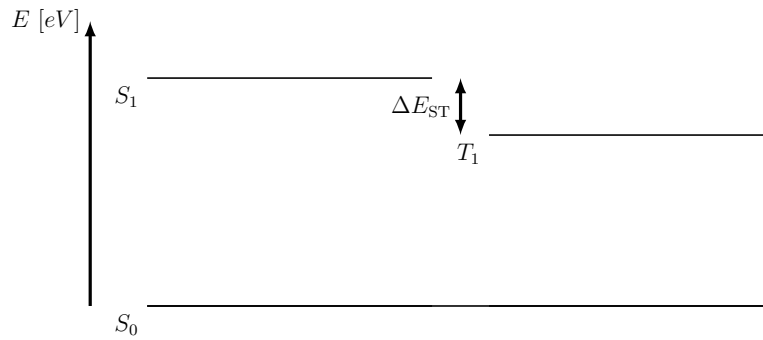


FIGURE 1.1 – Schéma des niveaux d'énergie singulet  $S_1$  et triplet  $T_1$ . Le niveau fondamental  $S_0$  est également un niveau singulet. L'écart d'énergie  $\Delta E_{ST}$  entre  $S_1$  et  $T_1$  est dû à l'interaction d'échange.

choisit un matériau réfléchissant pour la cathode, afin de récupérer un maximum des photons émis vers l'arrière. Les autres matériaux doivent être le plus transparent possible afin d'éviter toute réabsorption des photons émis. Aujourd'hui encore, un des matériaux les plus populaires pour l'anode est l'oxyde d'indium-étain (ITO).

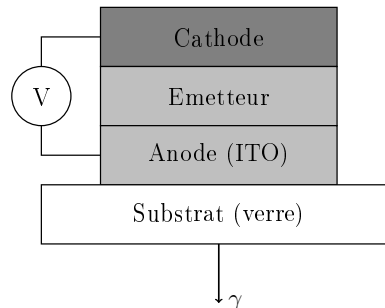


FIGURE 1.2 – Schéma de la structure d'une OLED. La cathode, en gris foncé, est un matériau réfléchissant. La couche émettrice organique et l'anode, en gris clair, sont des matériaux semi-transparents. Le substrat, en blanc, est un matériaux transparent. Les électrons et les trous sont fournis par un générateur  $V$ .

La couche émettrice est composée de plusieurs molécules différentes et peut être composée de plusieurs sous couches. C'était le cas du premier dispositif OLED conçu par Tang et VanSlyke en 1987 [53]. La couche émettrice de leur dispositif était composée d'une sous couche de diamine et d'une autre de  $Alq_3$ . Les recombinaisons avaient lieu à l'interface entre les deux.

Aujourd'hui, la structure d'une OLED est plus complexe. Plusieurs couches intermédiaires peuvent être placées entre les électrodes et la couches émettrice. Ces nouvelles couches, qui peuvent être organiques ou non, servent à améliorer l'injection et le transport des charges, mais aussi à bloquer les électrons dans la couche émettrice [31]. Toutefois, nous n'entrerons pas dans les détails car nous ne nous intéressons qu'à la physique de la couche émettrice.

Regardons à présent comment les charges sont transportées au sein des matériaux organiques. Afin qu'un exciton moléculaire se forme, il faut qu'un électron entre dans l'orbitale inoccupée la plus basse (LUMO) et qu'un trou entre dans l'orbitale occupée la plus haute (HOMO) d'une molécule émettrice [15]. Pour amener ces électrons et ces trous dans la couche émettrice, on utilise des électrodes métalliques dont les niveaux de Fermi sont proches de la HOMO et de

la LUMO des molécules organiques puis on applique un champ électrique comme illustré à la figure 1.3.

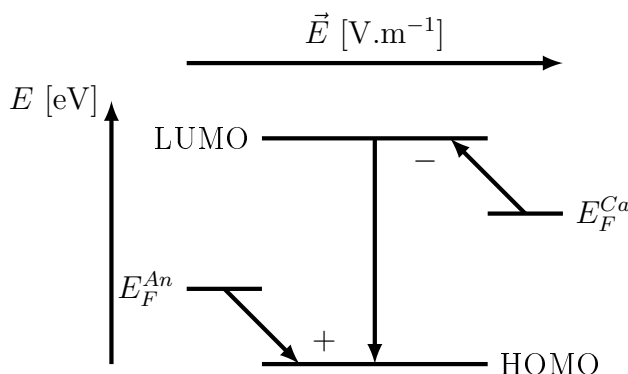


FIGURE 1.3 – Schéma d’injection des électrons dans la LUMO et des trous dans la HOMO.  $E_F^{An}$  et  $E_F^{Ca}$  désignent respectivement les niveaux de Fermi de l’anode et de la cathode.

Une fois que les charges sont dans la couche émettrice, elles se déplacent via les HOMOs et les LUMOs. Toutefois, ces niveaux d’énergie varient légèrement d’une molécule à l’autre à cause du caractère amorphe des matériaux organiques qui cause une conformation spatiale désordonnée. En conséquence, les molécules ont toutes un environnement différent et cet environnement impacte leurs orbitales. Ces variations créent des lignes de courant et des points de rencontre prioritaires. En effet, les électrons préfèrent perdre de l’énergie tandis que les trous préfèrent en gagner, ce qui signifie que les électrons ont tendance à se diriger vers les LUMOs les plus basses en énergie alors que les trous ont tendance à se diriger vers les HOMOs les plus hautes en énergie. Ce phénomène est illustré à la figure 1.4.

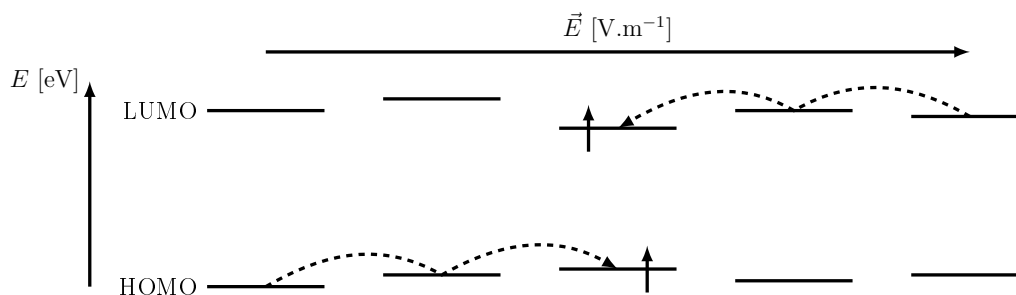


FIGURE 1.4 – Schéma du déplacement des charges dans les matériaux organiques. Les électrons se déplacent de LUMO en LUMO jusqu’à rencontrer un trou. Les trous font de même dans les HOMOs. Le champ électrique  $\vec{E}$  impacte le sens du courant.

Enfin, pour évaluer l’efficacité d’une OLED, une grandeur que l’on peut mesurer est l’efficacité quantique interne (IQE). Cette grandeur mesure le ratio de photons émis  $n_\gamma$  sur le nombre d’électrons injectés  $n_{e^-}$  :

$$\text{IQE} = 100 \frac{n_\gamma}{n_{e^-}} \quad [\%] \quad (1.1)$$

C’est cette grandeur que nous voulons optimiser à l’aide de notre simulation. Il ne faut pas confondre cette dernière avec l’efficacité quantique externe (EQE) qui mesure le taux de photons émis en dehors du dispositif :



$$\text{EQE} = \text{IQE} \cdot T \quad [\%] \quad (1.2)$$

Où  $T$  est la transmittance du dispositif. Dorénavant, quand nous parlerons d'efficacité quantique, nous nous référerons exclusivement à l'IQE.

## 1.2 Fluorescence

La première génération d'émetteurs organiques sont des émetteurs à fluorescence. Le dispositif conçu par Tang et VanSlyke était lui-même fluorescent [53]. La fluorescence se caractérise par la recombinaison radiative d'excitons dans l'état singulet. Toutefois, une partie de ces excitons peuvent se recombiner de manière non-radiative (NR), ce qui diminue l'IQE du dispositif. Le schéma de recombinaison est présenté à la figure 1.5 [47]. Tout au long de ce chapitre, nous utilisons un code couleur vert pour les chemins désirés et rouge pour les chemins indésirables. La durée de vie caractéristique d'un exciton singulet est de l'ordre de la nanoseconde, ce qui permet de concevoir des dispositifs avec des temps de réponse à un stimuli électrique très courts.

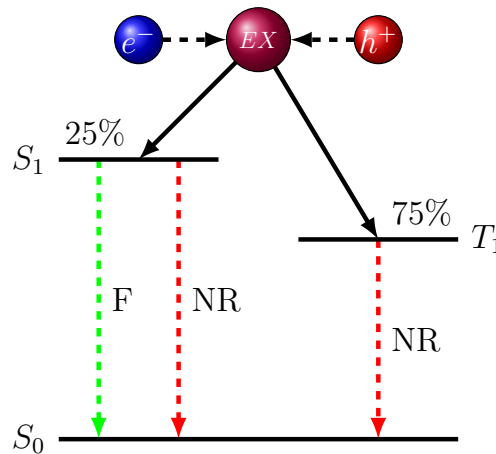


FIGURE 1.5 – Schéma de recombinaison des matériaux organiques fluorescents. Un électron (en bleu) et un trou (en rouge) forment un exciton (en violet). Les excitons singulets peuvent émettre des photons par fluorescence (F) ou se recombiner de manière non radiative (NR). Les triplets se recombinent toujours de façon NR.

L'inconvénient principal de cette technologie est que la distribution 1 : 3 d'excitons singulets et triplets limite l'IQE à 25%. Afin d'outrepasser cette limite, les chercheurs ont étudié des molécules phosphorescentes qui exploitent la recombinaison radiative des triplets. Ces molécules constituent la deuxième génération d'émetteurs organiques.

## 1.3 Phosphorescence

Les OLEDs à phosphorescence, parfois abrégées PHOLED, exploitent la recombinaison radiative des excitons triplets. Toutefois, contrairement à ce que l'intuition laisserait penser, l'efficacité quantique de ces émetteurs peut dépasser 75% [13]. En effet, nous ne l'avons pas mentionné à la section précédente, mais en plus des excitons singulets perdus par recombinaison NR, d'autres singulets peuvent être perdus par conversion intersystème. Lors d'une conversion intersystème (ISC), un exciton singulet est converti vers l'état triplet. La conversion

intersystème est une relaxation d'un état singulet vers un état triplet via les états vibroniques de la molécule qui se déroule à énergie presque constante. Ce phénomène a plus souvent lieu dans une molécule composée d'atomes lourds où le couplage spin-orbite  $J$  et où le chevauchement des niveaux d'énergie sont plus importants. En l'occurrence, les molécules phosphorescentes sont très souvent des complexes métalliques lourds composés d'iridium ou de platine [18, 47]. Une série de structures moléculaires d'émetteurs phosphorescents rouges est présentée à la figure 1.6.

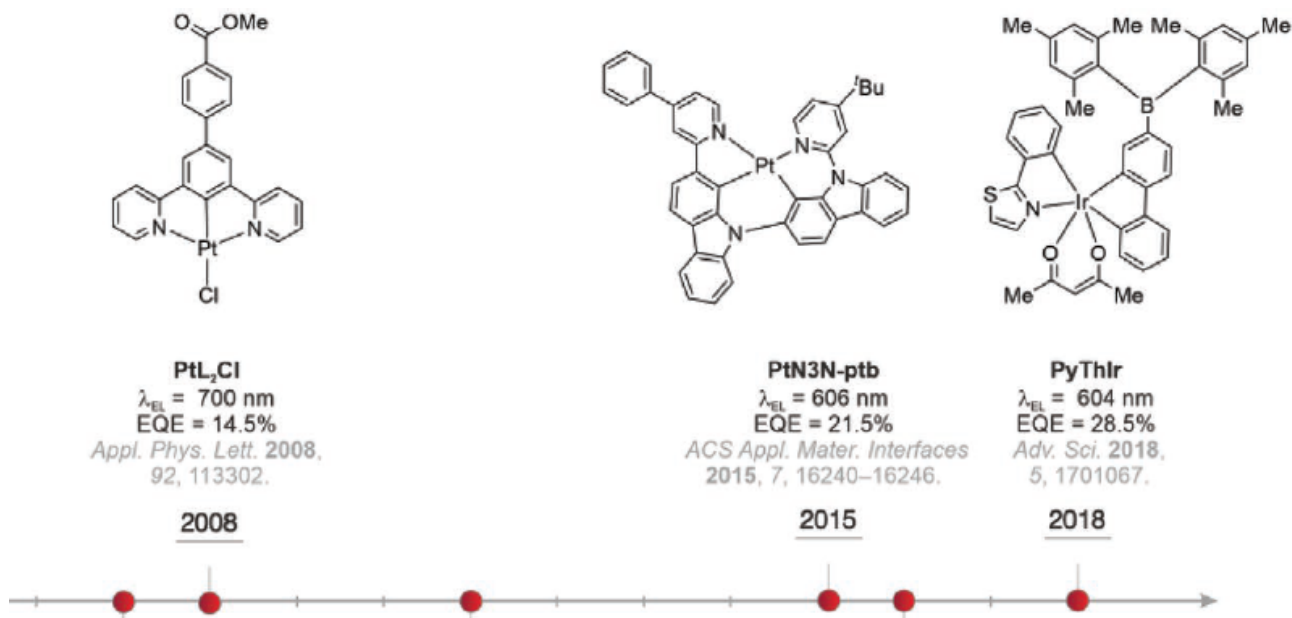


FIGURE 1.6 – Schéma de la structure moléculaire de plusieurs molécules phosphorescentes rouges [18].

Puisque l'ISC permet de convertir les excitons singulets, ce mécanisme est favorable dans le cas des PHOLEDs. Le schéma de recombinaison est présenté à la figure 1.7. La phosphorescence est un procédé bien plus lent que la fluorescence. Ceci est dû au fait que la transition  $T_1 \rightarrow S_0$  est interdite. Selon l'émetteur, la durée de vie d'un triplet peut varier de la microseconde et à la seconde. Pour des écrans d'affichage, il est nécessaire de trouver des molécules dont le temps de vie des triplets est suffisamment court pour garantir un bon taux de rafraîchissement de l'image. De plus, aujourd'hui encore, il n'y a pas de candidate PHOLED bleue dont le spectre est suffisamment pur et l'espérance de vie suffisamment longue pour une application commerciale.

Par la suite, une nouvelle catégorie de molécules fluorescentes capables de collecter les triplets par conversion intersystème inverse a gagné en popularité [8, 9, 28]. Ces molécules forment la troisième génération d'émetteurs organiques.

## 1.4 Fluorescence retardée thermiquement activée (TADF)

La fluorescence retardée thermiquement activée désigne un ensemble de molécules fluorescentes qui présentent la capacité de convertir les excitons triplets en excitons singulets par conversion intersystème inverse (RISC). Pour ce faire, il faut que les niveaux singulet et triplet de la molécule soient très proches en énergie. Ensuite, grâce à l'énergie thermique, on peut observer une inversion de population suivant une loi de distribution de Boltzmann. Les triplets

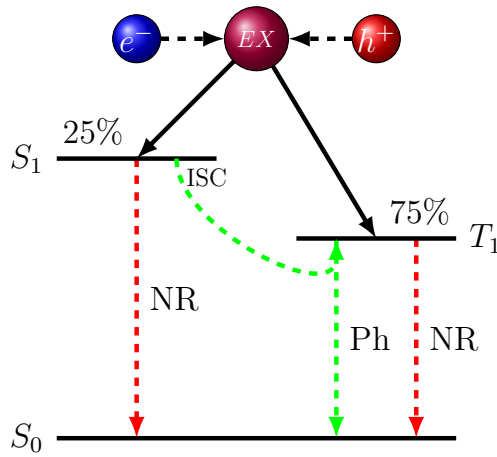


FIGURE 1.7 – Schéma de recombinaison des matériaux organiques phosphorescents. Les triplets peuvent émettre un photon par phosphorescence (Ph) ou se recombiner de manière non radiative (NR). Les singlets peuvent se recombiner de façon NR ou être convertis en triplets par conversion intersystème (ISC).

ainsi convertis en singlets donnent lieu à une fluorescence retardée. La durée caractéristique d'une fluorescence retardée est de l'ordre de la microseconde [38]. Cette durée est due en grande partie à la conversion inverse car la fluorescence est un mécanisme beaucoup plus rapide. Le terme "inverse" connote le fait que le sens de réaction spontanée est de l'état singulet vers l'état triplet.

L'expression du taux de conversion intersystème inverse  $\nu_{\text{RISC}}$  fait intervenir l'Hamiltonien du couplage spin-orbite  $H_{\text{SOC}}$  de la molécule et la différence d'énergie entre les niveaux singulet et triplet  $\Delta E_{\text{ST}}$  [29, 39, 54, 55] :

$$\nu_{\text{RISC}} \propto |H_{\text{SOC}}|^2 \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{ST}}}{k_B T}\right) \quad [\text{Hz}] \quad (1.3)$$

Où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Pour que le taux de conversion inverse soit bon, il faut que  $\Delta E_{\text{ST}}$  soit de l'ordre de 0.2 [eV] [19, 47, 54]. Le schéma de recombinaison est présenté à la figure 1.8.

Avec ces molécules, il est possible de produire des OLEDs dont l'efficacité quantique peut atteindre 100% comme les molécules phosphorescentes mais sans leurs inconvénients [28]. Toutefois, les molécules organiques à fluorescence retardée actuellement disponibles sur le marché présentent des spectres d'émission plus dispersés que les émetteurs fluorescents classiques. Cette dispersion est due à la grande liberté de conformation spatiale des molécules. Cette liberté est due à la présence de liaisons simples entre groupements de molécules, principalement des carbazoles, qui confèrent un degré de liberté de rotation. La variation de l'angle entre ces groupements réduit l'écart entre les niveaux d'énergie de la HOMO et de la LUMO, ce qui accroît le chevauchement des états singulet et triplet. Cet effet est maximal quand les groupements sont antiplanaires. De plus, la présence de groupements accepteurs et donneurs d'électrons sont également soumis à cette conformation spatiale augmente encore le chevauchement entre les niveaux singulet et triplet. Une série d'émetteurs TADF rouges est présentée à la figure 1.9. La dispersion du spectre d'émission des émetteurs TADF altère la qualité de l'image des écrans d'affichage.

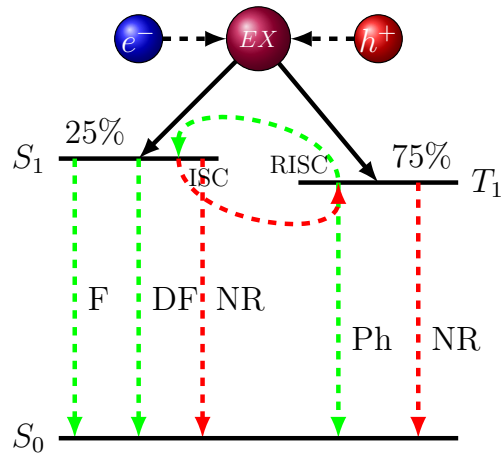


FIGURE 1.8 – Schéma de recombinaison des matériaux organiques TADF. Les singulets peuvent émettre des photons par fluorescence (F) et par fluorescence retardée (DF) mais peuvent aussi se recombiner de manière non radiative (NR) et être converti en triplets par conversion intersystème (ISC). Les triplets peuvent émettre des photons par phosphorescence (Ph) et être converti en singulets par conversion intersystème inverse (RISC) mais peuvent aussi se recombiner de façon NR.

Afin de palier ce problème, Nakatani et ses coauteurs proposent d'exploiter des émetteurs fluorescents et à fluorescence retardée dans une nouvelle technologie appelée hyperfluorescence [23]. Toutefois, avant de nous y plonger, faisons un bref résumé des trois premières générations d'émetteurs afin de fixer les idées.

Tout d'abord, parlons des émetteurs organiques fluorescents et phosphorescents. Ces deux premières générations de matériaux ont l'avantage de présenter un mécanisme d'émission simple à expliquer et à mettre en place. Toutefois, les émetteurs fluorescents sont limités à une efficacité quantique de 25%, tandis que les émetteurs phosphorescents requièrent l'utilisation de métaux lourds, ce qui fait monter les coûts de production. De plus, il n'y a toujours pas de PHOLED bleue sur le marché. Ceci nous conduit aux émetteurs à fluorescence retardée. Cette troisième génération de matériaux présentent les avantages économiques de émetteurs fluorescents mais le même défaut technique que les émetteurs phosphorescents, à savoir des spectres d'émission plus larges.

Depuis Nakatani et ses coauteurs ont mis au point le premier dispositif hyperfluorescent en 2014 pour l'entreprise Kyulux, les défauts des trois premières générations d'émetteurs organiques sont devenus leur argument de vente principal (figure 1.10). Au terme de ce travail, nous étudions ces nouveaux émetteurs organiques au travers de plusieurs simulations d'envergure.

## 1.5 Hyperfluorescence

Dans une OLED hyperfluorescente (HFOLED), la couche émettrice est composée de trois molécules essentielles à son fonctionnement : une molécule hôte qui transporte efficacement les charges, une molécule assistante TADF qui récolte les triplets, et une molécule émettrice fluorescente qui récupère les singulets portés par les assistants TADF. Ces molécules sont mélangées dans la couche émettrice. On ne forme pas de sous couches dans ces dispositifs. La

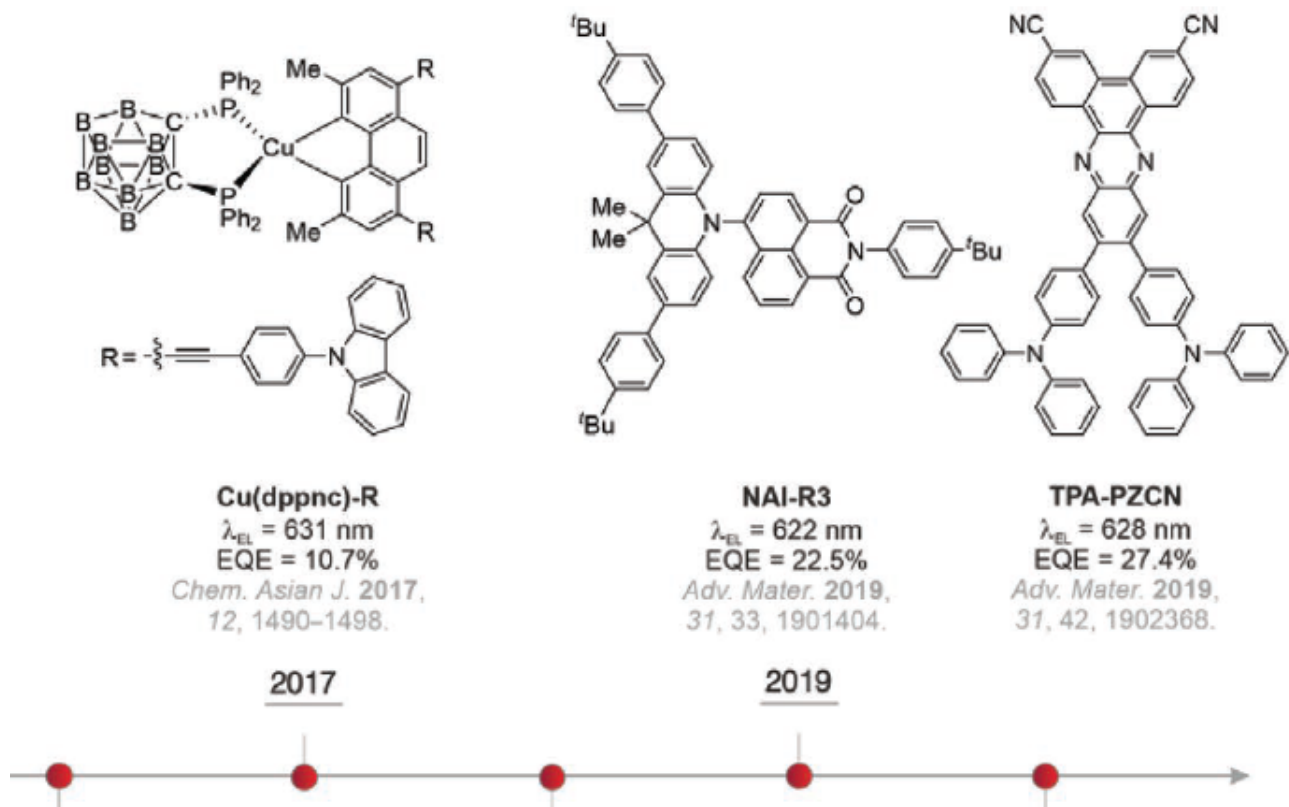


FIGURE 1.9 – Schéma de la structure moléculaire de plusieurs molécules TADF rouges [18].

structure complète du dispositif est présentée à la figure 1.11. Au début de ce chapitre, nous évoquons que l'architecture moderne d'une OLED possède des couches intermédiaires injectrices et transporteuses de trous (HIL et HTL à la figure 1.11) ainsi que d'électrons (EIL et ETL). Cette architecture moderne est parfaitement générique et n'est pas exclusive aux HFOLEDs.

