

# Thèse

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BORDEAUX 1**

**Ecole doctorale Sciences Pour l'Ingénieur**

**Spécialité : Electronique**

Optimisation des performances d'OLE Ds à base de dérivés du silole par le contrôle des structures moléculaire et supramoléculaire

**Par Nolwenn HUBY**

**Soutenue le 22 juin 2006 devant la commission d'examen :**

Dario Bassani  
Philippe Gerbier  
Lionel Hirsch  
André Moliton  
Jean-Paul Parneix  
Christophe Prat  
Jean-Pierre Travers  
Laurence Vignau

**Examineur**  
**Examineur**  
**Directeur de thèse**  
**Rapporteur**  
**Directeur de thèse**  
**Invité**  
**Rapporteur**  
**Invité**



## Remerciements

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été effectués aux laboratoires PIOM (UMR CRNS 5501) et IXL (UMR CNRS 5818) à l'université de Bordeaux 1. Je souhaiterais tout d'abord remercier les directeurs respectifs de ces laboratoires, Jean-Paul Parneix et André Touboul pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire. Ayant passé la majorité de ma thèse au laboratoire PIOM, j'apporte une reconnaissance particulière à **Jean-Paul Parneix**, également directeur de thèse, pour ses sages conseils.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury, en particulier à **André Moliton et Jean-Pierre Travers** pour avoir accepté la tâche d'être rapporteurs. J'ai beaucoup apprécié leurs critiques constructives qui ont grandement contribué à l'amélioration de ce mémoire. Je remercie également **Dario Bassani**, examinateur et président du jury, pour l'amélioration incontestable qu'il a apporté à ces travaux. Enfin, je tiens à remercier **Christophe Prat**, *project leader* à Thomson, pour avoir accepté d'être membre invité du jury mais aussi pour ses discussions lors des conférences et des formations du Club VISU.

J'apporte toute ma reconnaissance et mon amitié à **Lionel Hirsch**, co-directeur de thèse, pour sa constante disponibilité, sa patience et le partage de ses connaissances. Travailler à ses côtés a été énormément enrichissant et agréable. Sans oublier son humour, ses conseils œnologiques et tous les bons moments lors des conférences. Un immense merci...

Je remercie sincèrement **Philippe Gerbier** pour avoir accepté d'être examinateur. Mais surtout parce qu'il a beaucoup apporté aux travaux que nous avons réalisés ensemble. La collaboration que nous avons eue a été très enrichissante et c'est avec plaisir que nous nous rencontrons pour discuter. J'ai beaucoup appris et je lui en suis très reconnaissante. J'associe **Laurent Aubouy** à ces remerciements. Docteur depuis décembre 2005, il a synthétisé toutes les molécules que nous avons étudiées. Son enthousiasme a été particulièrement motivant et appréciable.

J'adresse mes remerciements à **Laurence Vignau et Guillaume Wantz** qui m'ont accueillie au laboratoire PIOM et m'ont formée à l'électronique organique et aux techniques expérimentales. J'ai beaucoup apprécié la participation de Laurence au jury de thèse.

J'adresse des remerciements tout particuliers à **Gilles Ruffié**. Toujours là quand on a besoin d'une explication ou d'un coup de main sur les manip. C'est le Mac Giver du PIOM. Sa patience, son humour, sa gentillesse et son caractère apportent considérablement à la vie quotidienne.

Je remercie également tous les membres de l'équipe électronique organique avec qui j'ai eu l'occasion de travailler ou que j'ai côtoyés au cours de mon doctorat : dans l'ordre chronologique, je pense à **Nicolas Mérigaud, Benjamin Chambond, Mathieu Urien, Habiba Bejbouji, Mohamed Ben Kalifa et Grégory Gineste**.

Je remercie bien évidemment nos secrétaires, indispensables et efficaces : **Valérie Marty**, dite biche goguenarde suite aux bons moments passés ensemble à Aussois lors de l'école thématique PASCO 1, et également **Nathalie Isac**, arrivée au laboratoire au milieu de ma thèse,

d'une efficacité redoutable et d'une grande gentillesse. Sa bonne humeur et sa sincérité sont d'une grande richesse. Merci pour tout...