Le schéma de recombinaison est présenté à la figure 1.12. Afin d'améliorer la lisibilité, nous avons omis la formation des excitons. Dans l'idéal, ceux-ci doivent se former sur les assistants TADF. La nouveauté des HFOLEDs consiste à utiliser une molécule assistante. Puisque cette molécule assistante est un émetteur TADF, les triplets peuvent être collectés. Ensuite, les singulets ainsi que les triplets collectés sont envoyés vers les émetteurs fluorescents via un transfert d'énergie de Förster (FRET). Afin que les excitons se forment en priorité sur les sites assistants, il faut bien choisir les proportions de chacune des molécules composant la couche émettrice. Si la part des molécules hôtes est trop faible, le transport des charges se fait mal. Si, il y a trop d'assistants, les charges peuvent rester piégées, ce qui empêche un bon taux de formation d'excitons. Enfin, si il y a trop d'émetteurs, les excitons risquent de se former dessus et le dispositif se comportera comme une OLED fluorescente. En revanche, si il n'y a pas assez d'émetteurs, les assistants prennent le relais et le dispositif se comporte comme une OLED TADF. Pour conclure, un autre mécanisme de transfert d'énergie similaire existe pour les excitons triplets. Ce mécanisme s'appelle le transfert d'énergie de Dexter (DET). Lors d'un DET, un triplet est transféré d'un assistant vers un émetteur. Ce phénomène est indésirable et peut entrer en compétition avec le FRET. Toutefois, le transfert d'énergie de Dexter est plus rare et a une portée plus courte [42]. Afin de mieux comprendre le concept d'hyperfluorescence, entrons dans les détails des mécanismes de transferts d'énergie que nous venons de présenter.

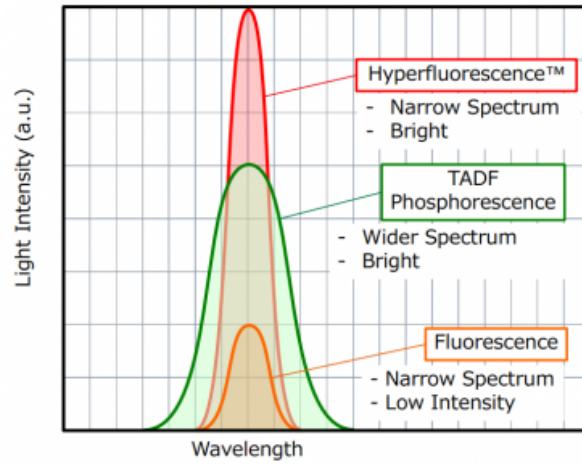


FIGURE 1.10 – Graphique représentatif des intensités et dispersions relatives des spectres d’émission des différentes générations d’émetteurs organiques [2].

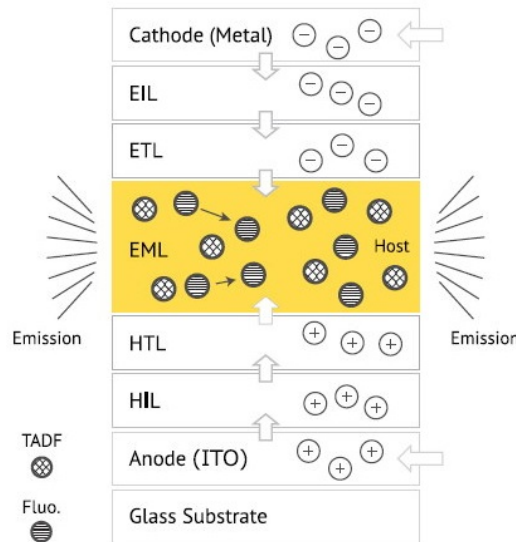


FIGURE 1.11 – Schéma d’une OLED hyperfluorescente. [2]

### 1.5.1 Transfert d’énergie de Förster

Le transfert d’énergie de Förster est un transfert d’énergie non radiatif de l’état excité du donneur, ici un assistant TADF, vers l’état excité de l’accepteur, ici un émetteur fluorescent [51]. Le schéma de transfert est présenté à la figure 1.13. Le taux de transfert d’énergie de Förster  $\nu_{\text{FRET}}$  est proportionnel au taux de fluorescence  $\nu_F$  de la molécule et la sixième puissance de l’inverse de la distance entre les sites donneur et accepteur  $r$  [10, 42, 46] :

$$\nu_{\text{FRET}} = \nu_F \left( \frac{R_{\text{FRET}}}{r} \right)^6 \quad [\text{Hz}] \quad (1.4)$$

Où  $R_{\text{FRET}}$  est le rayon de Förster. Ce rayon correspond à la distance à laquelle le taux de transfert d’énergie et le taux de fluorescence sont égaux. Au delà, l’efficacité du transfert diminue rapidement, c’est pourquoi il faut bien doser les assistants et les émetteurs.

Jusqu’à présent, nous avons laissé entendre que les FRETs n’ont lieu que d’un assistant vers un émetteur. En réalité, un FRET peut avoir lieu entre deux assistants, entre deux émetteurs,

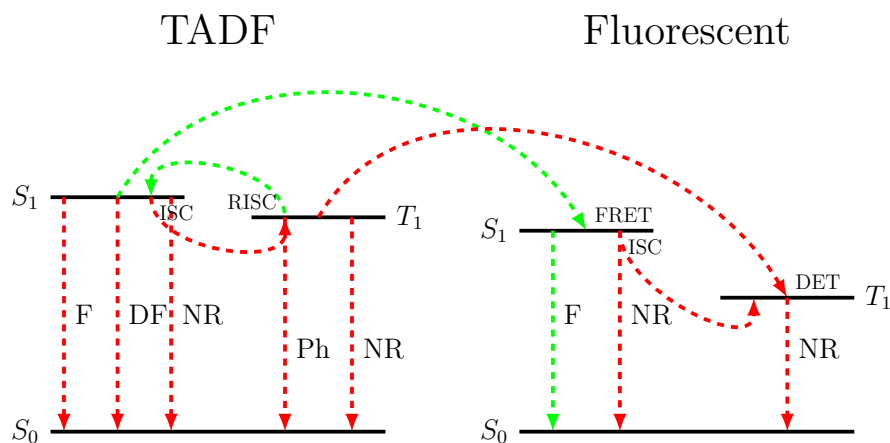


FIGURE 1.12 – Schéma de recombinaison des matériaux organiques hyperfluorescents. Les excitons se forment sur les assistants TADF. Les excitons singlets peuvent être transférés vers les émetteurs par transfert d'énergie de Förster (FRET). Les triplets peuvent également être envoyés vers les émetteurs par transfert d'énergie de Dexter (DET).

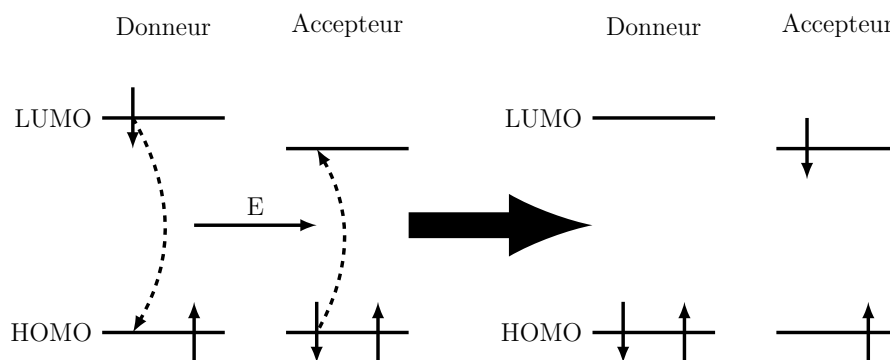


FIGURE 1.13 – Schéma du transfert d'énergie de Förster. L'exciton du donneur se recombine sans émettre de radiation et transfère son énergie à l'accepteur.

et même d'un émetteur vers un assistant. Toutefois, les molécules assistante et émettrice sont choisies de sorte que la LUMO de l'assistant soit plus haute en énergie que la LUMO de l'émetteur de sorte que le taux de transfert soit plus important dans le sens assistant-émetteur. L'augmentation du taux de transfert est traduite par une augmentation du rayon de Förster [17].

Pour conclure, depuis quelques années, des transferts d'énergie de Förster depuis un état triplet vers un état singulet sont étudiés [7, 16, 17, 20, 44]. Toutefois, la portée et l'efficacité de ces processus sont moindres.

### 1.5.2 Transfert d'énergie de Dexter

Le transfert d'énergie de Dexter est un transfert électronique simultané de deux électrons appartenant à deux molécules différentes, l'un dans la HOMO et l'autre dans la LUMO. Le schéma du transfert d'énergie est présenté à la figure 1.14. Puisqu'il s'agit d'un transfert d'électrons, il est nécessaire que les fonctions d'ondes se chevauchent. En conséquence, la portée du transfert est très limitée. De plus, lors de ce transfert, il n'y a aucune recombinaison.

Le taux de transfert de Dexter  $\nu_{\text{DET}}$  décroît exponentiellement avec la distance entre le donneur et l'accepteur  $r$  [49] :

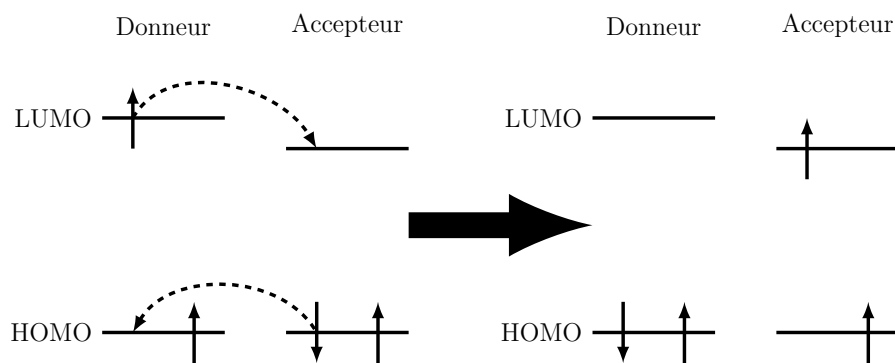


FIGURE 1.14 – Schéma du transfert d'énergie de Dexter. L'électron de la LUMO du donneur est transféré à la LUMO de l'accepteur tandis qu'un électron de la HOMO de l'accepteur est transféré simultanément à la HOMO du donneur.

$$\nu_{\text{DET}} = C \exp(-\beta r) \quad [\text{Hz}] \quad (1.5)$$

Où  $C$  et  $\beta$  sont des constantes propres aux molécules impliquées dans le transfert.

## Proportions de matériaux

Revenons aux HFOLEDs. Comme nous l'avons dit, un facteur important pour concevoir un émetteur hyperfluorescent de qualité est le dosage des molécules qui constituent la couche émettrice. A l'aide de notre simulation, nous étudions l'impact de ces proportions sur l'efficacité quantique du dispositif. Pour ce faire, nous utilisons une stratégie d'évolution que nous introduirons plus tard. Notre point de départ est 84% de molécules hôtes, 15% de molécules assistantes TADF et 1% de molécules fluorescentes. Ces valeurs correspondent à celles du dispositif conçu par l'équipe de Nakatani en 2014 [23]. Nous nous concentrons uniquement sur le dispositif HFOLED bleu composé des molécules hôtes DPEPO, TADF ACRSA et émettrices TBPe.

Dans le prochain chapitre, nous aborderons notre modélisation numérique du phénomène d'hyperfluorescence. Avant cela, nous aimerions prendre un détour afin d'explorer d'autres mécanismes d'émission étudiés dans la littérature et qui sont en lien avec l'hyperfluorescence.

## 1.6 Autres phénomènes excitoniques

Dans cette dernière section dédiée à l'étude des mécanismes d'émission des matériaux organiques, nous aimerions présenter brièvement quelques processus supplémentaires. Ces derniers ne jouent pas un rôle primordial dans les HFOLEDs mais peuvent quand même y prendre place.

### 1.6.1 Annihilation Triplet-Triplet

L'annihilation triplet-triplet est un mécanisme de collecte de paires d'excitons triplets qui se produit lorsque la couche émettrice est saturée en excitons. Nakatani et ses coauteurs [23] désignent ce processus comme une alternative au transfert d'énergie de Förster. Toutefois, utilisé seul, ce mécanisme ne permet pas de dépasser une efficacité quantique de 62.5%. Ce pourcentage est simplement la somme des 25% de singulets et la moitié des 75% de triplets puisqu'il faut deux triplets pour une conversion en singulet [47, 51]. L'équation de réaction est :



$$T_1 + T_1 \rightarrow S_1 + S_0 \quad (1.6)$$

Ces annihilations peuvent donc entrer en compétition avec le transfert d'énergie de Förster et impacter significativement l'efficacité du dispositif en diminuant le nombre d'excitons disponibles. D'autres mécanismes bimoléculaires conduisent à une diminution du nombre d'excitons comme l'annihilation de paires de singulets, de paires singulet-triplet et même de paires d'autres pseudoparticules comme une paire exciton-polaron [51].

### 1.6.2 Fluorescence phosphosensible

Plus tôt, nous évoquions la possibilité de collecter des triplets par transfert d'énergie de Förster sans passer par une conversion intersystème inverse. En particulier, on peut utiliser des émetteurs phosphorescents pour jouer le rôle d'assistant. Le mécanisme qui en découle pourrait s'appeler fluorescence phosphosensible (*phosphor-sensitized OLED* en anglais) [33]. Le schéma de recombinaison est présenté à la figure 1.15.

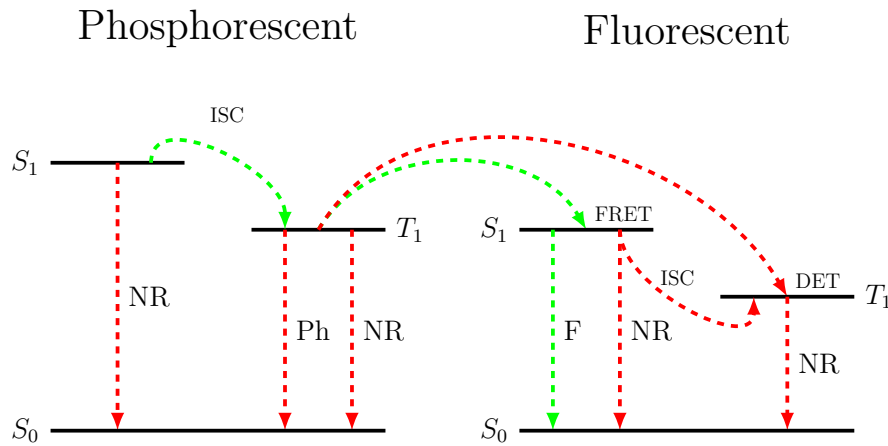


FIGURE 1.15 – Schéma de recombinaison de la fluorescence phosphosensible. Les triplets sont transférés de l'assistant vers l'état singulet de l'émetteur par transfert d'énergie de Förster (FRET). Toutefois, ces triplets peuvent aussi être envoyés vers l'état triplet de l'émetteur par transfert d'énergie de Dexter (DET).

Théoriquement, puisque les singulets peuvent être collectés par ISC, l'IQE peut atteindre 100%. Un mécanisme similaire de transfert triplet-singulet peut aussi arriver dans les HFOLEDs. Contrairement à l'annihilation de paires, ce phénomène est favorable à l'hyperfluorescence. Toutefois, le rayon de Förster d'un transfert triplet-singulet est plus petit [17], ce qui réduit le taux de transfert au point où la conversion intersystème inverse éclipse généralement ce mécanisme.

# Chapitre 2

## Simulation

Au cours de ce chapitre, nous détaillons notre simulation. Nous commençons par expliquer ce qu'est une méthode de Monte-Carlo cinétique, méthode que nous avons utilisée pour modéliser un réseau cristallin qui simule le comportement d'une OLED hyperfluorescente. Ensuite, nous entrons dans les détails de notre implémentation et nous justifions nos choix pour les différents paramètres et mécanismes microscopiques. Nous en profitons pour donner des ordres de grandeurs aux phénomènes que nous avons décrits au chapitre précédent. Enfin, nous établissons les limites de notre modèle en toute transparence.

### 2.1 Méthode de Monte-Carlo cinétique : *first reaction*

La méthode de Monte-Carlo est un ensemble d'algorithmes qui exploitent l'aléatoire pour reproduire des phénomènes statistiques. Cette approche est déjà bien éprouvée, notamment en chimie [30], mais également en physique. Un cas académique est celui du modèle d'Ising. Dans le cas des OLEDs, de nombreux phénomènes entrent en compétition. Tous ces phénomènes peuvent être quantifiés par des taux de transfert  $\nu$ . Toutefois, ces taux sont des convergences au cours du temps. Autrement dit, ces taux définissent quel événement a le plus de chance d'avoir lieu à un moment donné. Les méthodes de Monte-Carlo qui tiennent compte de la temporalité sont appelées cinétiques. Nous utilisons une variante nommée *first reaction* [50] qui consiste à choisir l'événement le plus rapide selon la succession d'étapes suivante :

1. Calculer tous les taux de transfert  $\nu_i$  associés à tous les événements possibles à l'instant  $t$ . A noter que l'appellation "taux de transfert" est générique, il peut très bien s'agir d'un taux de recombinaison ou d'un taux de conversion.
2. Calculer le temps nécessaire aux transferts  $\tau_i$  pour chacun des taux  $\nu_i$  :

$$\tau_i = -\frac{\ln(\text{rng})}{\nu_i} \quad [\text{s}] \quad (2.1)$$

Où rng est un nombre aléatoire pris dans une distribution uniforme dans l'intervalle semi-ouvert  $(0, 1]$ .

3. Sélectionner le temps le plus court  $\tau_{\min}$  et exécuter l'événement correspondant.
4. Mettre à jour la liste des événements possibles et pour ceux qui persistent à l'étape suivante, appliquer la transformation :

$$\tau_i \leftarrow \tau_i - \tau_{\min} \quad (2.2)$$

5. Recommencer les étapes précédentes jusqu'à un critère d'arrêt.

Cette méthode est particulièrement adaptée à notre problème et très facile à implémenter. Nous avons déjà eu l'occasion de la tester l'an dernier sur le prototype de notre modèle qui était une OLED fluorescente [34].

## 2.2 Modélisation numérique d'une OLED

Notre implémentation est en Python 3.11 natif et est compatible avec Python 3.9+. Toutefois, une fonctionnalité d'affichage optionnelle requiert d'installer la librairie Matplotlib (3.5.0+). Nous utilisons le paradigme orienté objet avec un mixe d'héritage, de polymorphisme et de composition pour garantir un minimum de reproductibilité et d'altérabilité. Notre code consiste en une mise à jour de celui que nous avons conçu l'an dernier [34]. Notre implémentation est disponible sur github [45].

Dans sa version actuelle, notre modèle est prévu pour accueillir trois types de composants : des molécules hôtes, des molécules TADF et des molécules fluorescentes. Les proportions de chacune peuvent être contrôlées par l'utilisateur. Par défaut, ces molécules correspondent respectivement à la molécule DPEPO, la molécule ACRSA et la molécule TBPe. Les niveaux d'énergie, présentés à la table 2.1, sont les mêmes que dans notre travail précédent [34] et proviennent du travail de Nakatani et ses coauteurs [23], à l'exception du niveau triplet  $T_1$  pour la molécule TBPe. Cette valeur peut être trouvée dans les informations complémentaires du travail de Alipour et ses coauteurs [37].

Dans ce projet, nous avons choisi de travailler en [nm] pour les unités d'espace et en [eV] pour les unités d'énergie, ce qui nous permet de simplifier certaines expressions comme celles où la charge élémentaire  $e$  apparaît.

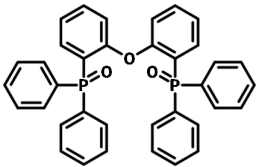
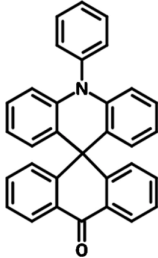
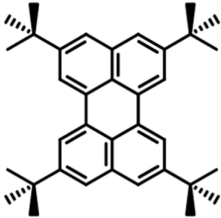
Hôte (DPEPO)				TADF (ACRSA)				Fluorescent (TBPe)			
											
E [eV]				E [eV]				E [eV]			
L	H	$S_1$	$T_1$	L	H	$S_1$	$T_1$	L	H	$S_1$	$T_1$
-2.0	6.0	3.50	3.00	-2.6	5.8	2.55	2.52	-2.7	5.3	2.69	1.43

TABLE 2.1 – Table des niveaux d'énergie utilisés pour les molécules. L correspond à la LUMO, H à la HOMO,  $S_1$  au singulet et  $T_1$  au triplet. Les structures moléculaire sont tirées du site du fournisseur Ossila [4]. *Table adaptée de notre précédent travail [34].*

### 2.2.1 Réseau cristallin

Afin de modéliser la structure microscopique de la couche émettrice, nous employons une approximation courante qui est de considérer un réseau cubique [11, 12, 17, 52] de taille 20x20x20.

Cette approximation ne tient pas compte de la structure amorphe du matériel que nous avons expliquée au chapitre précédent. Habituellement, le paramètre de maille  $a$  utilisé est de l'ordre du dixième de nanomètre voir de quelques nanomètres. Nous avons posé  $a = 1$  [nm].

La structure de notre réseau est une liste à 3 dimensions contenant les molécules. Comme dit précédemment, les proportions de chaque molécule sont contrôlables. Lors de la construction du réseau, notre algorithme crée d'abord une couche d'hôte dans le plan  $xy$  de part et d'autre de l'axe  $z$ . Cette procédure a pour but d'exclure la présence d'assistants TADF et d'émetteurs à la surface du réseau où les charges sont injectées. Le reste des molécules est placé aléatoirement dans les couches internes.

Lors de l'injection des molécules, nous attribuons un voisinage à chacune d'entre elles afin que les charges puissent se déplacer. Ce voisinage consiste en un cube centré de taille 3 comptant 26 voisins comme illustré à la figure 2.1. Lorsque nous générons un voisinage, nous considérons les faces  $xz$  et  $yz$  non bornées et nous appliquons les conditions limites de Born von Karman selon les axes  $x$  et  $y$ . Toutefois, nous n'appliquons pas ces conditions limites selon l'axe  $z$ . Les sites placés sur les couches d'hôtes externes qui accueillent les charges injectées n'ont donc que 17 voisins. Enfin, les niveaux d'énergie de chaque molécule sont définis selon une distribution Gaussienne de déviation standard  $\sigma = 0.1$  [eV] centrée sur les valeurs de la table 2.1. Le générateur de nombre pseudo-aléatoire de Python 3 que nous utilisons est de type Mersenne Twister [5,32]. Nous reviendrons dessus lorsque nous analyserons les résultats.

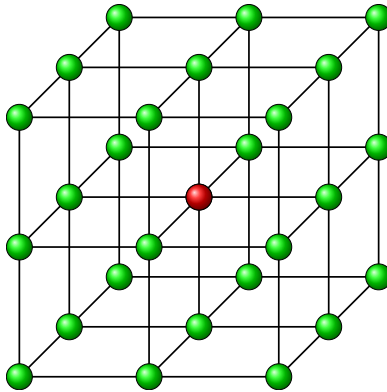


FIGURE 2.1 – Représentation en 3 dimensions du voisinage d'un site. Le site portant une charge ou un exciton est en rouge, ses voisins sont en vert.

Une fois toutes les molécules à leur place, nous injectons aléatoirement 8 trous à la base du cube, en  $z = 0$ , et 8 électrons au sommet, en  $z = 19$ , comme illustré à la figure 2.2. La densité de charges est donc de l'ordre de  $10^{-3}$  [nm $^{-3}$ ] [48,52]. La simulation tourne jusqu'à ce qu'un des deux types de charge soit épuisé, ou après un certain nombre d'événements. Ce second critère s'impose par les contraintes de temps et les mauvaises performances de notre implémentation.

## 2.2.2 Phénomènes transcrits

Parmi tous les phénomènes présentés dans la partie théorique, nous avons implémenté le déplacement des charges, la formation et la séparation des excitons, les recombinaisons radiatives et non radiatives des excitons singulets et triplets, la capture électronique des charges aux électrodes opposées, la conversion intersystème pour les sites TADF et les transferts d'énergie de Förster et de Dexter d'un site TADF vers un site émetteur.

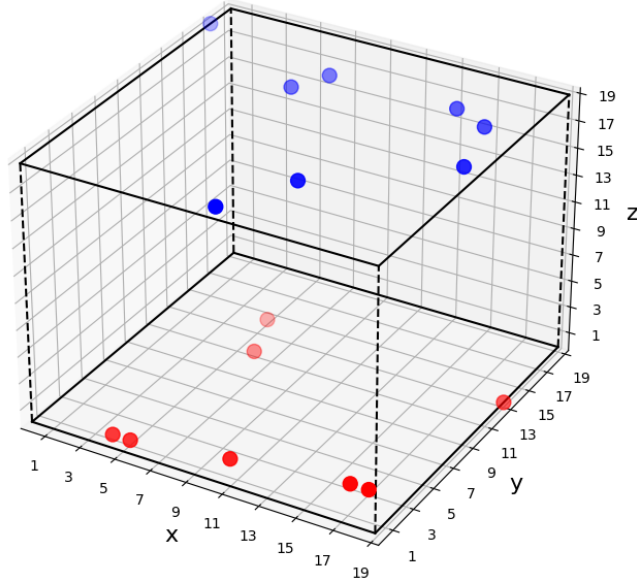


FIGURE 2.2 – Représentation graphique de l'état initial du réseau cubique. Les électrons, en bleu, sont placés en  $z = 19$ , et les trous, en rouge, sont placés en  $z = 0$ .

### Déplacement des charges

Pour simuler le déplacement des charges nous utilisons le modèle de Miller-Abrahams [11, 12, 52] :

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp(-\gamma r_{ij}) \begin{cases} 1 & \Delta E \leq 0 \\ \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) & \Delta E > 0 \end{cases} \quad [\text{Hz}] \quad (2.3)$$

Cette équation permet de déterminer le taux de transfert d'une charge  $\nu_{ij}$  d'un site  $i$  vers un autre  $j$  en fonction d'une fréquence caractéristique de saut  $\nu_0$ , d'un facteur à décroissance exponentielle avec le taux  $\gamma$  du recouvrement des orbitales entre les molécules impliquées dans le transfert de charge, et d'un autre facteur à décroissance exponentielle qui intervient uniquement quand le déplacement est défavorable énergiquement, c'est-à-dire quand  $\Delta E > 0$ . Le facteur  $r_{ij}$  est la distance entre les sites impliqués. Dans cette équation, la constante de Boltzmann  $k_B$  est exprimée en  $[\text{eV} \cdot \text{K}^{-1}]$  et nous avons fixé la température  $T$  à 300 [K]. Enfin, nous avons posé  $\nu_0 = 10^{13}$  [Hz] et  $\gamma = 10/a$   $[\text{nm}^{-1}]$  [11].

La différence d'énergie  $\Delta E$  entre les sites  $i$  et  $j$  résulte de 3 contributions distinctes :

1. La différence d'énergie entre les LUMOs ou les HOMOs selon que l'on déplace un électron ou un trou :

$$\Delta L = L_j - L_i \quad \Delta H = H_j - H_i \quad [\text{eV}] \quad (2.4)$$

Contrairement aux électrons, les trous perdent de l'énergie quand ils remontent les niveaux d'énergie. Par conséquent, au tableau 2.1, nous avons défini les énergies des HOMOs positives afin de pouvoir écrire les deux équations dans le même sens ( $j - i$ ). Toutefois, les niveaux d'énergie des HOMOs sont bien négatifs. Les HOMOs et les LUMOs des molécules DPEPO, ACRSA et TBPe sont présentées à la figure 2.3.

2. Le champ électrique uniforme  $\vec{E}$  produit par les électrodes :

$$\Delta V_{ij} = q\vec{E} \cdot \vec{r}_{ij} \quad [\text{eV}] \quad (2.5)$$

Dans le cas présent, les charges  $q$  sont  $\pm e$ , nous pouvons donc simplifier l'expression en  $\pm \vec{E} \cdot \vec{r}_{ij}$  étant donné le choix des unités d'énergie. Le champ électrique est orienté selon l'axe  $z$ , dans le sens positif. Le déplacement  $\vec{r}_{ij}$  d'un trou est donc favorable quand  $\vec{E} \cdot \vec{r}_{ij} > 0$ , ce qui implique que  $\Delta V_{ij} = -\vec{E} \cdot \vec{r}_{ij}$ . A contrario, le déplacement d'un électron est favorable quand  $\vec{E} \cdot \vec{r}_{ij} < 0$ , on garde donc le signe  $+$ . Enfin, nous avons choisi un ordre de grandeur typique des voltages et des épaisseurs rencontrés dans une OLED de  $10^6$  [V.cm<sup>-1</sup>] [12, 48] qui, une fois converti en nanomètres, donne une force de  $\vec{F} = e\vec{E} = 10^{-1}$  [eV.nm<sup>-1</sup>].

3. La différence d'interaction électrostatique entre une charge  $i$  et les autres charges  $k$  par rapport à la nouvelle position  $j$  :

$$\Delta U_{ij} = \sum_{k \neq j} U_k^j - \sum_{k \neq i} U_k^i = C \left( \sum_{k \neq j} \Delta r_{kj}^{-1} - \sum_{k \neq i} \Delta r_{ki}^{-1} \right) \quad [\text{eV}] \quad (2.6)$$

$$\Delta r_{ki}^{-1} = \begin{cases} 0 & r_{ki} \geq r_c \\ \frac{1}{r_{ki}} - \frac{1}{r_c} & r_{ki} < r_c \end{cases} \quad [\text{nm}^{-1}] \quad (2.7)$$

$$C = \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} = \pm \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \quad [\text{eV.nm}] \quad (2.8)$$

Où nous avons posé  $\epsilon_r = 3$  [17, 52], constante diélectrique caractéristique d'un matériau organique. Le signe de  $C$  doit être positif quand les charges qui interagissent sont de même signe, et négatif sinon. En effet,  $\Delta U_{ij}$  est favorable énergiquement (négatif) quand des charges de signes opposés se rapprochent l'une de l'autre, c'est-à-dire quand  $r_{ki} > r_{kj}$  et vice versa. Nous avons fixé le rayon de coupure  $r_c = 19.2$  [nm] comme proposé par Van Der Holst et ses coauteurs [52] pour une densité de charges de l'ordre de  $10^{-3}$ .

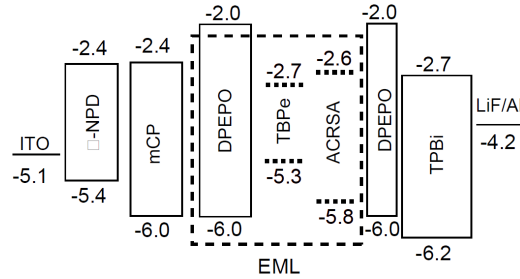


FIGURE 2.3 – Schéma des niveaux d'énergie des HOMO et LUMO des molécules présentes dans la HFOLED bleue. La couche émettrice est représentée par l'encadrer en traits discontinus [23].

Le différentiel d'énergie total  $\Delta E$  est donc :

$$\Delta E = (\Delta L|\Delta H) + \Delta V_{ij} + \Delta U_{ij} \quad [\text{eV}] \quad (2.9)$$

Où  $|$  est un opérateur "ou exclusif". Nous levons une exception pour le cas où une charge pourrait se déplacer vers un site occupé par une charge de signe opposé. Dans ce cas, nous posons  $\Delta U_{ij} = -\text{inf}$ , ce qui revient à imposer cette situation comme toujours favorable. Toutefois, un déplacement favorable ne veut pas dire garanti puisque le temps de réaction est défini aléatoirement par l'équation 2.1.

## Formation d'excitons

La formation des excitons est implémentée comme un événement instantané lorsqu'une charge atteint un site occupé par son opposée. Lors de la formation de l'exciton, nous générons un nombre aléatoire selon une distribution uniforme dans l'intervalle semi-ouvert  $[0, 1)$ . Si le résultat est compris dans l'intervalle  $[0, 0.25)$ , nous attribuons l'état singulet, sinon nous attribuons l'état triplet.

## Dissociation des excitons

La dissociation des excitons est semblable à un déplacement. Nous utilisons à nouveau l'équation de Miller-Abrahams (équation 2.3), mais au lieu d'utiliser la troisième règle  $\Delta U_{ij}$ , nous utilisons un terme d'énergie de liaison propre à l'exciton  $\Delta E_b$ . Ce terme est toujours défavorable. La nouvelle expression de la différence d'énergie est :

$$\Delta E = (\Delta L|\Delta H) + \Delta V_{ij} + \Delta E_b \quad [\text{eV}] \quad (2.10)$$

Nous avons posé 0.3 [eV] pour un exciton dans l'état singulet et 0.5 [eV] pour un exciton dans l'état triplet.

## Recombinaisons radiatives et non radiatives

Les événements de type recombinaison sont définis par des taux fixes selon le type de site sur lequel l'exciton s'est formé, l'état de spin total de l'exciton et la présence d'une radiation lors de la recombinaison. La table 2.2 reprend toutes les valeurs que nous utilisons.

DPEPO				ACRSA				TBPe			
Radiatif		Non radiatif		Radiatif		Non radiatif		Radiatif		Non radiatif	
S <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>	S <sub>1</sub>	T <sub>1</sub>
[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
/	/	10 <sup>6</sup>	10 <sup>4</sup>	4.58 * 10 <sup>6</sup>	4.19 * 10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>1</sup>	2 * 10 <sup>8</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>4</sup>

TABLE 2.2 – Table récapitulative des taux de recombinaison des différentes molécules pour les recombinaisons radiatives et non radiatives en fonction de l'état de spin de l'exciton.

Les valeurs du taux de fluorescence et du taux de phosphorescence de la molécule ACRSA sont des estimations obtenues par de Sousa et ses coauteurs [17]. Pour les taux non radiatifs équivalents, nous considérons 2 ordres de grandeur plus bas. Le taux de fluorescence de la molécule TBPe est un arrondi des valeurs indiquées par Abroshan [22] et Haase [42] dans leurs travaux respectifs. Les autres taux de recombinaison de la molécule TBPe sont des ordres de grandeurs estimés par rapport aux observations expérimentales. Pour finir, nous avons posé les mêmes taux de recombinaisons non radiatives que la molécule TBPe pour la molécule DPEPO. Nous ne considérons pas de recombinaisons radiatives pour cette dernière car celle-ci n'émet pas de lumière d'un point de vue expérimental.

## Conversion intersystème

Concernant la conversion intersystème, nous utilisons un ersatz de l'équation de Miller-Abrahams. Nous posons la conversion intersystème comme une fréquence caractéristique et la conversion intersystème inverse comme un cas défavorable énergiquement [39, 54] :

$$\nu = \nu_{\text{ISC}} \begin{cases} 1 & \text{ISC} \\ \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right) & \text{RISC} \end{cases} \quad [\text{Hz}] \quad (2.11)$$

Le taux de conversion intersystème  $\nu_{\text{ISC}}$  de la molécule ACRSA est de l'ordre de  $10^6$  [Hz] [19]. La différence d'énergie moyenne entre ses niveaux singulet et triplet est  $\Delta E_{ST} = 0.03$  [eV]. Pour rappel, nous appliquons une distribution Gaussienne de déviation standard de 0.1 [eV] aux niveaux d'énergie, ce qui impacte également  $\Delta E_{ST}$ . Le taux RISC moyen est :

$$\langle \nu_{\text{RISC}} \rangle = 10^6 * \exp\left(-\frac{0.03}{8.617333262 * 10^{-5} * 300}\right) = 3.13 * 10^5 \quad [\text{Hz}] \quad (2.12)$$

Cette valeur est raccord avec celles données par Franca et ses coauteurs [19].

## Transfert d'énergie de Förster

Nous avons implémenté le transfert d'énergie de Förster pour qu'il soit possible avec tous les émetteurs présents dans le réseau, y compris ceux qui sont plus loin que le rayon de Förster. Pour rappel, un taux de FRET est défini par l'équation 1.4. Nous avons posé  $R_{\text{FRET}}$  à 5.55 [nm] comme de Sousa et ses coauteurs [17]. Cette valeur peut être croisée avec les résultats obtenus par Giret et ses coauteurs [56] pour le couple ACRSA-TBPe. Le taux de FRET en fonction de la distance est représenté à la figure 2.4. Pour une molécule adjacente ( $r_{ij} = 1$  [nm]), une molécule se trouvant sur un des sommets d'un carré de taille 3 centré sur l'assistant ( $r_{ij} = \sqrt{2}$  [nm]) et une molécule se trouvant sur un des sommets d'un cube de taille 3 centré sur l'assistant ( $r_{ij} = \sqrt{3}$  [nm]), ce qui correspond aux distances intermoléculaires au sein d'un voisinage (figure 2.1), le taux de transfert est supérieur à  $10^9$  [Hz]. Hormis le déplacement des charges, le FRET est donc l'évènement le plus susceptible de se produire dans le voisinage d'un assistant occupé par un exciton singulet, à condition qu'un émetteur s'y trouve.

## Transfert d'énergie de Dexter

Comme nous l'avons dit au chapitre précédent, le transfert d'énergie de Dexter est très rare [42]. Nous n'avons pas de valeur de référence pour le couple ACRSA-TBPe. Toutefois, nous savons que la décroissance du taux de DET est exponentielle en la distance entre les sites et qu'un DET est un échange de deux électrons. En tenant compte de cet argument, nous posons arbitrairement les paramètres de l'équation 1.5  $C$  et  $\beta$  respectivement comme un taux de FRET à très courte portée et comme deux fois le facteur de recouvrement des orbitales  $2\gamma$  :

$$\nu_{\text{DET}} = \nu_F \left(\frac{R_{\text{FRET}}}{0.3}\right)^6 \exp(-2\gamma r_{ij}) \quad [\text{Hz}] \quad (2.13)$$

A partir de cette équation, le taux de transfert de Dexter est à peine plus élevé que celui d'une conversion intersystème inverse lorsque un assistant est adjacent à un émetteur :

$$\nu_{\text{DET}} = 4.58 * 10^6 * \left(\frac{5.55}{0.3}\right)^6 \exp(-20) = 3.78 * 10^5 \quad [\text{Hz}] \quad (2.14)$$



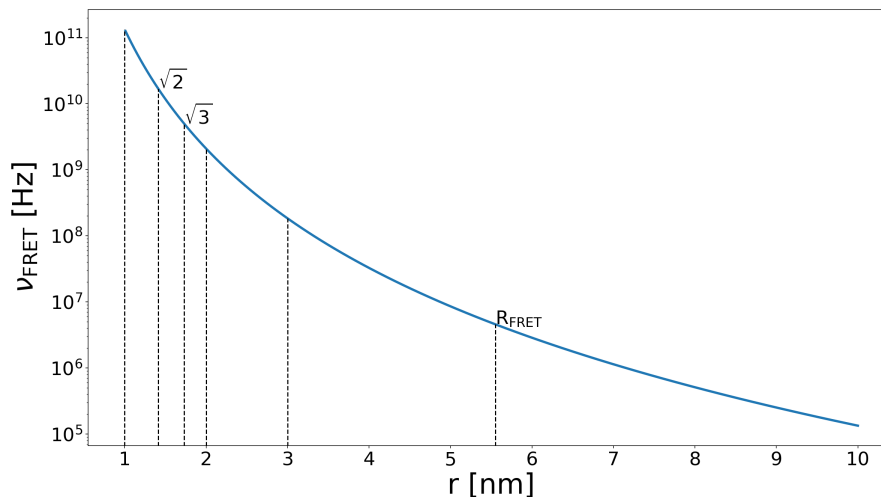


FIGURE 2.4 – Graphique de l'évolution du taux de FRET  $\nu_{\text{FRET}}$  avec la distance. Le taux de transfert des molécules présentes au sein d'un voisinage (figure 2.1) ainsi que des deuxième et troisième voisins le long d'un axe sont représentés en traits discontinus.

### Capture électronique

Pour conclure, nous avons implémenté la capture électronique des charges. Lorsqu'un électron (respectivement trou) arrive en  $z = 0$  (respectivement  $z = 19$ ), celui-ci est capturé immédiatement. Puisque nous n'avons pas implémenté les autres couches de la HFOLED, nous ne pouvons pas transcrire plus précisément le mécanisme de capture électronique. De plus, puisque les couches externes sont composées uniquement d'hôtes, nous considérons qu'une charge qui arrive à l'autre bout du réseau est systématiquement perdue.

### 2.2.3 Limites de la simulation

Pour commencer, énumérons les mécanismes que nous n'avons pas implémenté :

1. FRET et DET entre assistants.
2. FRET et DET d'un émetteur vers un assistant.
3. FRET et DET entre émetteurs.
4. FRET et DET entre un hôte et tous les types de molécules.
5. Annihilation triplet-triplet.
6. ISC sur les hôtes et les émetteurs.

Nous avons jugé que ces mécanismes sont négligeables par rapport aux autres et que leur absence n'affecterait pas considérablement les résultats. De plus, il nous faut préciser que les transferts d'énergie sont implémentés de sorte à ce qu'ils soient toujours suivis d'une recombinaison, radiative pour un FRET et non radiative pour un DET. Or, les excitons transférés pourraient aussi bien se dissocier ou se recombiner autrement une fois qu'ils sont sur les émetteurs.

A présent, passons en revue toutes les approximations du modèle. Tout d'abord, nous n'avons pas de valeurs précises pour la plus part des taux de recombinaison présentés à la table 2.2. Toutefois, les ordres de grandeur devraient suffire pour obtenir une bonne distribution via la méthode de Monte-Carlo. Ensuite, comme nous l'avons dit au début de ce chapitre, notre couche

émettrice est approximée par un réseau cubique. Cette approximation ne permet pas de rendre totalement compte du chemin idéal emprunté par une charge. En effet, la conformation spatiale réelle des molécules jouent un rôle important dans la longueur des liaisons et le chevauchement des orbitales qui permettent aux électrons et aux trous de circuler. Ceci a également un impact sur les effets qu'ont le champ électrique et les interactions Coulombienne entre charges lors d'un déplacement. Pour rester sur le champ électrique, nous négligeons également la variation de ce dernier le long de la couche. Cette variation est faible mais peut quand même affecter les sites sur lesquels les excitons se forment prioritairement.

Une autre catégorie d'approximations vient du choix de certaines équations. En particulier, l'équation du taux de RISC 2.11 et l'équation du taux de DET 2.13 sont des approximations de modèles quantiques plus complexes qui pourraient faire le sujet d'un chapitre à part entière. Or, comme nous le rappelons au tout début de ce travail, notre but n'est pas d'approfondir chaque phénomène. Nos explications ont pour but de donner l'intuition suffisante au lecteur pour faire le lien avec la simulation et les choix de notre implémentation. De plus, nous avons confrontés ces approximations à la littérature afin de nous assurer qu'elles tiennent la route.

Une limitation supplémentaire de notre modèle est la taille du réseau. Un réseau cubique de taille 20x20x20 est petit face à ce qui se fait dans la littérature [12, 17] mais suffisant dans le cadre d'un mémoire. Enfin, la dernière limitation de notre modèle est que le dispositif que nous simulons est incomplet (figure 1.11). Nous avons souhaité implémenter les processus que nous pensions les plus impactant sur l'efficacité quantique des dispositifs HFOLEDs et ceux-ci prennent place dans la couche émettrice uniquement.

Avant d'analyser les résultats, il nous faut passer par un dernier chapitre consacré aux algorithmes évolutionnaires. Notre modélisation du phénomène d'hyperfluorescence n'est que la première pièce pour optimiser le dispositif HFOLED bleu. Il nous faut également un outil robuste pour déterminer les proportions idéales de chaque molécules constituant la couche émettrice.

# Chapitre 3

## Algorithmes évolutionnaires

Au cours de ce chapitre, nous aimerions introduire un cas particulier d’algorithmes évolutionnaires : les stratégies d’évolution (ES). Nous resterons descriptifs à l’égard de ces algorithmes car nous nous intéresserons plus spécifiquement au cas de l’adaptation de la matrice des covariances (CMAES). A cette fin, nous rappelons rapidement ce qu’est la matrice des covariances avant de voir comment elle s’intègre dans une stratégie d’évolution. Enfin, nous formalisons notre problème afin d’explicitier comment nous optimisons le dispositif à partir de CMAES.

### 3.1 Stratégie d’évolution

Les stratégies d’évolution sont un ensemble d’algorithmes évolutionnaires apparus dans les années 70 qui n’ont gagné en popularité que dans les années 90 [24]. Au cours de cette section, nous souhaitons donner les intuitions nécessaires aux lecteurs pour comprendre le concept de stratégie d’évolution. A l’instar du premier chapitre, nous ne serons donc pas exhaustifs et ne prétendons pas retracer un historique complet des stratégies d’évolution.

Les ES s’inspirent du principe d’évolution en biologie pour résoudre des problèmes stochastiques. Un avantage considérable de ces algorithmes est qu’ils ne nécessitent pas forcément d’outils mathématiques complexes, contrairement à d’autres méthodes utilisées en *machine learning* comme la rétropropagation qui utilise le gradient de la fonction [21]. En conséquence, ces algorithmes permettent d’étudier un ensemble de fonctions difficiles à optimiser pour lesquelles les méthodes classiques échoueraient ou prendraient trop de temps. Une stratégie d’évolution peut se résumer à la figure 3.1.

Historiquement, on distingue deux grandes catégories de stratégies d’évolution :  $(\mu, \lambda)$  et  $(\mu + \lambda)$  où  $\mu$  et  $\lambda$  représentent respectivement la population des parents et la population des enfants [24]. Dans la situation  $(\mu, \lambda)$ , les parents laissent entièrement place aux enfants au terme d’une génération. En revanche, dans le cas  $(\mu + \lambda)$ , les parents peuvent subsister un nombre arbitraire de générations si les enfants échouent à faire mieux, ou a minima aussi bien. Pour obtenir les enfants  $\lambda$ , on conserve un sous ensemble des parents  $\mu_{\text{best}}$  qui ont obtenu les meilleurs résultats et on croise leurs gènes, c’est-à-dire leurs paramètres  $\mu_i$ . Il s’agit des étapes de sélection et de reproduction (figure 3.1). En général, on appaire les parents de sorte qu’ils n’aient qu’un seul enfant. Une fonction de reproduction basique consiste à choisir chaque paramètre d’un enfant  $\lambda^k$  au hasard parmi ceux des parents  $\mu^i$  et  $\mu^j$ , à la façon dont les gènes sont transmis entre individus sexués :

$$(\lambda_1^k, \dots, \lambda_n^k) = (\mu_1^i | \mu_1^j, \dots, \mu_n^i | \mu_n^j) \quad (3.1)$$

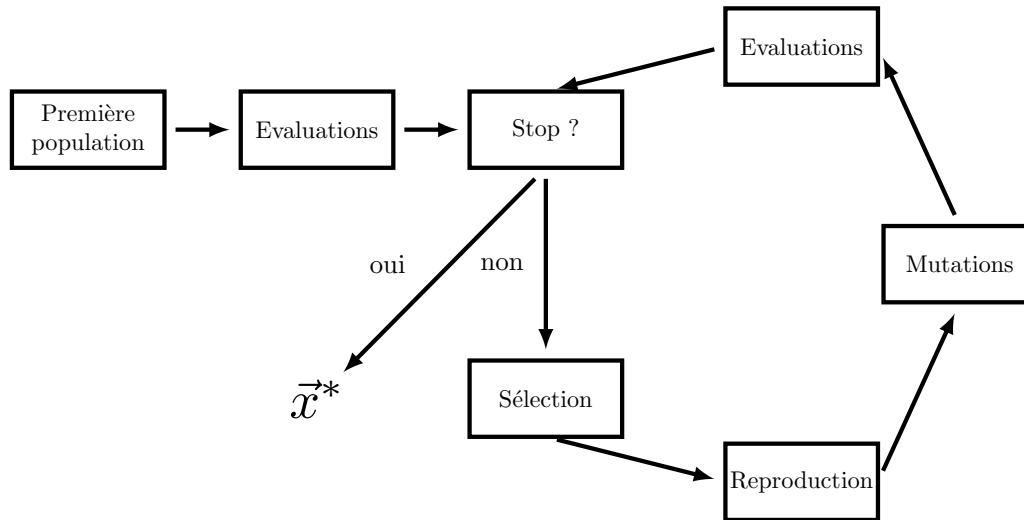


FIGURE 3.1 – Schéma du principe de stratégie d'évolution. On part d'une population arbitraire et le cycle continue jusqu'à ce qu'un critère d'arrêt se déclenche. L'optimum est alors donné par  $\vec{x}^*$ .

Où  $|$  est l'opérateur "ou exclusif". En pratique, il existe autant de fonctions de reproduction qu'on puisse en imaginer. Le choix de cette dernière dépend du problème à traiter. Cependant, si on se contente de croiser les résultats, on peut très vite tomber sur un optimum local. Afin d'éviter ça, l'étape suivante consiste à insérer des mutations dans la nouvelle population  $\lambda$ . Cette fois encore, la fonction de mutation est arbitraire et dépend du problème. Une approche courante consiste à dupliquer les enfants de sorte à conserver la même taille de population qu'à l'étape précédente, puis à leur ajouter un bruit Gaussien :

$$\lambda_i^k \leftarrow \lambda_i^k + \mathcal{N}(0, \sigma_i) \quad (3.2)$$

Où  $\mathcal{N}$  est la loi normale et  $\sigma_i$  la déviation standard qui peut être unique ou changer d'un paramètre  $i$  à l'autre. Une fois les étapes de sélection, reproduction et mutation terminées, l'algorithme vérifie l'état de la convergence et s'arrête si elle est atteinte, sinon il recommence avec la nouvelle population.

Ces dernières années, une stratégie d'évolution appelée adaptation de la matrice des covariances (CMAES) imaginée par Nikolaus Hansen et ses coauteurs en 1996 [40] a gagné en popularité pour ses performances. Nous nous sommes tournés vers cet algorithme afin de résoudre notre problème.

## 3.2 Matrice des covariances

Faisons un bref détour pour rappeler ce qu'est la matrice des covariances avant de nous lancer dans une description détaillée de CMAES. Tout d'abord, la covariance est une grandeur qui n'a de sens que pour un espace à 2 dimensions ou plus. En effet, la covariance de deux variables aléatoires  $X$  et  $Y$  est définie comme :

$$\text{cov}(X, Y) = \langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle \quad (3.3)$$

Où nous avons choisi d'exprimer l'espérance par l'opérateur  $\langle \rangle$  afin d'éviter toute ambiguïté avec la section précédente. La covariance est directement reliée à la corrélation  $\rho$  entre les variables  $X$  et  $Y$  :

$$\rho(X, Y) = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sigma(X)\sigma(Y)} \quad (3.4)$$

Où  $\sigma$  est l'écart type. Par cette relation, la covariance peut être interprétée comme une espèce de corrélation non normalisée. Deux variables corrélées ( $\rho > 0$ ) progressent dans la même direction, c'est-à-dire que si l'une augmente, l'autre aussi. Quand  $\rho < 0$ , on parle d'anticorrélation. Dans ce cas, les variables  $X$  et  $Y$  évoluent dans le sens opposé. Autrement dit, si l'une augmente, l'autre diminue [43].

Reprenons le contexte de ce travail. Les proportions des molécules au sein de la couche émettrice d'une HFOLED que nous cherchons à optimiser présentent un certain degré de corrélation puisque la concentration de chaque composants impacte l'efficacité quantique interne du dispositif, mais nous ne savons pas comment. Nous pensons donc qu'utiliser un algorithme qui exploite ces corrélations est pertinent.

Venons en à la matrice des covariances. Ce que l'on appelle matrice des covariances  $\mathbf{C}$  d'un ensemble de variables aléatoires  $X_i, i \in \{1 \dots n\}$ , est :

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \text{cov}(X_1, X_1) & \cdots & \text{cov}(X_1, X_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{cov}(X_n, X_1) & \cdots & \text{cov}(X_n, X_n) \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

Où il est trivial que :

$$\text{cov}(X, X) = \sigma^2(X) \quad (3.6)$$

La covariance étant une fonction commutative, la matrice des covariances est par conséquent symétrique dans  $\mathbb{R}$  [43]. A présent, regardons comment cette matrice s'inscrit dans CMAES.

### 3.3 Adaptation de la matrice des covariances

Tout d'abord, dans la nomenclature que nous avons utilisé jusqu'ici, CMAES est une fonction de mutation. Plus exactement, il s'agit d'une fonction de mutation à pas d'évolution adaptatif [40]. En effet, dans leur travail, Hansen et Ostermeier proposent une méthode pour ajuster le bruit Gaussien appliqué aux données (équation 3.2) en fonction de l'état de la corrélation entre les paramètres du système. Concrètement, ce qu'ils proposent est de prendre un écart type global  $\sigma$  qui correspond au pas d'évolution du modèle, et de l'ajuster selon l'état de la corrélation afin de garantir une convergence rapide et précise. Historiquement, les stratégies d'évolution proposaient d'adapter les paramètres indépendamment les uns des autres. Or, Hansen soulève le fait que quand deux paramètres sont corrélés, ils avancent dans une direction conjointe par à-coup, et que a contrario quand deux paramètres sont anticorrélés, leurs déplacements respectifs sont atténués. Dans les deux cas limites où la corrélation ou l'anticorrélation sont fortes, les algorithmes ont tendance à converger respectivement trop lentement ou trop vite. Afin d'éviter ça, l'idée de Hansen et d'Ostermeier est de tenir compte de ces directions (anti)conjointes pour ajuster  $\sigma$  afin de d'accélérer ou de ralentir la convergence et éviter ces cas limites. Pour

prendre une analogie, cette amélioration rappelle l'évolution technologique entre une descente des gradients et une descente des gradients conjugués (figure 3.2). En effet, lors d'une descente des gradients on utilise les dérivées partielles pour progresser vers l'optimum global par à-coup, tandis que lors d'une descente des gradients conjugués on tient compte des ces directions partielles pour définir une direction conjointe et progresser d'un coup vers la solution.

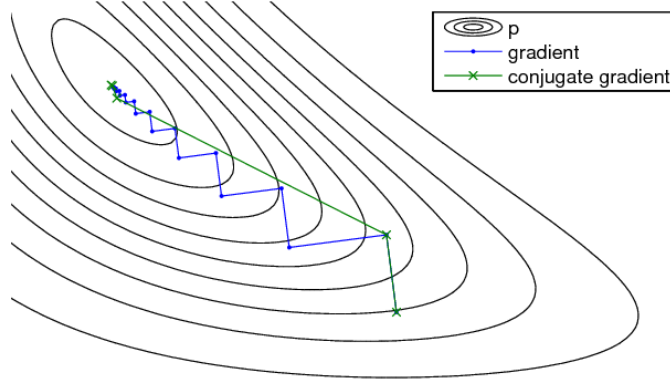


FIGURE 3.2 – Comparaison entre la descente des gradients (en bleu) et la descente des gradients conjugués (en vert) [36].

CMAES appartient à la catégorie des stratégies d'évolution  $(\mu, \lambda)$ . Dans la méthode originale proposée par Hansen et Ostermeier, les paramètres de chaque enfants  $\vec{\lambda}^k$  sont calculés à chaque cycle par :

$$\vec{\lambda}^k = \vec{\mu} + \sigma \mathbf{B} \vec{z}_k \quad (3.7)$$

Où  $z$  est un vecteur dont les composantes appartiennent à une distribution  $\mathcal{N}(0, 1)$ ,  $\mathbf{B}$  est une matrice de transformation linéaire qui permet d'ajuster l'amplitude du bruit et  $\sigma$  est un nombre strictement positif correspondant à l'écart type global. Dans cette équation, on ne considère qu'un seul parent commun  $\vec{\mu}$  par facilité. A chaque cycle, l'algorithme adapte  $\mathbf{C}$ , la matrice des covariances des mutations, afin d'en tirer  $\mathbf{B}$  qui est définie telle que  $\mathbf{C} = \mathbf{B}\mathbf{B}^T$ . Cette matrice  $\mathbf{B}$  contient donc les vecteurs propres de l'espace vectoriel des covariances, ou de manière équivalente des corrélations, ce qui permet de connaître les directions conjointes qui rapprochent les enfants de la solution le plus efficacement. Ensuite, l'algorithme détermine le pas idéal  $\sigma$  à partir d'une version normalisée de  $\mathbf{B}$ . Ainsi, l'algorithme est capable d'adapter la zone de recherche de la solution en fonction de l'état actuel du système [21]. Ce principe est illustré à la figure 3.3. Nous laissons le développement mathématique de l'algorithme original à l'attention du lecteur [40].

Depuis, CMAES a été modernisé et renforcé. Par exemple, en 2003, Hansen et ses coauteurs ont proposé une version de l'algorithme dont la complexité est linéaire [41]. Cependant, malgré tous ces changements, le principe reste le même. L'implémentation de CMAES que nous utilisons est une implémentation python nommée pycma et développée par Hansen lui-même, ainsi que d'autres contributeurs [27].

Enfin, nous aimerions reprendre le développement de David Ha [21] pour un problème à deux dimensions afin d'illustrer comment la matrice des covariances est mise à jour. Si on note  $g$  la

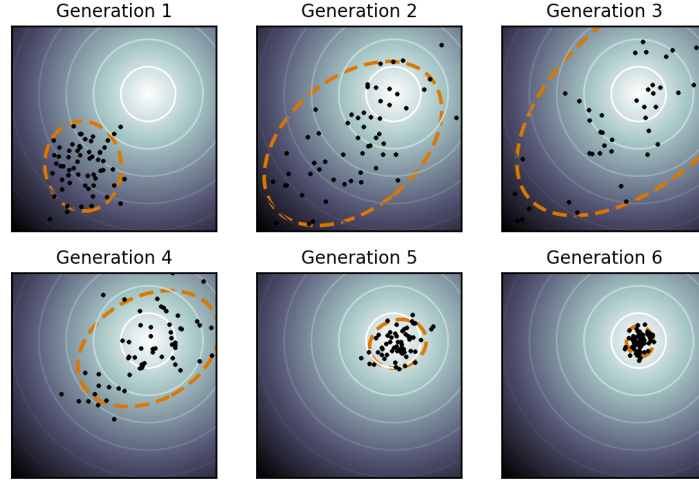


FIGURE 3.3 – Représentation visuelle de CMAES. La zone de recherche (traits discontinus oranges) commence par s’élargir dans la direction de l’optimum, puis se resserre autour de la solution en un nombre fini d’étapes. [1]

génération actuelle, alors on commence par calculer les nouvelles moyennes à partir des  $N_{\text{best}}$  génotypes  $x$  et  $y$  qui ont donné les 25% meilleurs phénotypes :

$$\langle x \rangle^{g+1} = \frac{1}{N_{\text{best}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{best}}} x_i \quad \langle y \rangle^{g+1} = \frac{1}{N_{\text{best}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{best}}} y_i \quad (3.8)$$

Ensuite, on calcule la matrice des covariances par rapport aux grandeurs statistiques de la génération précédente :

$$\mathbf{C}^{g+1} = \frac{1}{N_{\text{best}}} \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^{N_{\text{best}}} (x_i - \langle x \rangle^g)^2 & \sum_{i=1}^{N_{\text{best}}} (x_i - \langle x \rangle^g)(y_i - \langle y \rangle^g) \\ \sum_{i=1}^{N_{\text{best}}} (y_i - \langle y \rangle^g)(x_i - \langle x \rangle^g) & \sum_{i=1}^{N_{\text{best}}} (y_i - \langle y \rangle^g)^2 \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

Dans l’équation 3.7, quand il y a plusieurs parents  $\mu$ , le vecteur  $\vec{\mu}$  devient un vecteur des moyennes des  $N_{\text{best}}$  meilleurs parents [26] :

$$(x^{g+1}, y^{g+1}) = (\langle x \rangle^g, \langle y \rangle^g) + \sigma^g \mathcal{N}(0, \mathbf{C}^g) \quad (3.10)$$

Où  $\sigma^g$  est la déviation standard globale à la génération  $g$  et où  $\mathcal{N}$  est une loi multinormale.

A présent, nous aimerions conclure ce chapitre en formalisant notre problème. Comme dit et répété aux chapitres précédents, nous voulons optimiser l’efficacité quantique du dispositif à partir des proportions des molécules DPEPO, ACRSA et TBPe. A cette fin, nous pouvons écrire le problème sous la forme suivante :

$$f(H, T, F) = \text{IQE} \quad (3.11)$$

$$H + T + F = 1 \quad (3.12)$$

$$H, T, F \in [0, 1] \quad (3.13)$$

Où  $H$ ,  $T$  et  $F$  sont respectivement les proportions de molécules hôtes, de molécules TADF et de molécules fluorescentes. La fonction objective  $f$  est inconnue, ce qui justifie d'utiliser une méthode métaheuristique comme CMAES. Puisqu'il y a une contrainte sur les paramètres (équation 3.12), la dimension du problème est réduite à 2. Nous choisissons  $T$  et  $F$  comme variables aléatoires. Toutefois, à des fins comparatives, nous avons également prévu de tester une OLED TADF, c'est-à-dire de fixer  $F = 0$ . Dans ce cas, la dimension du problème est virtuellement réduite à 1. D'après Hansen, bien que la démarche ne soit pas optimale, CMAES peut très bien résoudre un problème à 1 dimension. Il préconise de simplement ignorer la deuxième variable lors de l'évaluation de la fonction [25]. Dans notre cas, nous ne pouvons pas l'ignorer, mais nous pouvons mentir à CMAES en lui cachant que l'on change  $F$ , ce qui revient au même.



# Chapitre 4

## Résultats des simulations

Au cours de ce chapitre, nous analysons les résultats de nos simulation. Pour commencer, nous testons les outils numériques que nous utilisons afin d’apporter une grille de lecture pour la suite. Ensuite, nous passons en revue les résultats des simulations de CMAES pour les réseaux de type TADF et les réseaux de type HFOLED. Au cours de ces analyses, nous discutons de la convergence de CMAES. Enfin, nous étudions les comportements des deux types de réseaux afin d’étayer les résultats de CMAES. Plus précisément, nous nous intéressons à la répartition des types d’événements, à la répartition des sites sur lesquels les excitons se forment et à la dispersion de l’IQE.

### 4.1 Validation du modèle

Bien que les modèles que nous utilisons soient considérés comme robuste, nous pensons qu’il est de bon ton de commencer l’analyse des résultats par les (re)valider. En dehors de notre simulation, il nous faut donc tester le générateur de nombres pseudoaléatoires et l’implémentation de CMAES.

#### 4.1.1 Générateur de nombres pseudoaléatoires de Mersenne Twister

La première chose à savoir sur l’implémentation Python du générateur de nombres pseudoaléatoires de Mersenne Twister est qu’il n’est possible de générer que  $2080!$  éléments indépendants [5]. Au delà, le générateur boucle sur lui-même. Heureusement,  $2080!$  est un nombre extrêmement grand, mais pas toujours suffisant. En effet, lorsque que nous travaillions sur notre implémentation, nous avons choisi de mélanger les molécules directement au sein du réseau. La fonction qui permet de mélanger une liste commence par générer toutes les permutations possibles, puis elle en choisi une au hasard. Sauf que notre modèle comporte 8000 molécules, ce qui donne  $8000!$  permutations possibles. Non seulement la fonction échouera à produire toutes les permutations, mais en plus les  $\tau$ , spins et autres éléments générés par la suite ne seront pas indépendants.

Afin de palier ce problème, nous avons opté pour un algorithme qui commence par générer une liste de toutes les molécules et puis qui, à chaque étape, choisit un indice de cette liste au hasard dans une distribution uniforme, ajoute une copie de la molécule correspondant à l’indice dans le réseau, retire cette molécule de la liste et recommence jusqu’à ce que la liste soit vide, ou de manière équivalente que le réseau soit plein. Ainsi, nous ne générons que 8000 nombres pseudoaléatoires et notre générateur a encore toute la marge dont il a besoin pour le reste de la simulation.

Au cours de nos simulations, nous utilisons des distributions uniformes et normales, distributions que nous allons tester pour le reste de cette section.

### Distribution uniforme

Pour être transparent, nous avons testé le générateur de nombres pseudoaléatoires au travers de la librairie Numpy [3] par contrainte de temps, car cette librairie propose des outils plus performants. Toutefois, les auteurs de la librairie nous assure que l'implémentation du générateur est bien de type Mersenne Twister et ne diffère de celle de Python que par les fonctions de distribution disponibles.

Puisque le générateur de Mersenne Twister boucle sur 2080! éléments, pour bien faire il faudrait générer tous ces nombres. Toutefois, les échelles de temps pour le faire ne sont pas réalistes. C'est pourquoi nous avons défini le protocole empirique suivant :

1. Tester le générateur sur des échantillons de différentes tailles.
2. Générer les histogrammes des différents échantillons.
3. Observer une convergence avec l'augmentation de la taille de l'échantillon.

Il s'agit là d'un protocole tout à fait standard pour évaluer une population à partir d'échantillons de celle-ci. Afin de définir la taille des échantillons, nous pouvons estimer la quantité de nombres pseudoaléatoires générés  $n$  lors d'une simulation. En effet, si nous négligeons la construction du réseau, la génération des niveaux d'énergie des molécules, le choix du spin des excitons et les recombinaisons qui sont rares par rapport aux déplacements des charges, alors :

$$n \approx \text{evenements} * \text{charges} * \text{voisins} \quad (4.1)$$

Compte tenu du fait que nos simulations n'excèdent pas 500 000 événements, que le nombre de charges au départ est de 16 et que le nombre de voisins est de 26 la plus part du temps :

$$n \approx 500000 * 16 * 26 = 208 * 10^6 \quad (4.2)$$

En conséquence, nous testons le générateur pour des échantillons de  $10^3$ ,  $10^6$  et  $10^9$  nombres pseudoaléatoires. Les résultats sont présentés à la figure 4.1. Sur ces histogrammes, on observe que la forme générale de la distribution tend vers un rectangle comme ça doit être le cas pour une distribution uniforme. Le nombre de classes est déterminé en choisissant le maximum entre la règle de Sturges et la règle de Freedman Diaconis [3].

### Distribution normale

Comme dit précédemment, nous utilisons également des distributions normales. Cependant, il y a une petite subtilité. Afin d'éviter tout effet de dépendance, nous avons attribué une graine unique à chaque molécule. Concrètement, changer de graine ne fait que changer le point de départ du générateur. Toutefois, cela pourrait se retourner contre nous puisque nous pourrions redémarrer le générateur à un endroit qui a été utilisé. Puisqu'il n'y a que quelques dizaines de milliers de nombres générés avec cette distribution, nous avons comparé ce qu'il se passe pour  $10^6$  nombres pseudoaléatoires générés à partir d'une seule graine et pour cette même quantité de nombres générés avec  $10^6$  graines différentes. Les histogrammes sont présentés à la figure 4.2. La tendance est la même.

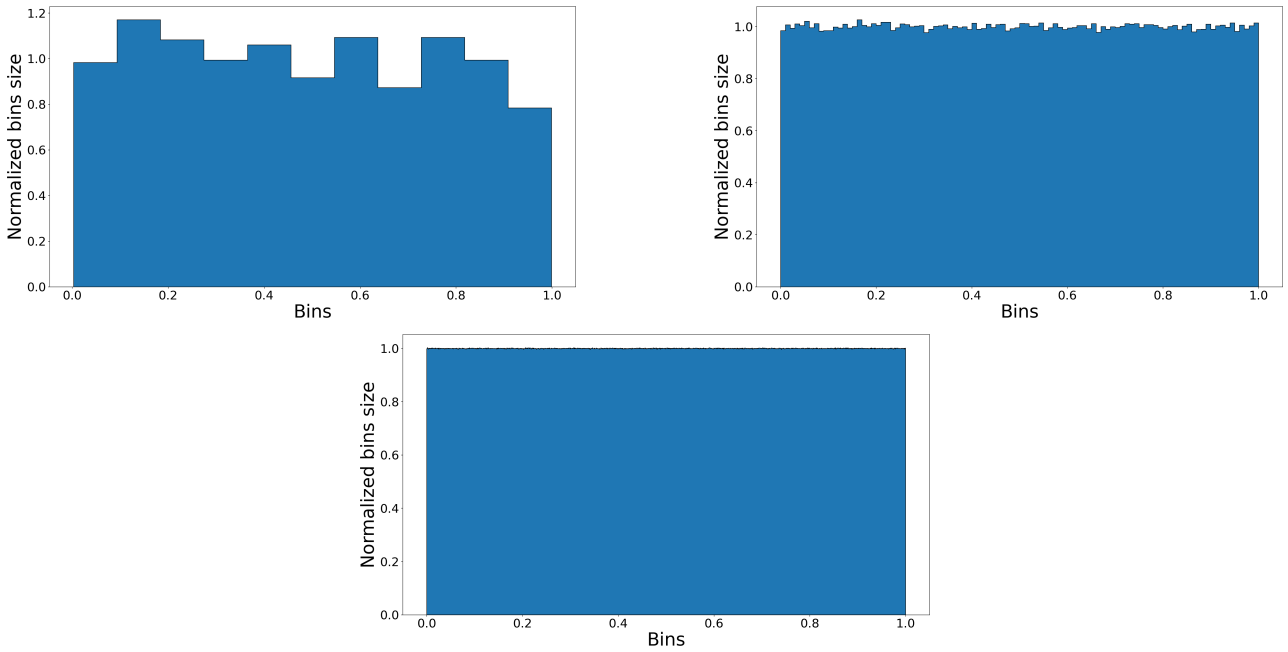


FIGURE 4.1 – Histogrammes de la distribution uniforme du générateur de nombres pseudoaléatoires de Mersenne Twister. La quantité de nombres générés est de  $10^3$  pour l’histogramme en haut à gauche, de  $10^6$  pour l’histogramme en haut à droite et de  $10^9$  pour l’histogramme du bas.

A présent, revenons au cas d’une seule graine et regardons ce qu’il se passe quand on augmente progressivement la taille de l’échantillon pour une distribution normale. Les histogrammes sont présentés à la figure 4.3.

Pour conclure ces analyses préliminaires, nous aimerions maintenant présenter quelques résultats de l’implémentation de CMAES par Hansen [27] sur des cas représentatifs de notre problème.

#### 4.1.2 Pycma

Dans ce travail, nous utilisons CMAES sur une fonction objective inconnue (équation 3.11), qui plus est dans deux cas très particuliers. Tout d’abord, pour étudier une HFOLED, nous imposons une contrainte sur  $H$  (équation 3.12). Ensuite, pour étudier une OLED TADF nous

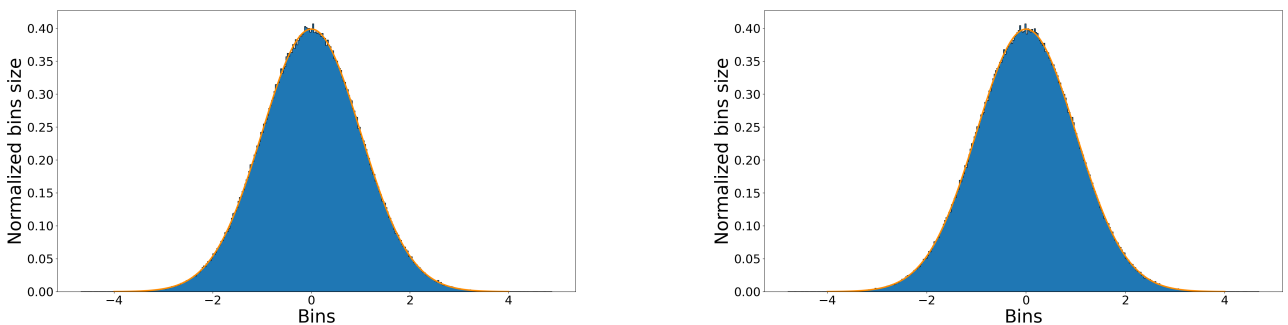


FIGURE 4.2 – Histogrammes de la distribution normale du générateur de nombres pseudoaléatoires de Mersenne Twister pour  $10^6$  nombres générés. A gauche, nous avons généré  $10^6$  nombres à partir de la même graine. A droite, nous avons généré  $10^6$  graines et tiré un nombre de chacune.

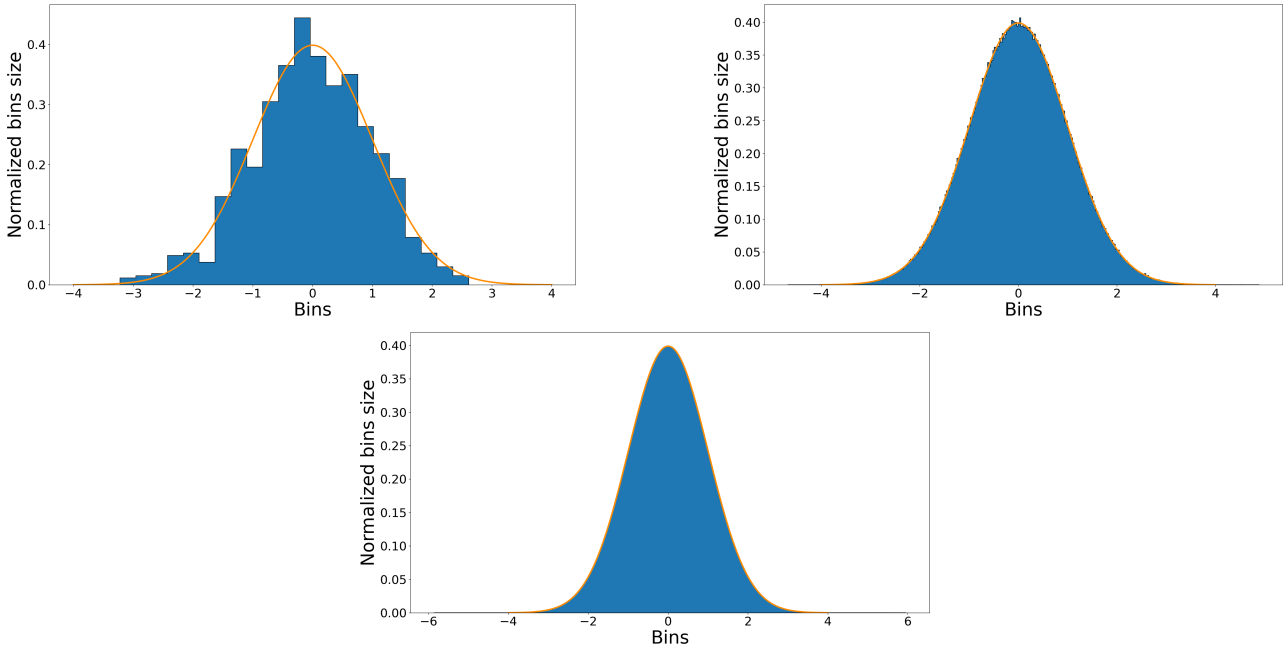


FIGURE 4.3 – Histogrammes de la distribution normale du générateur de nombres pseudoaléatoires de Mersenne Twister. La quantité de nombres générés est de  $10^3$  pour l’histogramme en haut à gauche, de  $10^6$  pour l’histogramme en haut à droite et de  $10^9$  pour l’histogramme du bas.

utilisons une fonction objective à 1 dimension avec une contrainte sur  $H$  également. Afin de tester ces cas particuliers, nous utilisons la fonction de Rastrigin, fonction souvent utilisée pour tester les stratégies d’évolution et qui peut se généraliser à toutes les dimensions  $n$  :

$$f(\vec{x}) = An + \sum_{i=1}^n x_i^2 - A \cos(2\pi x_i) \quad (4.3)$$

$$A = 10 \quad (4.4)$$

Cette fonction a l’avantage d’avoir beaucoup de minimas locaux, ce qui permet de tester si un modèle tombe souvent dedans ou si il tend vers le minimum global et pour quels métaparamètres. Son minimum global est en  $f(\vec{0})$ .

### Rastrigin à 1 dimension

Pour démarrer, CMAES a besoin d’une valeur de départ  $x^0$  et d’un écart type global initial  $\sigma^0$ . Pour ce premier exemple, nous avons pris  $x^0 = 10$ . Ensuite nous avons testé  $\sigma^0 = 0.1$  et  $\sigma^0 = 0.5$ . Ce premier cas de figure ressemble à celui de notre modèle TADF. Les résultats sont présentés à la figure 4.4. On constate que pour un pas initial trop petit, CMAES reste piégé dans un minimum local. Autrement, on voit que le modèle s’approche rapidement de la solution, mais oscille un peu autour de celle-ci avant de converger. C’est bien le genre de comportement que nous avons annoncé au chapitre précédent. A chaque génération, nous demandons à CMAES de produire une population de 50 individus.

Pour rappel, CMAES ne fonctionne pas à 1 dimension, ce qui signifie qu’il y a bien 2 paramètres, mais nous n’utilisons pas le second dans l’évaluation de  $f$ . A présent, regardons ce qu’il se passe lorsque l’on restreint le domaine de la fonction. Les résultats sont présentés à la figure

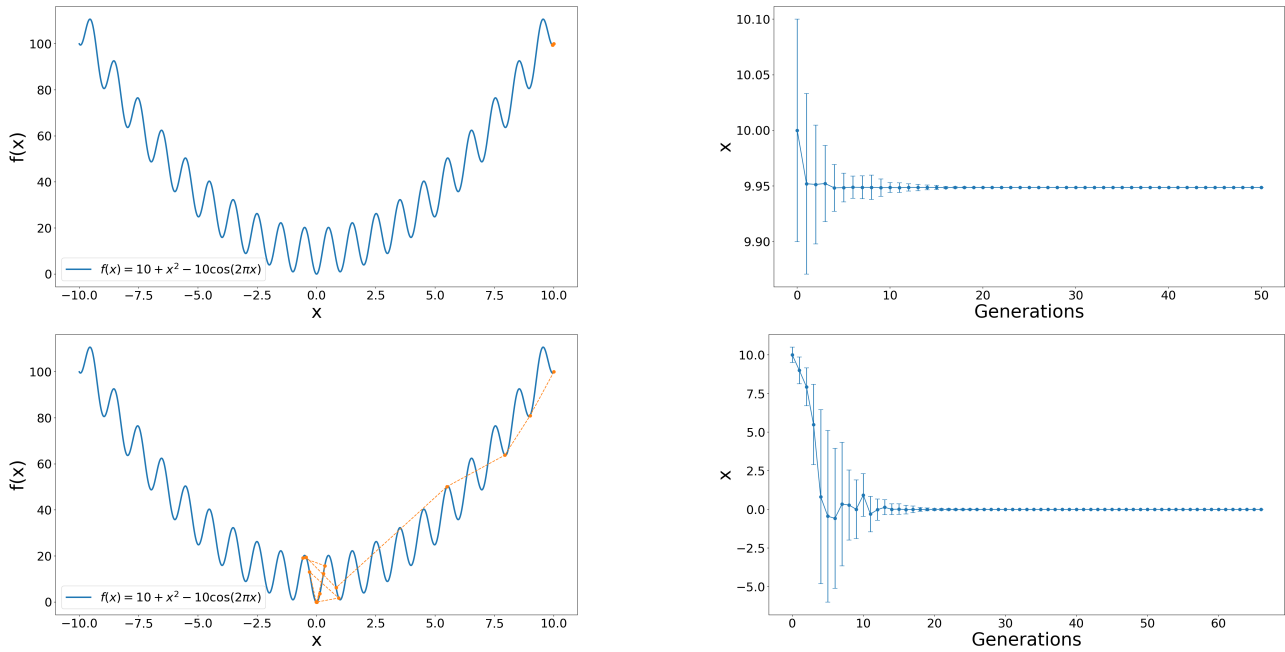


FIGURE 4.4 – Convergence de CMAES pour une fonction de Rastrigin à 1 dimension. A gauche, l'évolution du meilleur génotype  $x$  est représenté en traits discontinus oranges. A droite, l'évolution du meilleur génotype en fonction du nombre de générations est présenté avec sa déviation standard. En haut pour  $\sigma^0 = 0.1$  et en bas pour  $\sigma^0 = 0.5$ .

4.5. Bien que le minimum global de  $f$  n'est pas inclus dans le domaine que nous avons choisi, on voit que CMAES converge tout de même vers un minimum "global".

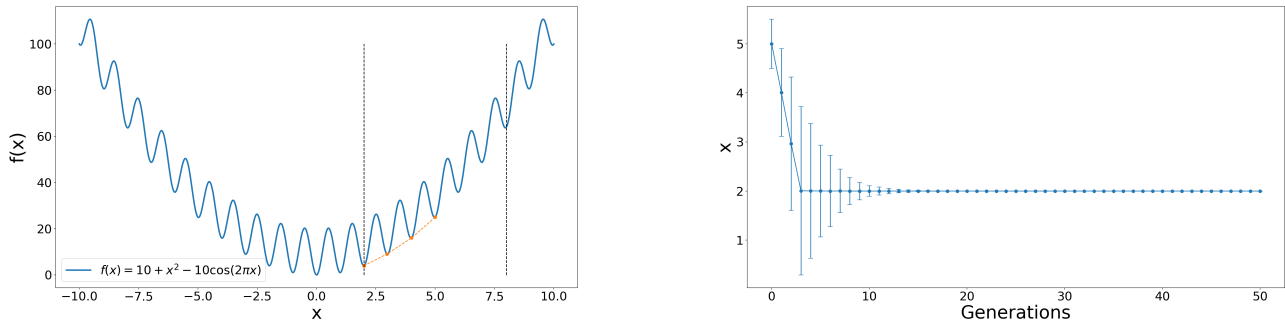


FIGURE 4.5 – Convergence de CMAES pour une fonction de Rastrigin à 1 dimension restreinte au domaine  $[2, 8]$ . A gauche, l'évolution du meilleur génotype  $x$  est représentée en traits discontinus oranges. A droite, l'évolution du meilleur génotype en fonction du nombre de générations est présenté avec sa déviation standard. L'écart type initial est  $\sigma^0 = 0.5$ .

### Rastrigin à 3 dimensions avec contraintes

Le deuxième cas de figure que nous étudions est un cas à 3 dimensions avec contrainte, ce qui réduit la dimension du problème à 2. En plus de cette contrainte, nous restreignons le domaine de recherche d'une solution. Pour tester ce cas, nous avons construit une fonction de Rastrigin à 3 dimensions avec les contraintes suivantes :

$$f(x_1, x_2, x_3) = 3A + \sum_{i=1}^3 x_i^2 - A \cos(2\pi x_i) \quad (4.5)$$

$$x_1 = 10 - x_2 - x_3 \quad (4.6)$$

$$x_2, x_3 \in [0, 5] \quad (4.7)$$

Ce cas est très similaire à celui que nous allons étudier avec notre simulation de la HFOLED. Le résultat de cette simulation est présenté à la figure 4.6. Le point de départ est  $\vec{x}^0 = (2.5, 2.5)$  et le pas initial  $\sigma^0 = 2$ . Dans le domaine de la fonction, nous avons repéré 3 minima globaux distincts en  $(3, 3)$ ,  $(3, 4)$  et  $(4, 3)$ . Représenter  $x_1$  n'est pas nécessaire à cause de la contrainte. Dans la plus part des cas, nous observons CMAES converger vers un de ces 3 minima, mais pas systématique. Il arrive que CMAES tombe dans un minimum local.

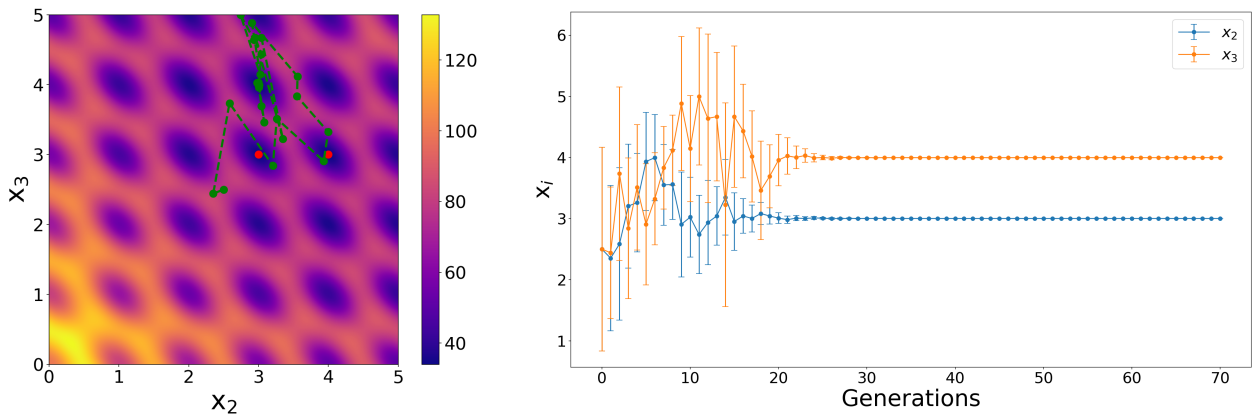


FIGURE 4.6 – A gauche, *heatmap* de la fonction de Rastrigin à 3 dimensions en fonctions des paramètres  $x_2$  et  $x_3$ . L'évolution du meilleur génotype  $(x_1, x_2, x_3)$  est représenté en traits discontinus verts. Les minima globaux sont représentés en rouge. CMAES converge vers  $(3, 4)$ . A droite, l'évolution du meilleur génotype en fonction du nombre de générations est présenté avec les déviations standards de chaque gènes.

### Taux de succès de CMAES

A présent, nous allons étudier le taux de succès de CMAES en fonction de la taille de la population dans deux cas différents. D'abord pour une fonction de Rastrigin à 2 dimensions, puis pour cette même fonction à laquelle nous ajoutons un bruit uniforme.

Notre méthodologie consiste à lancer CMAES 100 fois pour plusieurs tailles de populations et de mesurer [35] :

1. Le taux de succès  $P(\Delta f)$  où  $\Delta f$  est la précision requise sur la fonction évaluée  $f$  pour qu'un résultat soit considéré comme un succès. Concrètement, il s'agit du rapport entre le nombre de simulations qui convergent vers la bonne solution sur le nombre total de simulations (100).
2. Le nombre moyen d'évaluations nécessaires  $\langle n \rangle$  définit comme le rapport entre le cumul du nombre total d'évaluations de la fonction  $f$  avant convergence pour toutes les simulations et le nombre total de simulations.

Nous avons testé des populations de 20, 50, 100 et 200 individus. Pour les deux fonctions, le domaine est restreint à  $[-5, 5]$ . Le point de départ est  $\vec{x}^0 = (0, 0)$  et l'écart type global initial est  $\sigma^0 = 3.333\dots$ . La valeur de  $\sigma^0$  est choisie comme la plus grande acceptée par CMAES pour le présent problème. Ainsi, la population de départ est répartie sur tout le domaine. Pour la fonction de Rastrigin non bruitée,  $\Delta f = 10^{-4}$ . Nous savons que son minimum global est 0 et se trouve en  $(0, 0)$ .

Pour la fonction de Rastrigin bruitée, nous avons introduit un bruit uniforme d'amplitude  $0.125\frac{An}{2}$ , où pour rappel  $A = 10$  est l'amplitude de l'oscillation de la fonction de Rastrigin et  $n = 2$  est le nombre de dimensions. Cette valeur de 0.125 correspond à l'imprécision sur l'IQE de nos simulations d'OLEDs qui est de 12.5%. Pour cette deuxième fonction, nous posons  $\Delta f = 0.0625\frac{An}{2}$ , soit la moitié de l'amplitude du bruit. Demander une précision plus importante à CMAES est irréaliste. Un tableau récapitulatif des résultats est présenté à la table 4.1.

population	Rastrigin		Rastrigin bruitée	
	$P(10^{-4})$ [%]	$\langle n \rangle$	$P(0.625)$ [%]	$\langle n \rangle$
20	42	1406	75	10399
50	59	2090	92	26275
100	88	5134	95	52246
200	95	9474	100	102396

TABLE 4.1 – Table des taux de succès et du nombre moyen d'évaluations pour les fonctions de Rastrigin à 2 dimension avec et sans bruit pour des populations de 20, 50, 100 et 200 individus par génération.

Idéalement, on aimerait que le taux de succès soit d'au moins 95%. On voit que ce taux de succès est atteint pour des populations de 200 individus en l'absence de bruit. Avec du bruit, ce taux de succès est atteint pour des populations plus petites, mais il faut prendre en compte que l'imprécision  $\Delta f$  est plus grande. Pour nos simulations d'OLEDs, nous avons choisi une population de 50 individus. Dans ce cas, le taux de succès est de 92%. Toutefois, nous ne connaissons pas la complexité de la fonction objective que nous cherchons à optimiser et le bruit dû à tous les paramètres aléatoires de notre modèle est plus complexe qu'un simple bruit uniforme.

Pour conclure, ces résultats permettent de mettre en lumière les performances de CMAES pour le type de situations auxquelles nous allons le confronter. De plus, ils apportent une grille de lecture pour nos futurs résultats.

## 4.2 Analyse de la convergence de CMAES

Au cours de cette section nous allons enfin traiter les résultats de CMAES. Nous commençons par les réseaux de type TADF, puis nous regardons le cas de la HFOLED.

Avant de commencer, il nous faut définir la précision de notre modèle. En effet, puisqu'il n'y a que 8000 molécules dans le réseau, la précision de  $H$ ,  $T$ , et  $F$  est de 0.0125%. De la même façon, puisqu'il n'y a que 8 électrons dans le réseau (respectivement 8 trous), la précision de l'IQE n'est que de 12.5%. Cette imprécision est due à la taille restreinte du réseau qui nous empêche d'ajouter plus de charges. Cette limite aurait pu être comblée par la réinjection de charges. Nous avons conscience que la précision sur l'IQE est très faible et cela pourrait impacter le

génotype vers lequel CMAES converge. Cependant, la précision la plus importante est celle des valeurs de  $H$ ,  $T$  et  $F$ . Malgré tout, CMAES devrait converger vers des proportions qui donnent, en moyenne, un meilleur IQE.

Enfin, nous aimerions introduire le vocabulaire de CMAES pour faciliter la suite de l'écriture [27] :

*Favorite* : Ce terme fait référence au génotype  $(H, T, F)$  qui donne le meilleur phénotype IQE en moyenne. Concrètement, il s'agit de la solution.

*Best* : Ce terme réfère au génotype qui a donné la meilleure solution de  $f$ . Pour une fonction non bruitée, on s'attend à ce que favorite et best soient les mêmes. Le terme *fbest* est utilisé pour parler de la valeur de  $f(\text{best})$ .

*Stds* : Ce terme fait simplement référence aux déviations standards de chaque gènes du génotype. Nous l'utiliserons très peu dans le texte.

### 4.2.1 TADF

Commençons par l'analyse du modèle TADF. Pour rappel, nous utilisons la même architecture que la HFOLED mais nous n'introduisons aucun émetteur dans le réseau. Nous avons effectué 4 simulations en tout. Pour chacune de ces simulations, nous avons borné  $T$  par  $[0, 1]$ , sachant que :

$$F = 0 \tag{4.8}$$

$$H + T = 1 \tag{4.9}$$

A chaque fois, nous avons posé  $\sigma^0 = 0.1$ . Pour les deux premières simulations, nous avons posé  $T^0 = 0.5$ , tandis que pour les deux autres nous avons testés les extrémités avec  $T^0 = 0$  et  $T^0 = 1$ . Pour chaque cas de figure, nous avons demandé à CMAES d'évaluer 50 réseaux qui tournent jusqu'à 200 000 événements. Nous avons préalablement vérifié que cela suffit. Les résultats des simulations sont présentés à la figure 4.7. Globalement, CMAES converge en peu d'étapes. Toutefois, il ne semble pas converger vers un maximum global. Tout ce que nous savons est que CMAES considère avoir atteint un plateau à chaque fois. Ce plateau est probablement dû à la grande imprécision de l'IQE. Cependant, puisque nous ne connaissons pas la fonction objective, nous ne pouvons que spéculer. De plus, là part la deuxième simulation, l'écart type est encore important en fin de simulation.

Bien que CMAES ne semble pas converger vers un maximum global, on peut au moins souligner la tendance à la hausse drastique de la dernière simulation. Cela témoigne de la nécessité d'avoir un minimum d'émetteurs pour que l'efficacité quantique soit bonne. En revanche, bien que la valeur *favorite* tabule autour de 30%, la valeur *best* statue plutôt autour de 20%. Un grand écart entre *favorite* et *best* peut signifier que le résultat est mauvais, mais cela est plus difficile à juger lorsque la précision sur  $f$  est faible et que le bruit est intense comme c'est le cas ici. Nous aurions aimé observer le même comportement pour la troisième simulation mais la descente n'est pas aussi importante. Une descente drastique nous aurait permis de borner la solution. Les valeurs correctement arrondies de  $T^*$  sont compilées à la table 4.2.

Les valeurs de *fbest* sont présentées à la figure 4.8. Pour rappel, seuls les excitons singulets et triplets qui se recombinent sur une molécule ACRSA peuvent émettre une radiation pour le modèle TADF (table 2.2). Le graphe de *fbest* ne permet pas de rendre compte de tous les aspects aléatoires du réseau. En effet, à chaque génération la valeur de *fbest* est choisie parmi



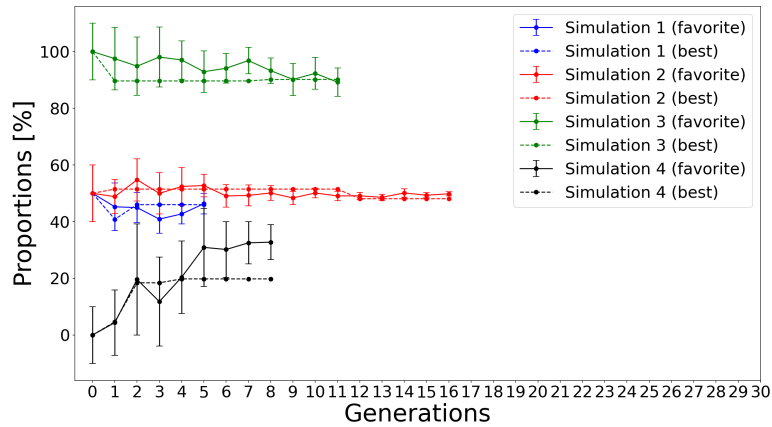


FIGURE 4.7 – Graphique de l'évolution du meilleur génotype  $T$  en fonction du nombre de générations. Les valeurs *favorite* sont présentées en traits continus avec leurs déviations standards et les valeurs *best* en traits discontinus.

$T^*$ [%]	Simulation 1	Simulation 2	Simulation 3	Simulation 4
<i>favorite</i>	46.3375	48.0875	90.1875	32.775
<i>best</i>	46	49.8375	89.225	19.8

TABLE 4.2 – Table des valeurs *favorite* et *best* finales de  $T$  pour les simulations présentées à la figure 4.7.

une sélection de 50 individus. De plus, si aucun des individus n'a fait mieux, la valeur n'est pas remplacée. C'est pourquoi nous effectuerons des analyses complémentaires en fin de chapitre. Enfin, si nous juxtaposons les figures 4.7 et 4.8, nous pouvons observer que l'IQE maximale est plus basse pour le deux cas extrêmes  $T^0 = 0$  et  $T^0 = 1$ .

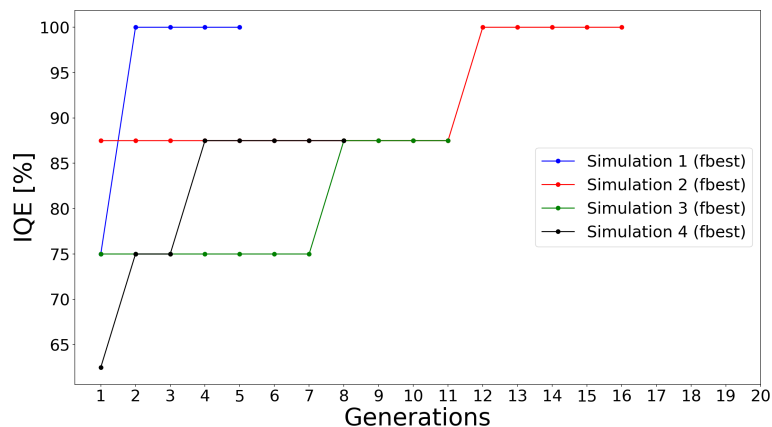


FIGURE 4.8 – Graphique de l'évolution de *fbest* en fonction du nombre de générations.

Pour conclure cette première analyse, nous avons interpolé tous les points évalués par CMAES afin de vérifier si CMAES converge bien vers un maximum et d'observer le bruit. Pour ce faire, nous avons utilisé une fonction d'interpolation à 1 dimension de la librairie Scipy [6]. Le nombre de points utilisé pour interpoler la fonction est 50 fois le nombre de générations. Les graphiques pour les 4 simulations sont présentées à la figure 4.9. Toutefois, l'IQE obtenue par interpolation

ne doit pas être prise à la lettre. Le graphe de la troisième simulation illustre particulièrement bien l'écart qu'il peut y avoir entre l'interpolation et la réalité.

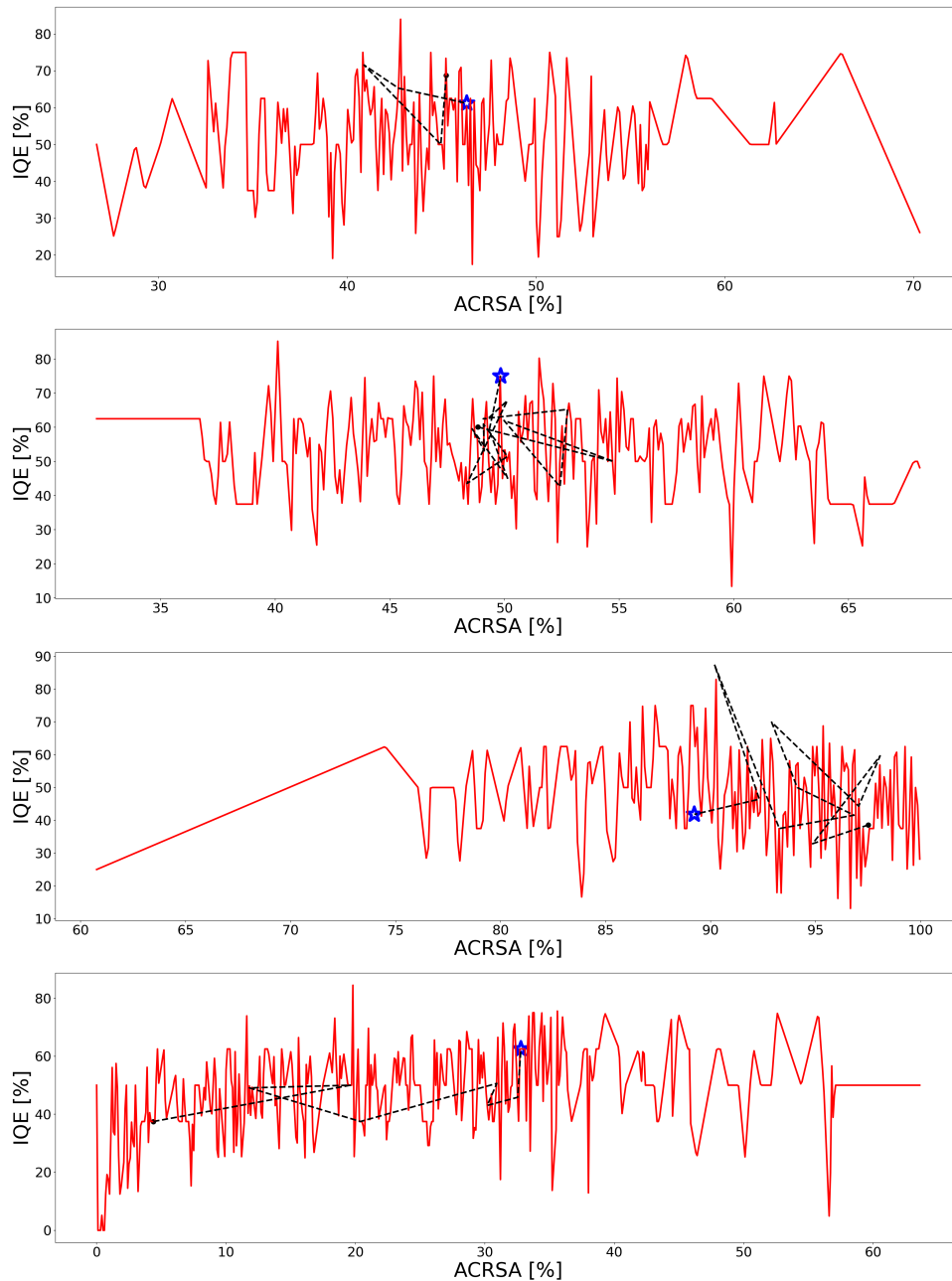


FIGURE 4.9 – Graphique de l’interpolation des simulations 1 à 4 de haut en bas.

## 4.2.2 HFOLED

Dans le cas du modèle HFOLED, la simulation CMAES est beaucoup plus lente et le nombre de générations est bien plus élevé. Nous n’avons pu effectuer que 2 simulations. Pour la première, nous avons limité le nombre d’événements à 200 000. Cependant, nous avons préalablement constaté que ce n’était pas suffisant pour que le réseau use toutes ses charges. Afin d’éviter de nous retrouver avec uniquement un résultat biaisé, nous avons limité la seconde simulation à 500 000 événements.

Pour ces deux simulations, nous avons donné à CMAES les métaparamètres listés à la table 4.3. Contrairement aux simulations précédentes, nous avons décidé de restreindre le domaine de recherche plus fermement. Ce choix découle du fait que le dispositif DPEPO : ACRSA : TBPe

84 : 15 : 1 est un dispositif solide toujours commercialisé à des fins expérimentales [4]. Nous en concluons donc que l’optimum doit être proche de ces valeurs.

	$T^0$	$F^0$	$\sigma^0$	$T_{\text{inf}}$	$T_{\text{sup}}$	$F_{\text{inf}}$	$F_{\text{sup}}$
Simulation 1 (200 000)	0.15	0.0275	0.01	0.10	0.20	0.005	0.05
Simulation 2 (500 000)	0.15	0.0275	0.02	0.10	0.20	0.005	0.05

TABLE 4.3 – Table des paramètres d’entrée de CMAES.  $T_{\text{inf}}$  et  $T_{\text{sup}}$  sont respectivement les bornes inférieure et supérieure de  $T$ . De même pour  $F_{\text{inf}}$  et  $F_{\text{sup}}$ .

Comme pour les OLEDs TADF, CMAES s’arrête sur ce qu’il juge être un plateau. Cela renforce l’hypothèse selon laquelle l’imprécision sur l’IQE impacte le comportement de CMAES significativement. Les résultats sont présentés aux figures 4.10 et 4.11.

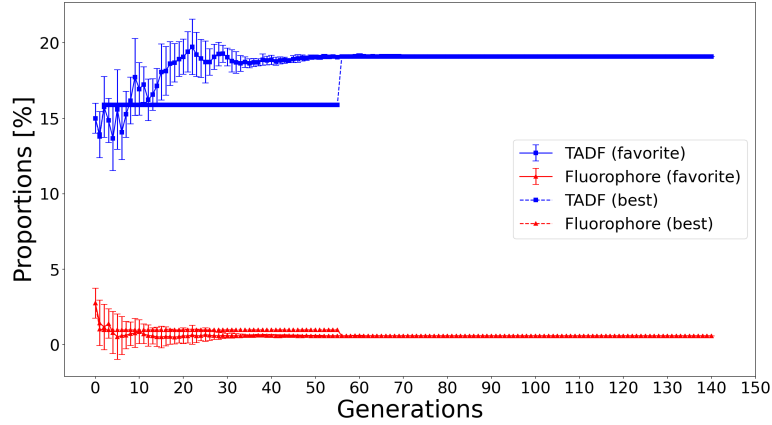


FIGURE 4.10 – Graphique de l’évolution du meilleur génotype en fonction du nombre de générations pour la simulation 1.

La première chose que l’on peut dire est que la direction générale de  $F$  semble la même. En effet, dans les deux cas, le modèle semble mieux performer pour des valeurs faibles de  $F$ , en dessous de 1%. En revanche, la situation est plus compliquée pour les assistants TADF. En effet, bien que les deux simulations semblent indiquer une préférence pour un  $T$  plus élevé que 15%, nous rappelons que la première simulation est certainement biaisée du fait que les réseaux s’arrêtent prématurément. De plus, le seconde simulation présente un écart type assez élevé en fin de simulation et un écart entre les valeurs *favorite* et *best* de  $T$  n’est pas négligeable non plus. Les valeurs exactes de  $T^*$  et  $F^*$  sont présentées à la table 4.4.

A présent, nous aimerions présenter à nouveau un graphique de  $f_{\text{best}}$  (figure 4.12). Contrairement aux simulations TADF, l’IQE n’atteint jamais 100% mais au mieux 87.5%. Pour rappel, seules les recombinaisons d’excitons singulets sur un site TBPe sont comptabilisés. Le fait que le modèle HFOLED ne parvient pas à performer aussi bien que le modèle TADF ne signifie en rien qu’il est moins bon. Nous rappelons que l’efficacité quantique n’est pas le seul facteur à prendre en compte pour une OLED conçue pour des écrans d’affichage. De plus, nous rappelons également que notre modèle n’est pas parfait et nous soulignons qu’il y a peu de simulations. Ces résultats ne doivent servir qu’à orienter la recherche expérimentale et seule cette dernière est à même de prouver quoi que ce soit.

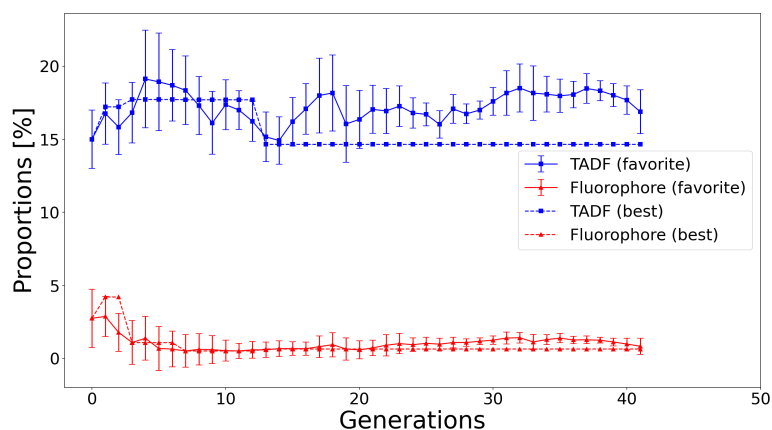


FIGURE 4.11 – Graphique de l'évolution du meilleur génotype en fonction du nombre de générations pour la simulation 2.

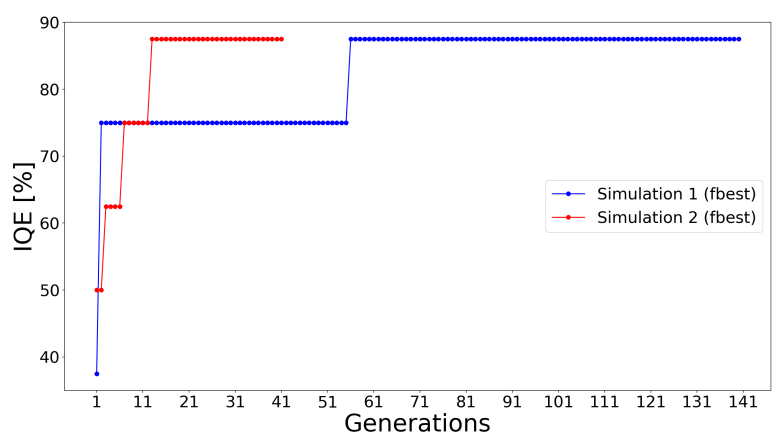


FIGURE 4.12 – Graphique de l'évolution de  $f_{best}$  en fonction du nombre de générations.

Pour conclure, nous aimerions proposer un résultat similaire aux interpolations de l'étude précédente. Pour ce problème, nous avons utilisé une fonction d'interpolation linéaire à 2 dimensions adaptée pour des données non structurées<sup>1</sup>. Ensuite, nous avons lissé les résultats avec un filtre gaussien d'écart type 3. Enfin, nous avons tout représenté sur des *heatmaps* disponibles à la figure 4.13.

1. La fonction exacte est `scipy.interpolate.griddata`

	Simulation 1	Simulation 2
$T^*$ [%]		
<i>favorite</i>	19.1	16.875
<i>best</i>	19.0875	14.65
$F^*$ [%]		
<i>favorite</i>	0.5875	0.8375
<i>best</i>	0.5875	0.65

TABLE 4.4 – Table des valeurs *favorite* et *best* finales de  $T$  et  $F$  pour les simulations présentées aux figures 4.10 et 4.11.

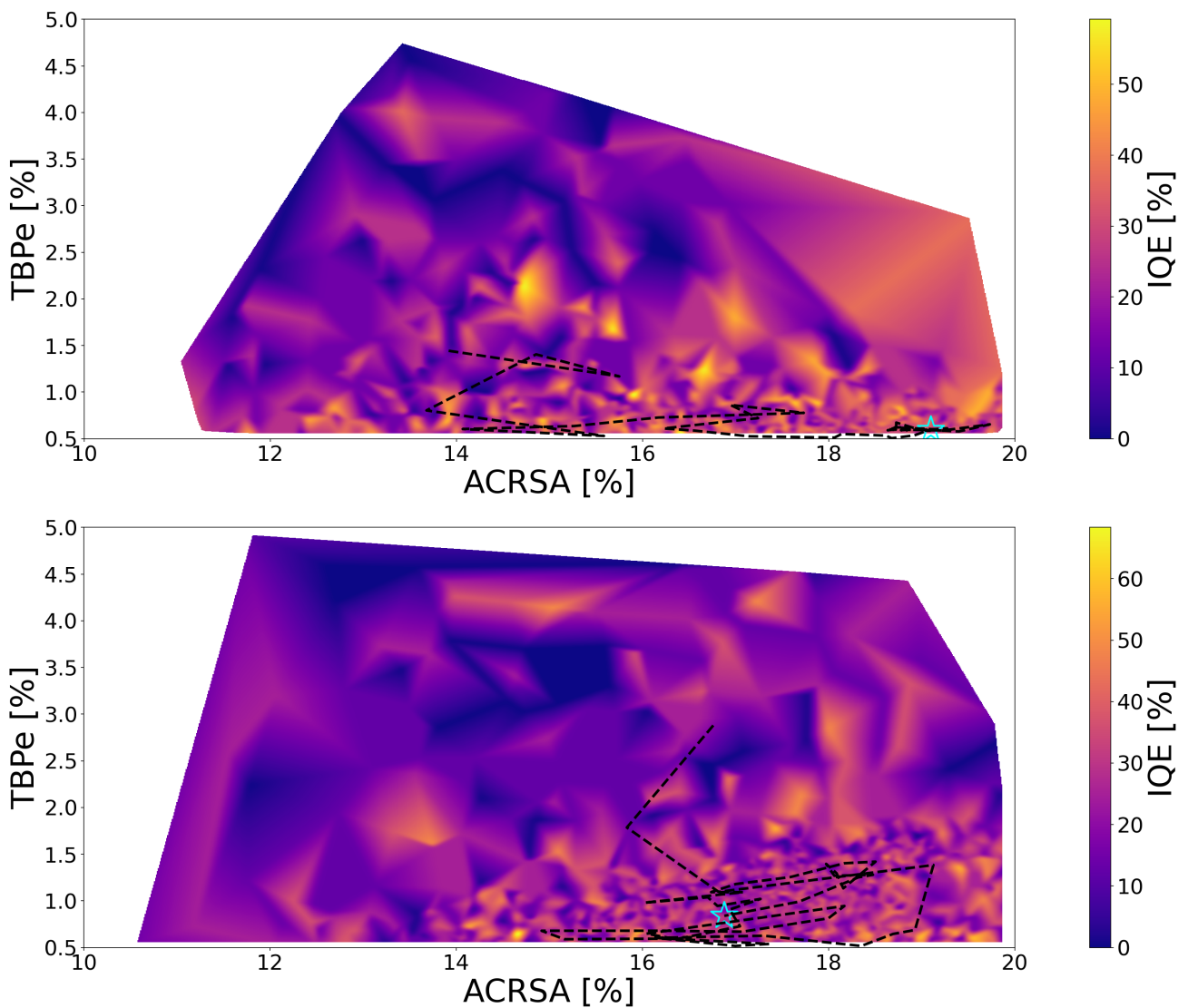


FIGURE 4.13 – *Heatmaps* de l'interpolation linéaire à 2 dimensions des 2 simulations dans l'ordre de haut en bas. Un filtre gaussien a été appliqué aux données interpolées. L'évolution du meilleur génotype est représenté en traits discontinus et la solution est symbolisée par une étoile.

## 4.3 Analyse statistique des réseaux HFOLED et TADF

Afin d'étayer les analyses précédentes, nous avons regardé le comportement du réseau de plus près. Concrètement, nous nous sommes intéressé à la part relative de tous les types d'événements, à la part relative des sites sur lesquels se forment les excitons et à la dispersion de l'IQE. Une fois n'est pas coutume, nous ne traiterons pas ces résultats dans le même ordre qu'à la section précédente.

### 4.3.1 Répartition des événements

Nous commençons par regarder la répartition des événements au sein du réseau. Puisque nos simulations CMAES ne permettent pas d'établir de valeurs idéales pour  $T$  et  $F$ , nous effectuons cette démarche avec les proportions du marché. Nous distinguons les événements suivants :

1. Déplacement d'un électron : "move e-".
2. Déplacement d'un trou : "move h+".
3. Formation d'un exciton : "bound".
4. Conversion intersystème : "ISC".
5. Conversion intersystème inverse : "RISC".
6. Transfert d'énergie de Förster : "FRET".
7. Transfert d'énergie de Dexter : "DET".
8. Recombinaison : "decay".
9. Capture électronique d'un électron : "capture e-".
10. Capture électronique d'un trou : "capture h+".
11. Dissociation d'un exciton : "unbound".

Pour chaque cas, nous récoltons les données d'un échantillon de 100 réseaux. Puisque les déplacements représentent la plus grosse part des événements, nous les traitons séparément par soucis de lisibilité.

#### Réseau HFOLED : 200 000 événements

Les diagrammes de déplacement et de capture des charges sont représentés à la figure 4.14. Au total, il y a eu 20 000 000 d'événements, ce qui confirme qu'aucun réseau n'a eu le temps d'utiliser toutes ses charges. Nous avons regardé si c'est toujours le cas pour les valeurs *favorite* de  $T^*$  et  $F^*$ , mais seul 1% des réseaux ont eu le temps de tourner jusqu'au bout.

Attardons nous sur les diagrammes de la figure 4.14. Au premier abord, l'énorme décalage entre le pourcentage de "move e-" et de "move h+" pourrait laisser penser que les électrons sont plus mobiles. Toutefois, si nous comparons ce diagramme à celui des captures électroniques, cet écart s'inverse. Ceci suggère plutôt que les trous circulent mieux que les électrons et finissent capturés par la cathode. En tout, il y a 16 fois plus de déplacements d'électrons que de déplacements de trous, tandis qu'il y a 14 fois plus de captures de trous que de captures d'électrons.

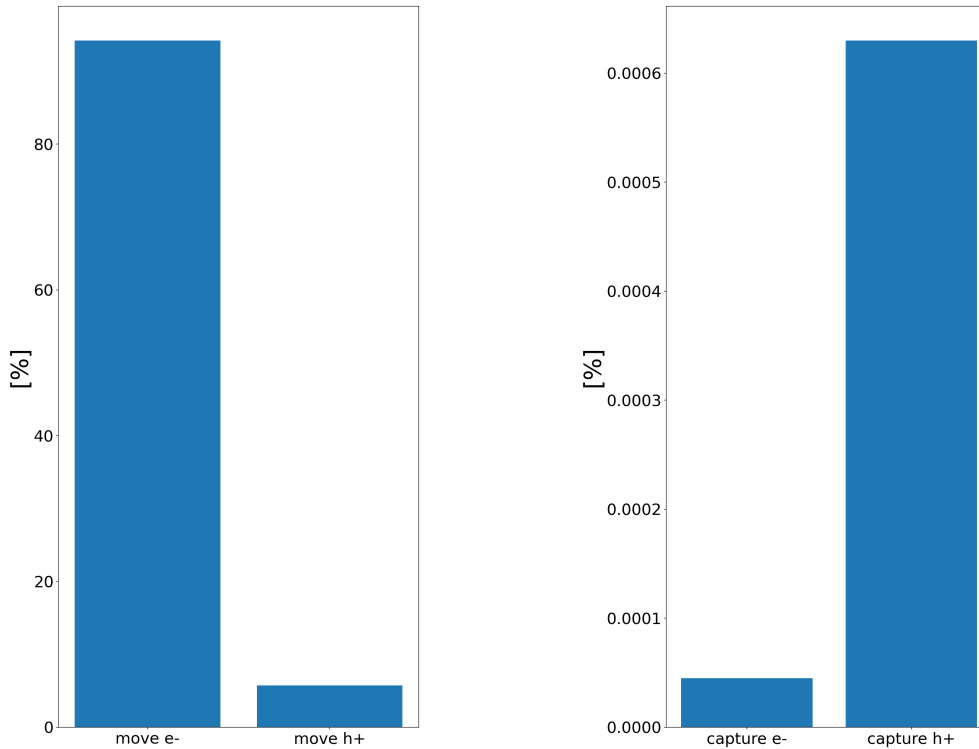


FIGURE 4.14 – Diagrammes du pourcentage de déplacements à gauche et du pourcentage de captures à droite pour  $2 * 10^5$  événements max.

A présent, regardons plus en détail les autres événements que nous qualifieront d'événements excitoniques. Le diagramme est présenté à la figure 4.15. Il est intéressant de constater que la part des "ISC" est précisément de 0%, ce qui indique que la densité d'émetteurs est suffisante pour privilégier les transferts d'énergie de Förster et ce malgré le placement aléatoire des molécules. Toutefois, notre échantillon n'est composé que de 100 individus. Or la taille de la population des réseaux pour ce jeu de proportions est de  $P$  permutations :

$$P = \frac{7200!}{5920!1200!80!} \quad (4.10)$$

Où 7200 représente le nombre de molécules à placer une fois qu'on a inséré les couches externes de molécules DPEPO et 5920, 1200 et 80 représentent respectivement le nombre de molécules DPEPO, ACRSA et TBPe à placer dans les couches internes.

**Aparté :** Nous aimerions profiter de l'introduction de cette valeur  $P$  pour revenir ce que nous avons dit au début de ce chapitre. Nous avons évoqué que le nombre de permutations du positionnement des particules au sein du réseau est de  $8000!$  et que cette valeur dépasse largement la taille du cycle du générateur de Mersenne Twister qui est de  $2080!$ . Toutefois, il s'agit d'une approximation puisqu'il faut tenir compte des couches externes qui sont immuables et qu'il faut tenir compte également des répétitions puisqu'il n'y a que 3 types de molécules. En revanche, ces répétitions n'en sont pas vraiment si on tient compte de la dispersion des niveaux d'énergie, mais omettons cette information pour le moment. La fonction que nous voulions utiliser pour mélanger le réseau ne distingue pas ces répétitions. Donc, le nombre de permutations que cette fonction aurait évalué est bien de  $7200!$ . Cependant, l'implémentation du générateur possède aussi une fonction qui permet de générer des permutations avec répétitions. Toutefois nous ne connaissons pas en détail l'implémentation cette autre fonction qui pourrait n'être qu'une permutation sans répétitions déguisée. De plus, comme nous venons de le dire, les



7200 molécules sont en réalité distinguables. Voilà pourquoi nous avons opté pour l'algorithme décrit en début de chapitre.

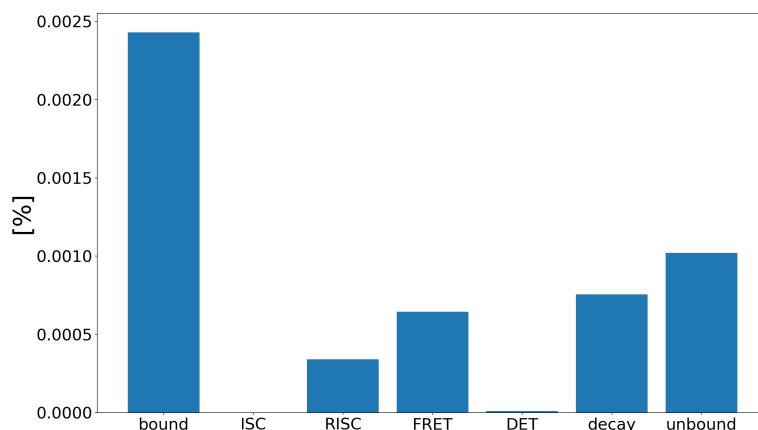


FIGURE 4.15 – Diagramme du pourcentage des événements excitoniques pour  $2 \times 10^5$  événements max.

Revenons au diagramme de la figure 4.15. Sur ce diagramme, il est également intéressant de noter que les parts de "bound" et de "unbound" sont les plus élevées. Ceci indique que les excitons se forment, se séparent et se reforment régulièrement. Enfin, nous pouvons voir que la part des RISC et des FRET sont assez conséquentes et que la part des DET est quasiment nulle, ce qui correspond à ce qu'on espère d'une HFOLED. En comparaison, il y a 2 fois plus de FRET que de RISC, ce qui signifie transferts ont lieu après une conversion.

Enfin, il nous faut préciser que tous les types de recombinaisons hors transferts d'énergie sont confondus. Toutefois, les proportions de recombinaisons radiatives ou non de singulets ou de triplets peuvent être estimées sur base des valeurs de la table 2.2. Les transferts ne sont pas inclus dans les recombinaisons car nous les avons implémentés de sorte à ce que les excitons transférés se recombinent directement sans être déplacés vers les sites émetteurs. Ce choix d'implémentation est là pour prévenir un bug très rare qui surviendrait quand un exciton est transféré vers un site sur lequel un autre exciton s'est formé entre temps. Modifier notre implémentation pour tenir compte de cette situation très rare aurait fortement impacté les performances de la simulation, performances qui nous ont déjà poussé à suffisamment de compromis.

### Réseau HFOLED : 500 000 événements

A présent, regardons les simulations qui ont tourné jusqu'à 500 000 événements. Les diagrammes sont présentés aux figure 4.16 et 4.17. Cette fois, nous avons recensé 49 242 811 événements, ce qui signifie qu'une partie des réseaux se sont arrêtés normalement. Hélas, seul 2% des réseaux sont concernés. Ce taux de réseaux qui tournent jusqu'au bout monte à 4% pour les valeurs *favorite* de  $T^*$  et  $F^*$ .

Par rapport à la simulation précédente, il n'y a que 9 fois plus de déplacements d'électrons que de trous contre 5 fois plus de captures de trous que d'électrons. Concernant les autres événements, il n'y a rien de plus à ajouter par rapport à l'analyse précédente si ce n'est que la part des ISC n'est pas nulle mais tellement faible qu'elle est impossible à voir. En effet, celle-ci est 3 fois plus petite que la part des DETs qui est déjà presque invisible sur le diagramme.

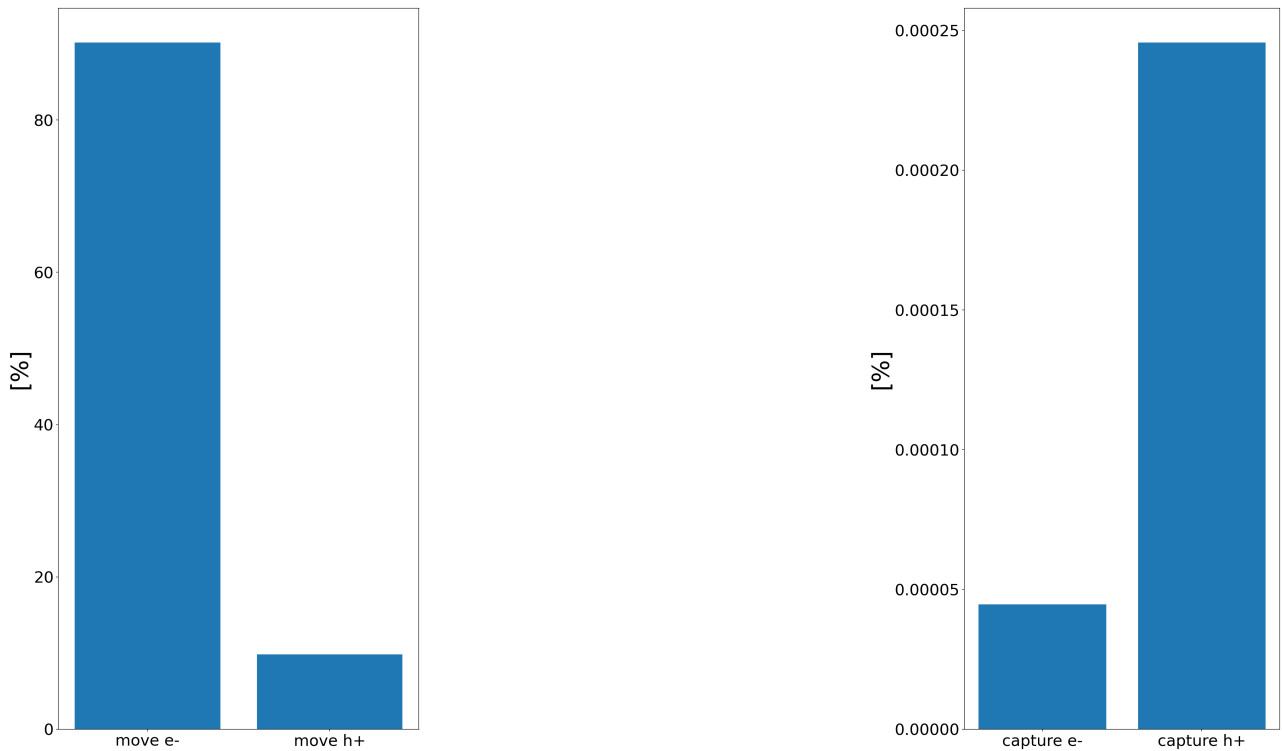


FIGURE 4.16 – Diagrammes du pourcentage de déplacements à gauche et du pourcentage de captures à droite pour  $5 * 10^5$  événements max.

### Réseau TADF

Contrairement à la HFOLED, les charges ont le temps circuler au sein de la TADF. Toutefois, nous avons quand même recensé 4% de réseaux qui se sont arrêtés prématurément. En tout, nous avons relevé 3 638 016 d'événements. Les diagrammes sont présentés aux figures 4.18 et 4.19.

A nouveau, les trous sont plus mobiles que les électrons. Si nous reprenons le schéma des niveaux d'énergie du dispositif à la figure 2.3, ce constat coule de source puisque que les HOMOs des molécules DPEPO et ACRSA sont très proches. Le  $\Delta H_{DPEPO-ACRSA}$  n'est que de 0.2 [eV], ce qui correspond à 2 fois l'intensité du champ électrique ou encore à 2 fois l'écart type de la distribution en énergie.

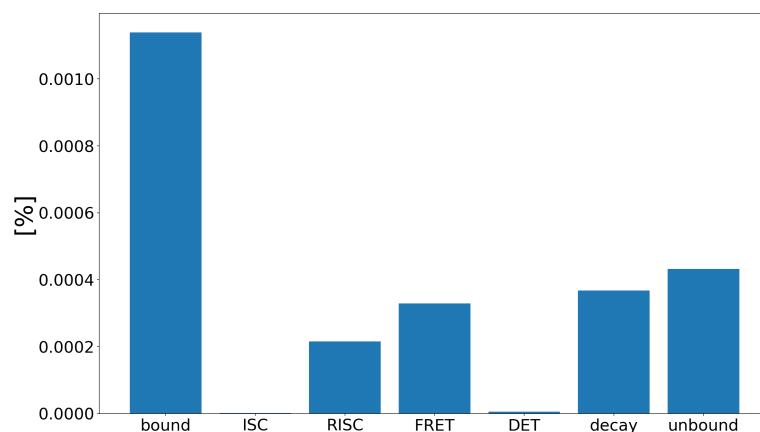


FIGURE 4.17 – Diagramme du pourcentage des événements excitoniques pour  $5 * 10^5$  événements max.

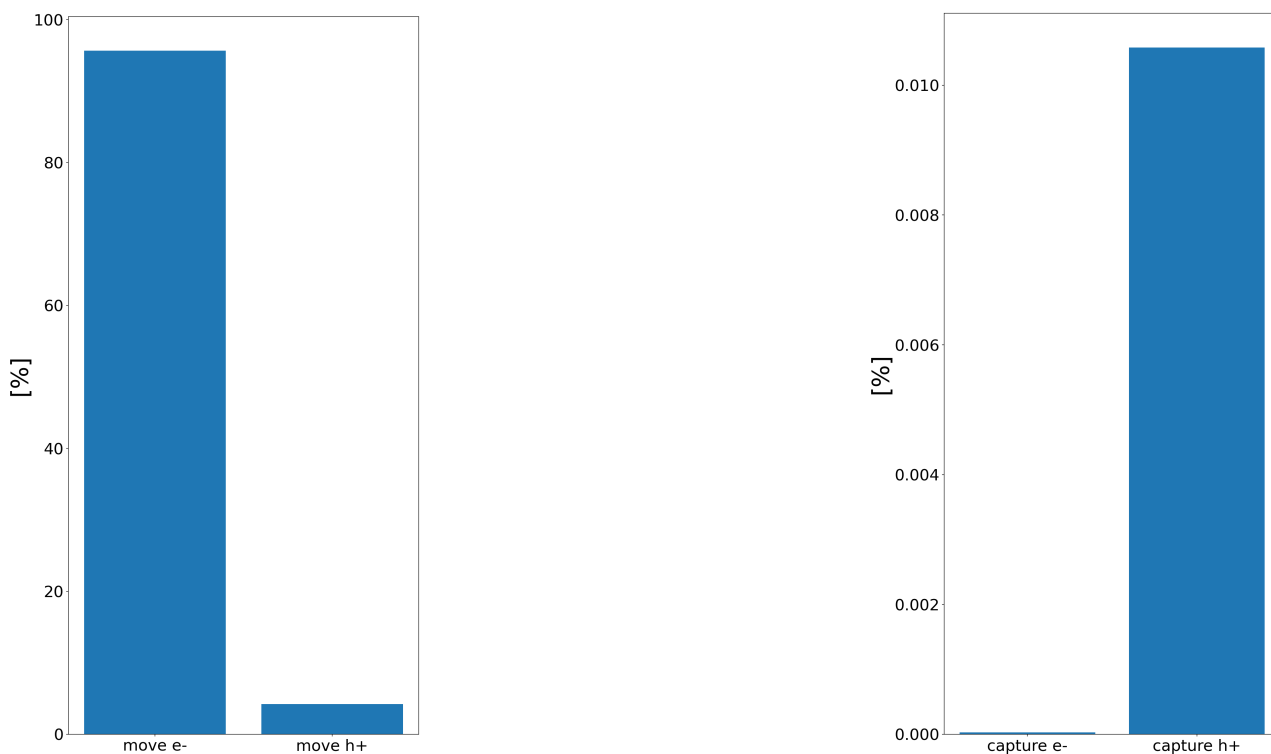


FIGURE 4.18 – Diagrammes du pourcentage de déplacements à gauche et du pourcentage de captures à droite pour le réseau TADF.

De plus, en l'absence de transferts d'énergie on observe que la part des conversions intersystèmes n'est plus aussi petite. Notre modèle autorise les conversions successives. Pour 2222 excitons formés, 754 ont subi au moins une conversion, et 53 ont subi plusieurs conversion consécutives. L'historique de la répartition des conversions intersystèmes consécutives est présenté à la figure 4.20. Toutefois, nous gardons l'analyse de ce diagramme pour la suite car nous aimerions le corrélérer à la répartition des sites sur lesquels les excitons se sont formés.

Une table récapitulative de toutes les valeurs présentées au cours de cette section, à l'exception des ISC consécutives, se trouve en annexe A.1.

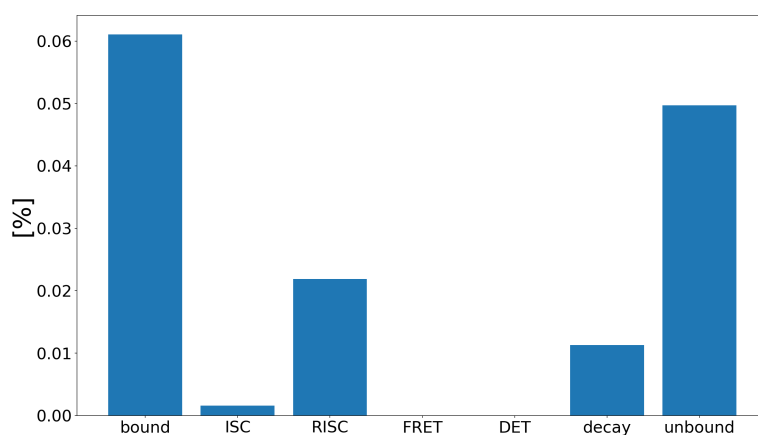


FIGURE 4.19 – Diagramme du pourcentage des événements excitoniques pour le réseau TADF.

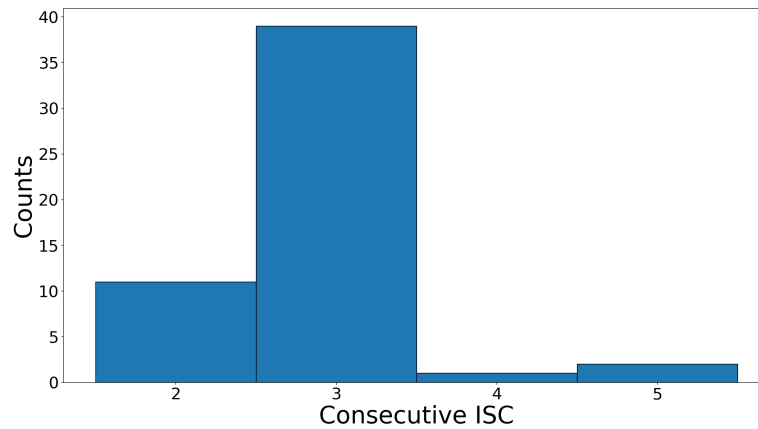


FIGURE 4.20 – Histogramme de la répartition des conversions intersystèmes consécutives pour le réseau TADF.

### 4.3.2 Sites de formation des excitons

L'analyse suivante consiste à regarder de plus près où se forment les excitons et ce qu'ils deviennent. Les simulations utilisées pour cette analyse sont les mêmes qu'à la section précédente.

#### Réseau HFOLED : 200 000 événements

En premier lieu, nous établissons les proportions de sites sur lesquels les excitons se forment. Le diagramme est représenté à la figure 4.21. En tout, nous avons recensé 486 excitons formés.

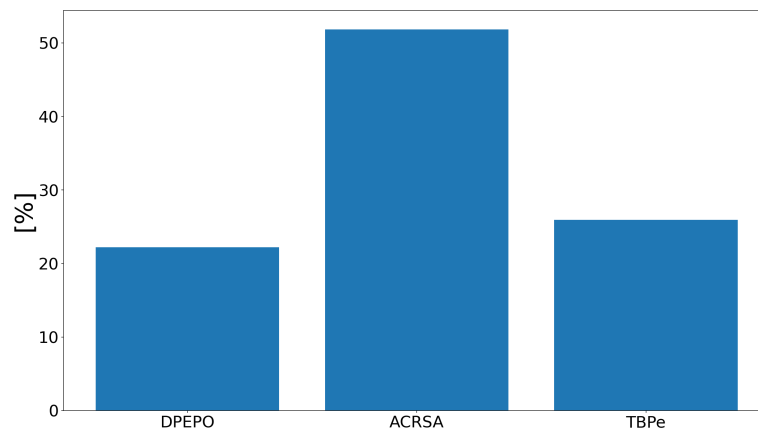


FIGURE 4.21 – Diagramme des proportions relatives des sites sur lesquels les excitons se sont formés pour  $2 * 10^5$  événements max.

On observe que la majorité des excitons se forment sur les assistants TADF comme on peut l'espérer d'une HFOLED. Toutefois, la part combinée des excitons formés sur les hôtes et les émetteurs est presque la même. Afin d'apporter une grille de lecture supplémentaire, nous proposons donc de regarder ce que deviennent ces excitons aux diagrammes de la figure 4.22. Sur ces diagrammes, les recombinaisons sont séparées en triplet, "T decay", et en singulet, "S decay". Hélas, les données fournies par notre simulation ne nous permettent pas de distinguer les recombinaisons radiatives des recombinaisons non radiatives. Toutefois, il est possible d'estimer la répartition des types de recombinaisons grâce à la table 2.2.

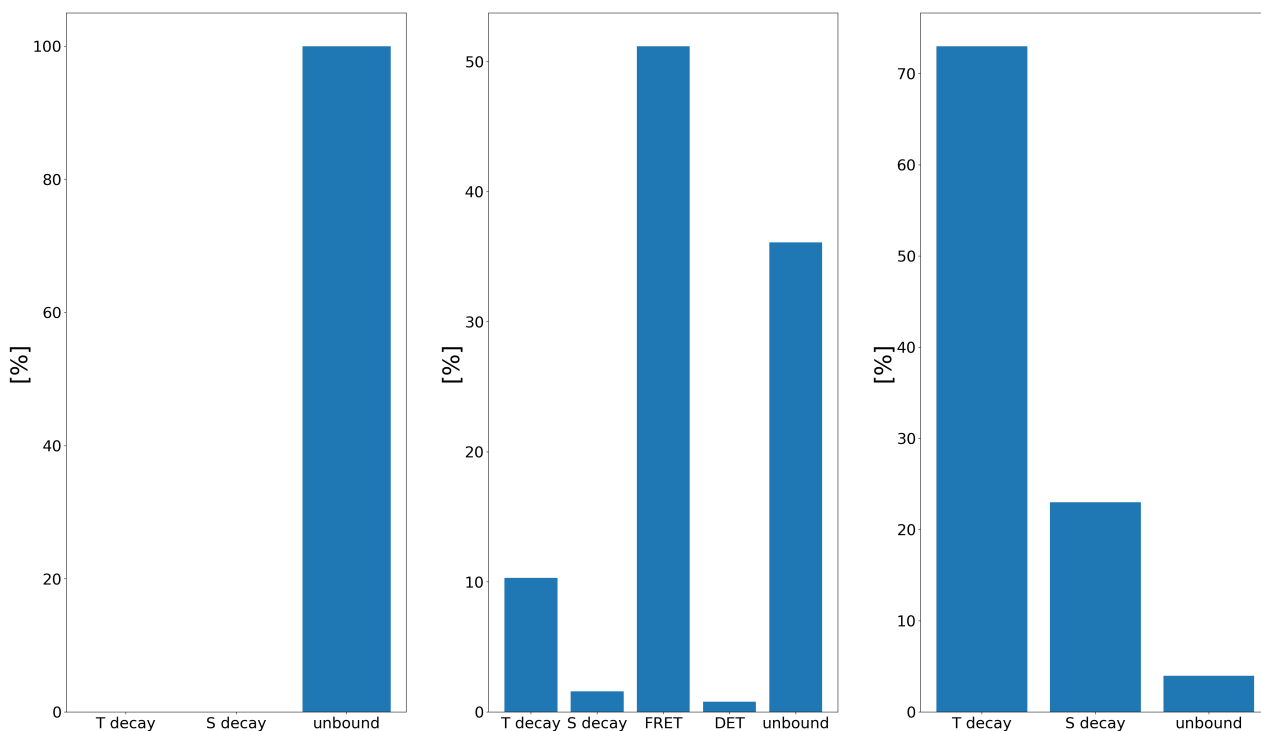


FIGURE 4.22 – Diagrammes de répartition des événements excitoniques hors conversions inter-systèmes pour les sites DPEPO à gauche, les sites ACRSA au centre et les sites TBPe à droite, pour  $2 * 10^5$  événements max.

Le premier constat important est que la totalité des excitons formés sur les molécules DPEPO se sont dissociés. Le deuxième constat est que la majorité des excitons qui se sont formés sur les molécules ACRSA ont subi un FRET. C'est exactement ce que l'on espère d'une HFOLED. Cependant, la part des excitons qui se dissocient est également très conséquente. Concernant les excitons formés sur les sites TBPe la distribution des recombinaisons est bien de l'ordre de 1 : 3 si on omet les excitons dissociés. Ces premiers résultats confortent l'idée selon laquelle les approximations que nous avons fait sont acceptables.

### Réseau HFOLED : 500 000 événements

Les résultats sont présentés aux figures 4.23 et 4.24. Cette fois, il y a eu 561 excitons en tout, ce qui représente une augmentation de 15.43% en excitons pour une augmentation de 146.21% en événements. Nous soulignons cela pour dire que même si la majorité des réseaux n'ont toujours pas eu le temps de tourner jusqu'au bout pour 500000 événements, la majorité des excitons se sont déjà formés pendant les 200000 premiers événements. Le constat le plus intéressant concernant les nouveaux diagrammes est que la part relative des excitons formés sur les sites DPEPO a diminué au profit des sites TBPe. Une comparaison est disponible à la table 4.5.

Les excitons qui se forment sur les DPEPO se séparent toujours. En revanche, la quantité relative de FRET pour les ACRSA a clairement augmenté et la part relative des dissociations pour les TBPe a diminué. Ce dernier point renforce encore l'idée que l'approximation selon laquelle un transfert d'énergie est toujours suivi d'une recombinaison est acceptable.

Une autre chose intéressante est que la part relative des recombinaisons d'excitons singulets pour les TBPe dépasse légèrement 25%, ce qui suggère que la part relative des excitons qui se

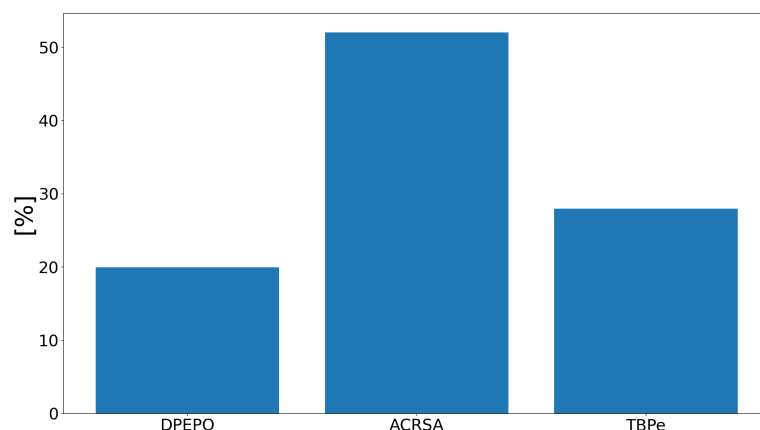


FIGURE 4.23 – Diagramme des proportions relatives des sites sur lesquels les excitons se sont formés pour  $5 * 10^5$  événements max.

Événements max	DPEPO [%]	ACRSA [%]	TBPc [%]
200 000	22.22	51.85	25.93
500 000	19.96	52.05	27.99

TABLE 4.5 – Table comparative des pourcentages de sites sur lesquels les excitons se sont formés pour les deux simulations de HFOLED.

séparent est principalement constituée de triplets. Cette observation permet de définitivement valider l'approximation du transfert d'énergie suivie par une recombinaison pour les singulets uniquement. De plus, bien que la part des DETs est très petite, cela suggère qu'une infime partie des triplets perdus par DET sont en fait récupérables.

Enfin, la part des triplets collectés par RISC est plus grande que précédemment estimée. En effet, ce pourcentage est passé de 51.19% à 55.48%, en arrondissant au centième. Toutefois, nous nous devons de préciser 2 choses :

1. Les graines utilisées pour les réseaux limités à 200 000 et à 500 000 événements ne sont pas les mêmes.
2. Ces échantillons sont très petits par rapport à la population de réseaux et il existe des cas extrêmes où tous les émetteurs seraient concentrés dans un coin du réseau, loin de tous les assistants.

Nous pourrions donc très bien avoir eu de la chance cette fois-ci, ou avoir manqué de chance la fois précédente.

## Réseau TADF

Puisqu'il n'y a pas de sites émetteurs, les excitons se forment en écrasante majorité sur les sites ACRSA. Les diagrammes sont présentés aux figure 4.25 et 4.26. Lors de ces simulations, 2222 excitons se sont formés. Puisqu'il ne peut y avoir que 800 recombinaisons par réseau, cela signifie que les excitons se séparent et se reforment presque 2 fois en moyenne.

Sur le diagramme de répartition des événements excitoniques pour la molécules ACRSA, on observe que les excitons se séparent très souvent. Cette observation confirme ce que nous venons

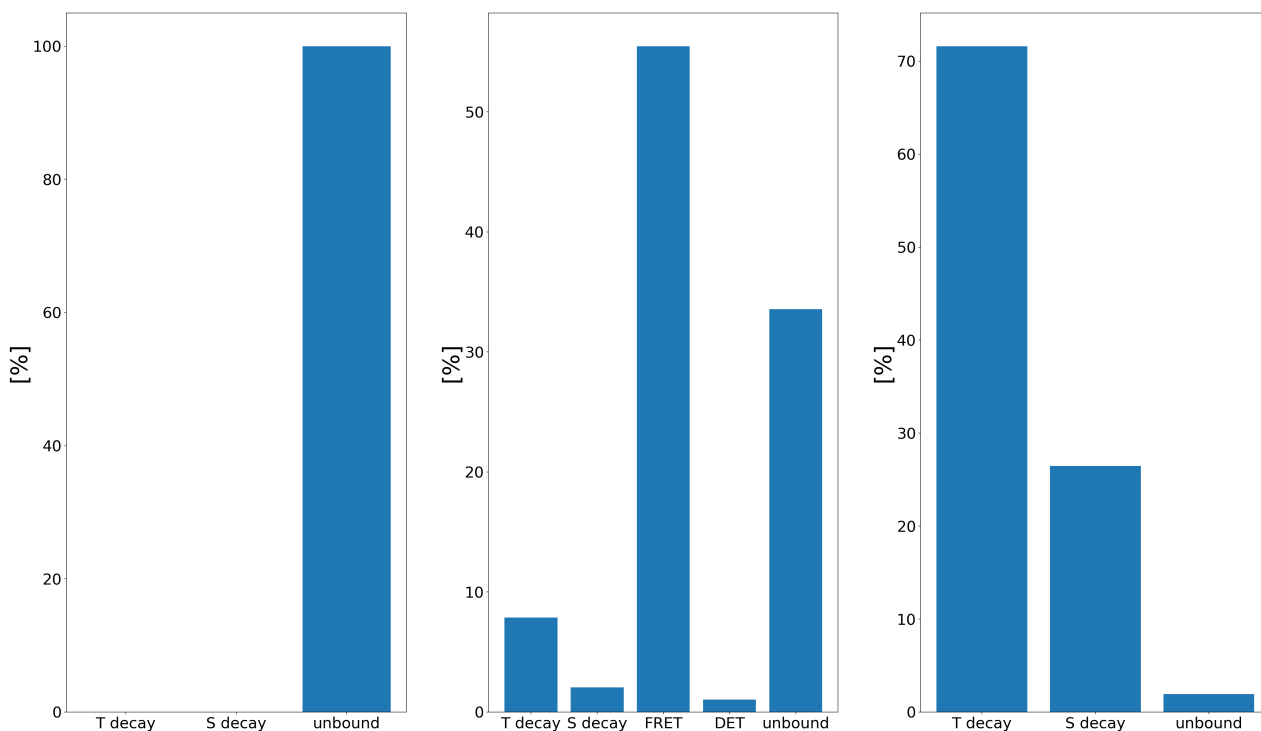


FIGURE 4.24 – Diagrammes de répartition des événements excitoniques hors conversions intersystèmes pour les sites DPEPO à gauche, les sites ACRSA au centre et les sites TBPe à droite, pour  $5 * 10^5$  événements max.

de dire. Concernant ce taux important de dissociations, nous aimerions revenir à nouveau sur le schéma de la figure 2.3. Premièrement, on y voit que l'écart entre les LUMOs de la molécule DPEPO et de la molécule ACRSA est relativement grand, ce qui signifie que les assistants piègent assez bien les électrons. Secondement, on y voit qu'à l'inverse ce sont les TBPe qui ont plutôt tendance à piégé les trous. Donc, en l'absence d'émetteurs, les trous sont plus susceptibles de se dissocier de la paire électron-trou. Cependant, cette explication à ses limites au vu de la très faible densité d'émetteurs.

Enfin, si nous corrélons la part des recombinaisons de triplets et de singulets aux parts des conversions intersystèmes consécutives de la figure 4.20, le plus probable est que la majorité des cas à 3 conversions consécutives soient dans le sens RISC-ISC-RISC. De plus, si on tient

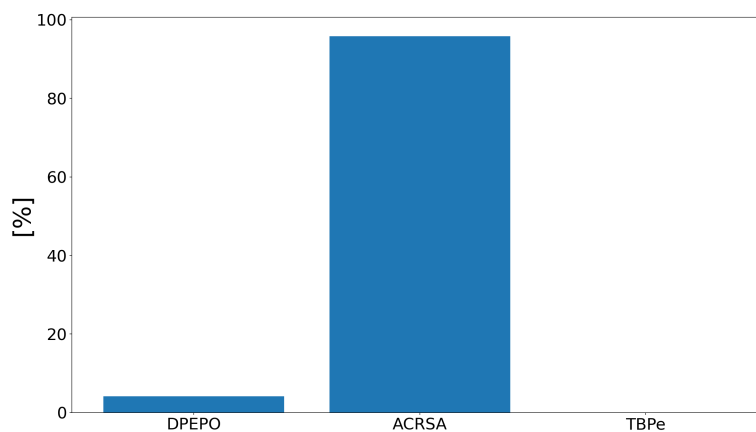


FIGURE 4.25 – Diagramme des proportions relatives des sites sur lesquels les excitons se sont formés pour le réseau TADF.

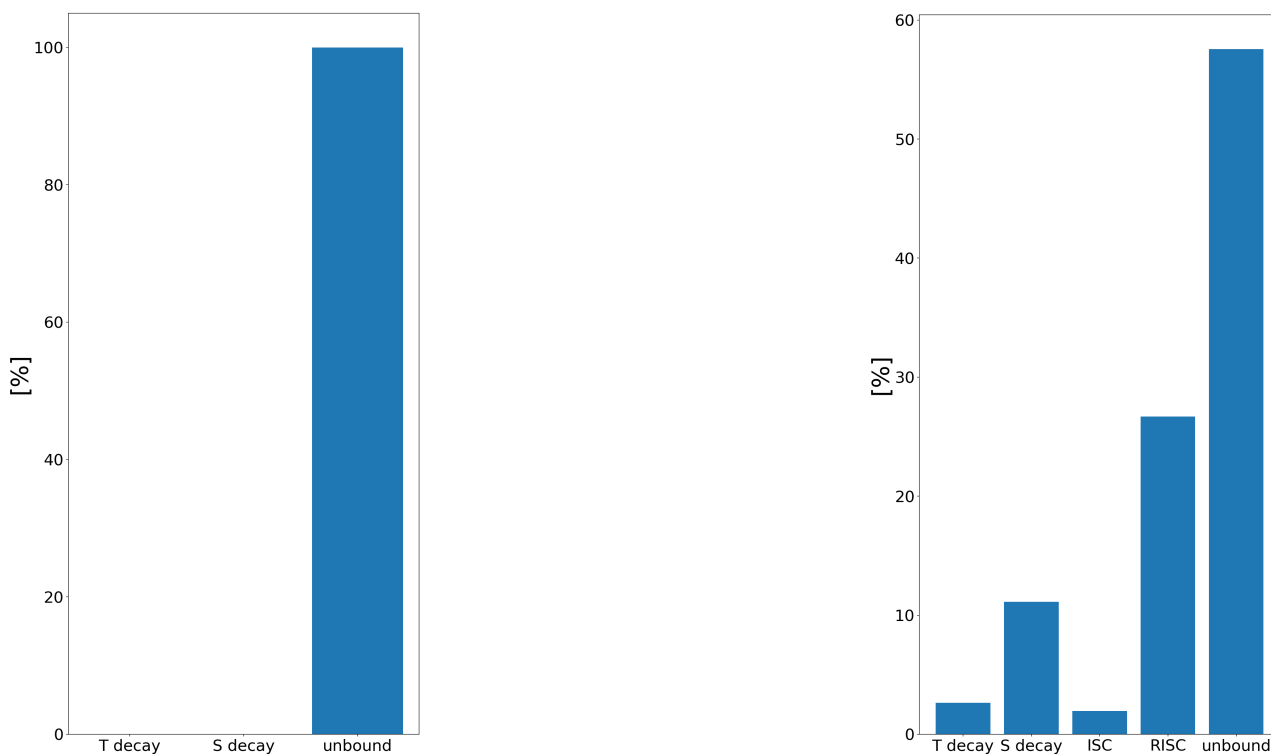


FIGURE 4.26 – Diagrammes de répartition des événements excitoniques pour les sites DPEPO à gauche et les sites ACRSA à droite pour le réseau TADF.

compte de la part écrasante des conversions uniques qui s'élève à 701 et de la répartition entre les ISCs et les RISCs de la figure 4.19, ce que nous venons de dire devient trivial.

Une table récapitulative des proportions des événements excitoniques se trouve en annexe A.2.

### 4.3.3 Dispersion de l'efficacité quantique

Pour conclure ces analyses, il nous reste à regarder la dispersion de l'efficacité quantique. Cette dernière analyse permettra de compléter l'analyse de CMAES en montrant comment un échantillon de réseaux se disperse. Nous effectuons à nouveaux les analyses dans le même ordre. Toutefois, plutôt que de travailler avec un échantillon de 100 réseaux, nous travaillons avec un échantillons de 1000 réseaux. Ce ne sont donc plus du tout les mêmes échantillons.

#### Réseau HFOLED : 200 000 événements

L'histogramme de l'efficacité quantique pour le premier cas est présenté à la figure 4.27. L'allure générale de l'histogramme peut faire penser à une loi normale, mais la résolution n'est pas suffisante pour l'affirmer.

Les valeurs exactes de la moyenne et de l'écart type sont respectivement 22.25% et 14.41%, arrondis au centième. L'histogramme de la figure 4.27 n'est bien sûr valable que pour les proportions de molécules DPEPO : ACRSA : TBPe 84 : 15 : 1. Cependant, on pourrait spéculer que compte tenu de l'absence de réseaux qui présentent une IQE de 87.5% alors que CMAES a trouvé des proportions pour lesquelles l'efficacité atteint cette valeur, l'histogramme pour les solutions obtenues par CMAES doit se recentrer sur la droite du graphique. Toutefois, puisque



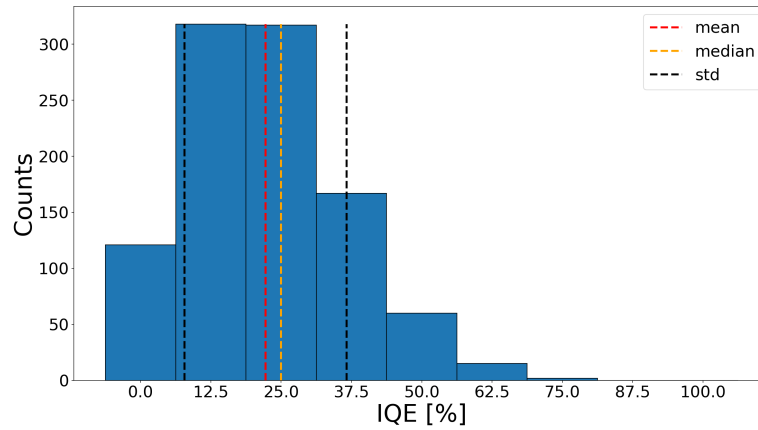


FIGURE 4.27 – Histogramme de l'efficacité quantique interne des réseaux HFOLED qui tournent jusqu'à 200 000 événements. La moyenne (*mean*), la médiane (*median*) et la déviation standard (*std*) sont représentés en traits discontinus.

nous n'avons pas suffisamment de résultats pour conclure si CMAES converge et vers quelles valeurs, nous nous abstenons de tester proportions obtenues.

### Réseau HFOLED : 500 000 événements

L'histogramme de l'IQE est présenté à la figure 4.28. L'observation principale que l'on peut faire est que la part des réseaux qui donnent une IQE de 12.5% a diminué de manière significative, ce qui d'une part confirme que les résultats de la première simulation sont biaisés et qui d'autre part renforce l'allure d'une Gaussienne. La nouvelle moyenne est de 23.68% et le nouvel écart type de 13.90%, en arrondissant au centième. L'écart avec les résultats précédents n'est pas très grand.

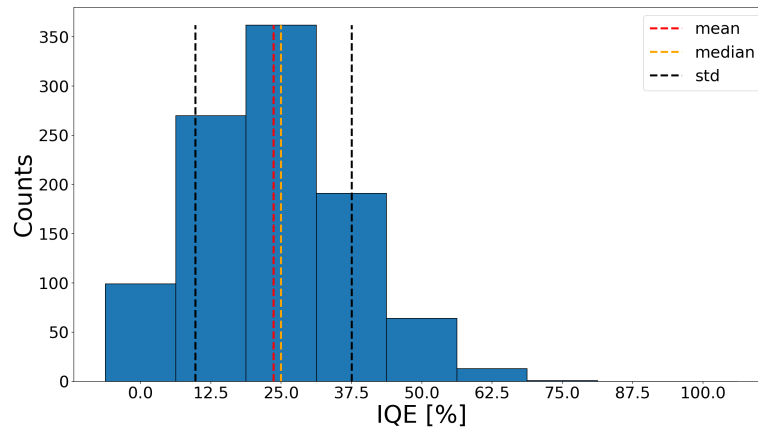


FIGURE 4.28 – Histogramme de l'efficacité quantique interne des réseaux HFOLED qui tournent jusqu'à 500 000 événements. La moyenne (*mean*), la médiane (*median*) et la déviation standard (*std*) sont représentés en traits discontinus.

### Réseau TADF

Contrairement aux réseaux HFOLEDs, les réseaux TADFs ont le temps d'utiliser toutes leurs charges, à quelques rares exceptions près. L'histogramme de l'IQE est présenté à la figure 4.29. La moyenne est de 54.01% et l'écart type de 13.98%. Globalement, les réseaux TADF ont une

meilleure efficacité quantique. Toutefois, nous profitons de ce dernier résultat pour insister une dernière fois sur le fait que nos simulations sont biaisées, en particulier le modèle HFOLED. Malgré tout, notre modèle présente des résultats cohérents avec la littérature des débuts de la HFOLED. En effet, à l'époque, Nakatoni et ses coauteurs [23] avaient atteint au mieux une EQE de 13.4% en laboratoire pour le couple ACRSA-TBPe. Or, le passage de l'IQE à l'EQE se fait avec une perte pouvant atteindre 80%, ce qui correspond à une IQE de 67%. Depuis, Nakatoni et ses coauteurs sont parvenus à presque tripler l'EQE de la HFOLED bleue [14] en utilisant d'autres molécules.

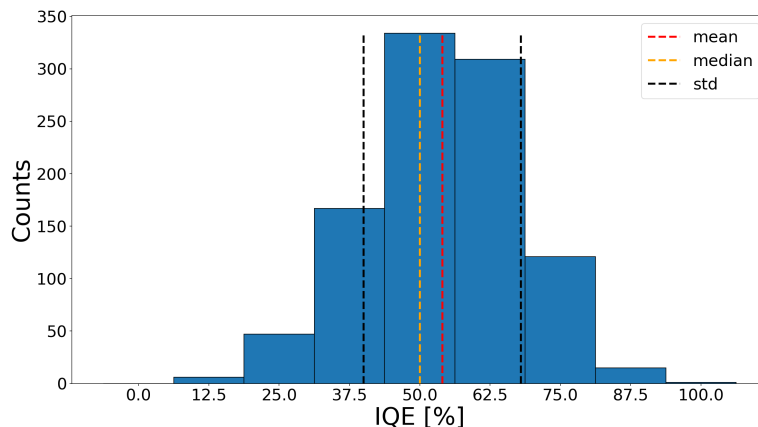


FIGURE 4.29 – Histogramme de l'efficacité quantique interne des réseaux TADFs. La moyenne (*mean*), la médiane (*median*) et la déviation standard (*std*) sont représentés en traits discontinus.

Pour conclure, nous souhaitons mettre en évidence que nos simulations se concentrent uniquement sur les proportions de molécules. Or, notre modèle possède un ensemble d'autres paramètres avec lesquels nous n'avons pas joué tels que l'intensité du champ électrique, la densité de charges ou encore la température. Enfin, nous rappelons que l'efficacité quantique n'est pas le seul paramètre essentiel à optimiser afin de concevoir une bonne OLED pour des écrans d'affichages. Sans être exhaustif, il faut également optimiser la pureté du spectre d'émission ou la durée de vie du dispositif. Dans cette étude, nous ne nous sommes concentré que sur l'efficacité quantique qui est rattachée à la luminosité du dispositif et nous ne l'avons fait qu'en jouant sur les proportions de molécules. Enfin, notre travail ne prétend à rien d'autre qu'à orienter la recherche expérimentale.

# Conclusion

Au terme de notre travail, nous n'avons pas obtenus de résultats déterminants pour l'optimisation de notre dispositif HFOLED. Toutefois, une tendance apparait quand même en ce qui concerne la proportion de molécules TBPe. Les deux simulations que nous avons réalisées se dirigent vers des proportions de molécules TBPe de  $\approx 0.6\%$ . En revanche, nous n'avons pas observé de tendance bien précise pour les proportions de molécules DPEPO et ACRSA. Concernant le cas particulier de la TADF, nous n'avons pas non plus obtenus de résultats concluants. Cependant, tous les résultats indiquent que les proportions de molécules ACRSA doivent rester au delà des 20% voir 30%. Le principal problème que nous avons rencontré pour ces deux situations est que CMAES s'arrête prématurément car il considère avoir atteint un plateau et non un optimum. Nous pensons que ce comportement est dû à la forte imprécision de notre modèle qui s'élève à 12.5%.

L'analyse détaillée de la répartition des événements nous a permis d'observer que le dispositif collecte bien les triplets. En effet, la part des conversions intersystèmes inverses et des transferts d'énergie de Förster sont plus conséquentes que les autres. Nous avons pu confirmer ce point avec l'analyse des sites où les excitons se sont formés. Toutefois, ces analyses nous ont également montré que les contraintes techniques de notre modèle numérique ont causé l'arrêt prématuré des simulations HFOLED, ce qui a biaisé les résultats de CMAES. Ensuite, l'analyse de la répartition des sites sur lesquels les excitons se sont formés ainsi que l'évolution de ces excitons nous a permis de confirmer que la plus part des excitons se forment sur les molécules ACRSA. De plus, la totalité des excitons qui se forment sur les molécules DPEPO se dissocient et ce aussi bien pour les HFOLEDs que les TADFs. Toutefois, la part des excitons qui se forment sur les molécules TBPe reste très conséquente et les excitons qui se sont formés sur ces molécules se recombinent presque toujours, ce qui contribue à grandement réduire l'IQE de notre dispositif HFOLED. Enfin, l'étude de la dispersion de l'efficacité quantique nous a permis de montrer que malgré les biais imposés par les contraintes techniques et les limitations de notre modèle, nos simulations ont donné des résultats cohérents avec le papier original de Nakatani dont cette étude est inspirée [23]. Pour les mêmes proportions que leur dispositif, notre simulation parvient à atteindre une efficacité quantique de l'ordre de 75%. De son côté, les simulations faites par CMAES sont montées jusqu'à 87.5%. Toutefois, l'incertitude de notre modèle sur l'IQE est de l'ordre de 12.5%.

Pour nos successeurs, nous recommandons de prendre cette étude pour ce qu'elle est. Premièrement, il s'agit d'une simulation et les résultats ne doivent servir qu'à orienter la recherche expérimentale. Deuxièmement, certains de nos résultats sont critiquables et nous n'avons pas pu effectuer beaucoup de répétitions. Nous invitons nos lecteurs à d'abord reproduire ces résultats avant de se lancer dans une vérification expérimentale. Que ce soit pour le dispositif DPEPO-ACRSA-TBPe ou un autre, nous proposons de d'abord concevoir le dispositif en laboratoire afin de mesurer toutes les grandeurs et de les injecter dans la simulation afin d'améliorer la qualité du modèle. Ensuite, nous recommandons de lever toutes les contraintes techniques en réécrivant cette simulation dans un langage plus performant ou en prenant le temps nécessaire à Python.

Pour rappel, notre code source est disponible sur github [45]. De plus, nous invitons également à compléter notre modèle. Cela implique d'intégrer les mécanismes excitoniques manquants, mais aussi d'implémenter le reste de la structure de la HFOLED. Enfin, nous souhaitons appuyer que le dispositif ACRSA-TBPe testé pourrait rapidement devenir obsolète. En effet, Nakatani et ses coauteurs ont récemment étudié un autre dispositif émettant dans le bleu qui présente une efficacité quantique externe presque 3 fois plus grande [14].

# Annexes

	HFOLED 200 000 [%]	HFOLED 500 000 [%]	TADF [%]
move e-	94.24	90.19	95.64
move h+	5.76	9.81	4.20
capture e-	$4.50 * 10^{-5}$	$4.47 * 10^{-5}$	$2.75 * 10^{-5}$
capture h+	$6.30 * 10^{-4}$	$2.46 * 10^{-4}$	$1.06 * 10^{-2}$
bound	$2.43 * 10^{-3}$	$1.14 * 10^{-3}$	$6.11 * 10^{-2}$
ISC	0.00	$2.03 * 10^{-6}$	$1.59 * 10^{-3}$
RISC	$3.40 * 10^{-4}$	$2.15 * 10^{-4}$	$2.19 * 10^{-2}$
FRET	$6.45 * 10^{-4}$	$3.29 * 10^{-4}$	0.00
DET	$1.00 * 10^{-5}$	$6.09 * 10^{-6}$	0.00
decay	$7.55 * 10^{-4}$	$3.68 * 10^{-4}$	$1.13 * 10^{-2}$
unbound	$1.02 * 10^{-3}$	$4.33 * 10^{-4}$	$4.97 * 10^{-2}$

TABLE A.1 – Proportions des types d'événements pour les 3 simulations arrondis au centième.  
Table associée aux figures [4.14](#), [4.15](#), [4.16](#), [4.17](#), [4.18](#) et [4.19](#).

HFOLED 200 000			
	DPEPO [%]	ACRSA [%]	TBPe [%]
T decay	0.00	10.32	73.02
S decay	0.00	1.59	23.02
FRET	/	51.19	/
DET	/	0.79	/
unbound	100.00	36.11	3.97
HFOLED 500 000			
	DPEPO [%]	ACRSA [%]	TBPe [%]
T decay	0.00	7.88	71.61
S decay	0.00	2.05	26.45
FRET	/	55.48	/
DET	/	1.03	/
unbound	100.00	33.56	1.94
TADF			
	DPEPO [%]	ACRSA [%]	TBPe [%]
T decay	0.00	2.65	/
S decay	0.00	11.13	/
ISC	/	1.95	/
RISC	/	26.70	/
unbound	100.00	57.56	/

TABLE A.2 – Tables récapitulatives des pourcentages d'événements excitoniques en fonction du type de site arrondis au centième. Table associé aux figures 4.22, 4.24 et 4.26.

# Bibliographie

- [1] Concept of directional optimization in cma-es algorithm. <https://en.wikipedia.org/wiki/CMA-ES>, Aug 2023.
- [2] Kyulux. <https://www.kyulux.com/>, Jul 2023.
- [3] Numpy. <https://numpy.org/>, Aug 2023.
- [4] Ossila. <https://www.ossila.com/>, Jul 2023.
- [5] Python 3. <https://docs.python.org/3/library>, Jul 2023.
- [6] Scipy. <https://scipy.org/>, Aug 2023.
- [7] Kirch Anton, Gmelch Max, and Reineke Sebastian. Simultaneous singlet–singlet and triplet–singlet förster resonance energy transfer from a single donor material. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(2) :310–315, Jan 2019.
- [8] Endo Ayataka, Sato Keigo, Yoshimura Kazuaki, Kai Takahiro, Kawada Atsushi, Miyazaki Hiroshi, and Adachi Chihaya. Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 98(8) :083302, Feb 2011.
- [9] Endo Ayataka, Ogasawara Mai, Takahashi Atsushi, Yokoyama Daisuke, Kato Yoshimine, and Adachi Chihaya. Thermally activated delayed fluorescence from sn4+–porphyrin complexes and their application to organic light emitting diodes — a novel mechanism for electroluminescence. *Advanced Materials*, 21(47) :4802–4806, 2009.
- [10] Murphy Clifford B., Zhang Yan, Troxler Thomas, Ferry Vivian, Martin Justin J., and Jones Wayne E. Probing förster and dexter energy-transfer mechanisms in fluorescent conjugated polymer chemosensors. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(5) :1537–1543, Feb 2004.
- [11] Ya. V. Burdakov and V.R. Nikitenko. Monte-carlo study of drift mobility in ultrathin organic layers : Miller-abrahams and marcus models. *Journal of Physics : Conference Series*, 938(1) :012067, Dec 2017.
- [12] H. Bäessler. Charge transport in disordered organic photoconductors a monte carlo simulation study. *physica status solidi (b)*, 175(1) :15–56, 1993.
- [13] Adachi Chihaya, Baldo Marc A., Thompson Mark E., and Forrest Stephen R. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. *Journal of Applied Physics*, 90(10) :5048–5051, Nov 2001.
- [14] Chan Chin-Yiu, Tanaka Masaki, Lee Yi-Ting, Wong Yiu-Wing, Nakanotani Hajime, Hatakeyama Takuji, and Adachi Chihaya. Stable pure-blue hyperfluorescence organic light-emitting diodes with high-efficiency and narrow emission. *Nature Photonics*, 15(3) :203–207, Mar 2021.
- [15] Jérôme Cornil, David Beljonne, and Roberto Lazzaroni. Display technology. *Le journal des ingénieurs*, 2007.

- [16] A. Cravcenco, M. Hertzog, C. Ye, M. N. Iqbal, U. Mueller, L. Eriksson, and K. Börjesson. Multiplicity conversion based on intramolecular triplet-to-singlet energy transfer. *Science Advances*, 5(9) :eaaw5978, 2019.
- [17] de Sousa Leonardo Evaristo, dos Santos Born Larissa, de Oliveira Neto Pedro Henrique, and de Silva Piotr. Triplet-to-singlet exciton transfer in hyperfluorescent oled materials. *J. Mater. Chem. C*, 10 :4914–4922, 2022.
- [18] Hong Gloria, Gan Xuemin, Leonhardt Céline, Zhang Zhen, Seibert Jasmin, Busch Jasmin M., and Bräse Stefan. A brief history of oleds—emitter development and industry milestones. *Advanced Materials*, 33(9) :2005630, 2021.
- [19] Franca Larissa Gomes, Long Yun, Li Chunyong, Danos Andrew, and Monkman Andrew. The critical role of  $n\pi^*$  states in the photophysics and thermally activated delayed fluorescence of spiro acridine-anthracenone. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(5) :1490–1500, Feb 2021.
- [20] Huiqiang Gui, Zizhao Huang, Zhiyi Yuan, and Xiang Ma. Ambient white-light afterglow emission based on triplet-to-singlet förster resonance energy transfer. *CCS Chemistry*, 4(1) :173–181, 2022.
- [21] David Ha. A visual guide to evolution strategies. *blog.otoro.net*, 2017.
- [22] Abroshan Hadi, Zhang Yadong, Zhang Xiaoqing, Fuentes-Hernandez Canek, Barlow Stephen, Coropceanu Veaceslav, Marder Seth R., Kippelen Bernard, and Brédas Jean-Luc. Thermally activated delayed fluorescence sensitization for highly efficient blue fluorescent emitters. *Advanced Functional Materials*, 30(52) :2005898, 2020.
- [23] Nakanotani Hajime, Higuchi Takahiro, Furukawa Taro, Masui Kensuke, Morimoto Kei, Numata Masaki, Tanaka Hiroyuki, Sagara Yuta, Yasuda Takuma, and Adachi Chihaya. High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters. *Nature Communications*, 5(1) :4016, May 2014.
- [24] Schwefel Hans-Paul and Rudolph Günter. Contemporary evolution strategies. *Advances in Artificial Life*, Feb 1970.
- [25] Nikolaus Hansen. 1-d optimization problem. <https://github.com/CMA-ES/pycma/issues/86#issuecomment-463177723>, Aug 2023.
- [26] Nikolaus Hansen. The cma evolution strategy : A tutorial, 2023.
- [27] Nikolaus Hansen, Youhei Akimoto, and Petr Baudis. CMA-ES/pycma on Github. Zenodo, DOI :10.5281/zenodo.2559634, Feb 2019.
- [28] Uoyama Hiroki, Goushi Kenichi, Shizu Katsuyuki, Nomura Hiroko, and Adachi Chihaya. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 492(7428) :234–238, Dec 2012.
- [29] Lyskov Igor and Marian Christel M. Climbing up the ladder : Intermediate triplet states promote the reverse intersystem crossing in the efficient tadf emitter acrsa. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(39) :21145–21153, Oct 2017.
- [30] A.P.J Jansen. *An introduction to kinetic monte carlo simulations of surface reactions*. Springer, Jun 2012.
- [31] Jou Jwo-Huei, Kumar Sudhir, Agrawal Abhishek, Li Tsung-Han, and Sahoo Snehashis. Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes. *J. Mater. Chem. C*, 3 :2974–3002, 2015.
- [32] Matsumoto Makoto and Nishimura Takuji. Mersenne twister : A 623-dimensionally equi-distributed uniform pseudo-random number generator. 8(1), 1998.



- [33] Christel M. Marian. Understanding and controlling intersystem crossing in molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*, 72(1) :617–640, 2021. PMID : 33607918.
- [34] Alexandre Mayer, Yoann Olivier, and Théo Piron. Ecrans d’affichage à base de diodes électroluminescentes organiques : Simulation numérique du phénomène d’hyperfluorescence. UNamur, Jun 2022.
- [35] Mayer Alexandre Lobet Michaël. A genetic algorithm for addressing computationally expensive optimization problems in optical engineering. *Jordan Journal of Physics*, 12, Jan 2019.
- [36] Kuusela Mikael, Raiko Tapani, Honkela Antti, and Karhunen Juha. A gradient-based algorithm competitive with variational bayesian em for mixture of gaussians. pages 1688–1695, 06 2009.
- [37] Alipour Mojtaba and Izadkhast Tahereh. Toward highly efficient hyperfluorescence-based emitters through excited-states alignment using novel optimally tuned range-separated models. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24 :23718–23736, 2022.
- [38] Hasan Monirul, Shukla Atul, Mamada Masashi, Adachi Chihaya, Lo Shih-Chun, and Nandas Ebinazar B. Correlating exciton dynamics of thermally activated delayed-fluorescence emitters to efficiency roll-off in oleds. *Phys. Rev. Appl.*, 18 :054082, Nov 2022.
- [39] Aizawa Naoya, Harabuchi Yu, Maeda Satoshi, and Pu Yong-Jin. Kinetic prediction of reverse intersystem crossing in organic donor–acceptor molecules. *Nature Communications*, 11(1) :3909, Aug 2020.
- [40] Hansen Nikolaus and Ostermeier Andreas. Adapting arbitrary normal mutation distributions in evolution strategies : the covariance matrix adaptation. In *Proceedings of IEEE International Conference on Evolutionary Computation*, pages 312–317, 1996.
- [41] Hansen Nikolaus, Müller Sibylle D., and Koumoutsakos Petros. Reducing the time complexity of the derandomized evolution strategy with covariance matrix adaptation (cma-es). *Evolutionary Computation*, 11(1) :1–18, 2003.
- [42] Haase Nils, Danos Andrew, Pflumm Christof, Stachelek Patrycja, Brütting Wolfgang, and Monkman Andrew P. Are the rates of dexter transfer in tadf hyperfluorescence systems optically accessible? *Mater. Horiz.*, 8 :1805–1815, 2021.
- [43] Kul Il Park. *Fundamentals of probability and stochastic processes with applications to communications*. Springer Cham, 2017.
- [44] Heimel Paul, Mondal Anirban, May Falk, Kowalsky Wolfgang, Lennartz Christian, Andrienko Denis, and Lovrincic Robert. Unicolored phosphor-sensitized fluorescence for efficient and stable blue oleds. *Nature Communications*, 9(1) :4990, Nov 2018.
- [45] Théo Piron. Pehunny/hyperfluorescence on Github, Jul 2023.
- [46] Fred Schaufele, Ignacio Demarco, and Richard N. Day. Fret imaging in the wide-field microscope. In AMMASI PERIASAMY and RICHARD N. DAY, editors, *Molecular Imaging*, pages 72–94. American Physiological Society, San Diego, 2005.
- [47] Zou Shi-Jie, Shen Yang, Xie Feng-Ming, Chen Jing-De, Li Yan-Qing, and Tang Jian-Xin. Recent advances in organic light-emitting diodes : toward smart lighting and displays. *Mater. Chem. Front.*, 4 :788–820, 2020.
- [48] Negi Shubham, Mittal Poornima, and Kumar Brijesh. Analytical modelling and parameters extraction of multilayered oled. *IET Circuits, Devices & Systems*, 13, Nov 2019.
- [49] Lazarides Theodore, Sykes Daniel, Faulkner Stephen, Barbieri Andrea, and Ward Michael D. On the mechanism of d-f energy transfer in ruii/lniii and osii/lniii dyads : dexter-type energy transfer over a distance of 20 Å. *Chemistry - A European Journal*, 14(30) :9389–9399, 2008.

- [50] Oppelstrup Tomas, Bulatov Vasily V., Donev Aleksandar, Kalos Malvin H., Gilmer George H., and Sadigh Babak. First-passage kinetic monte carlo method. *Phys. Rev. E*, 80 :066701, Dec 2009.
- [51] Mikhnenko Oleksandr V., Blom Paul W. M., and Nguyen Thuc-Quyen. Exciton diffusion in organic semiconductors. *Energy Environ. Sci.*, 8 :1867–1888, 2015.
- [52] van der Holst J. J. M., van Oost F. W. A., Coehoorn R., and Bobbert P. A. Electron-hole recombination in disordered organic semiconductors : Validity of the langevin formula. *Phys. Rev. B*, 80 :235202, Dec 2009.
- [53] Tang C. W. and VanSlyke S. A. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51(12) :913–915, Sep 1987.
- [54] Wong Michael Y. and Zysman-Colman Eli. Purely organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. *Advanced Materials*, 29(22) :1605444, 2017.
- [55] Liu Yuchao, Li Chensen, Ren Zhongjie, Yan Shouke, and Martin R. Bryce. All-organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. *Nature Reviews Materials*, 3(4) :18020, Apr 2018.
- [56] Giret Yvelin, Eng Julien, Pope Thomas, and Penfold Thomas. A quantum dynamics study of the hyperfluorescence mechanism. *J. Mater. Chem. C*, 9 :1362–1369, 2021.