Et bien sûr, j'apporte mes remerciements aux autres membres du laboratoire PIOM pour leurs conseils et les bons moments passés ensemble. La salle café est sacrée, et les moments partagés avec, entre autre, **Isabelle Lagroye, Murielle Laclau, François Demontoux** et bien d'autres étaient bien agréables. J'adresse une tendresse particulière à des collègues devenus amis et qui vont beaucoup me manquer : j'ai à l'esprit **Fabrice Bonnaudin, Sandrine Sanchez et Emmanuelle Haro**. Cette fine équipe m'a apporté beaucoup de gaieté.

Je remercie également **Pascal Tardy** de l'IXL pour ses discussions (mention spéciale pour les angles solides !), sa rigueur et sa culture œnologique. Je lui suis également très reconnaissante pour m'avoir fait confiance et m'avoir donné la possibilité d'enseigner en travaux pratiques à l'IUT Mesures Physiques.

J'associe à ces remerciements les membres de l'IXL avec qui j'ai eu la chance de travailler, je pense notamment à **Albert Serge Barrière**, qui m'a beaucoup appris avant qu'il ne parte à la retraite en octobre 2005, et à **Serge Destor**. Je remercie également les compagnons de thèse de l'IXL : **Isabelle, l'équipe des JNRDM 2005, Brice**.....

Je tiens à remercier également certaines personnes de laboratoires extérieurs avec qui j'ai eu l'occasion de travailler ou de discuter. Je pense notamment à **Anne Renaud** et **Eric Collet** du GMCMM à Rennes, qui ont toujours été disponibles, à **Jean-François Létard** et **Thierry Cardinal** de l'ICMCB à Bordeaux pour leur formation au spectrofluorimètre ainsi qu'à **Cyril Poriel** du groupe MaCSE à l'université de Rennes1.

J'apporte des remerciements pleins de tendresse à ma famille et à mes proches pour leur soutien. **Mes parents et ma sœur** ont toujours été derrière moi, et m'ont toujours soutenu. Je n'oublie pas **Vital** qui a toujours montré un intérêt motivant pour mes études. Merci également à **Céline Bottier** et **Mathieu Quintin**. Eux même doctorants, ils comprenaient bien les moments de galère et de joie. Ils m'ont été d'une aide précieuse.

Et pour finir, je ne trouverai pas les mots suffisants pour remercier **Fred**. Il a toujours été là, avec une patience absolue, que ce soit pour lire mes travaux, pour m'écouter ou pour m'entraîner aux oraux et à la soutenance. Merci du fond du cœur...





# Sommaire

<b>Sommaire .....</b>	<b>1</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre 1: Généralités sur les OLEDs .....</b>	<b>9</b>
<b>I. historique &amp; Contexte industriel.....</b>	<b>11</b>
<b>I.1 Technologie d’affichage .....</b>	<b>11</b>
I.1.1 Contexte d’apparition des écrans OLEDs .....	11
I.1.2 OLED et PLED .....	11
I.1.3 Evolution de la technologie OLED .....	12
<b>I.2 Source solide d’éclairage.....</b>	<b>13</b>
<b>II. L’OLED : Organic Light Emitting diode .....</b>	<b>15</b>
<b>II.1 Le semi-conducteur organique.....</b>	<b>15</b>
II.1.1 Nature.....	15
II.1.2 Organique / inorganique : Analogies et limites.....	16
<b>II.2 Principe des OLEDs.....</b>	<b>16</b>
II.2.1 Injection de charges .....	17
II.2.2 Importance des interfaces.....	18
II.2.3 Mobilité et transport de charges .....	19
II.2.4 Formation de l’exciton .....	21
II.2.5 Annihilation de l’exciton.....	22
<b>II.3 Evolution des dispositifs : Matériaux et structures .....</b>	<b>22</b>
II.3.1 Le choix des électrodes .....	22
II.3.2 Emission blanche .....	23
II.3.3 Structures multicouches .....	24
II.3.3.1 Nature et rôle des différentes couches .....	24
II.3.3.2 Cas particulier : lumière blanche .....	26
II.3.4 Dopage, structures pin et nip.....	26
II.3.4.1 Principe.....	26
II.3.4.2 Cas particulier du dopage:obtention de lumière blanche .....	27
II.3.5 Les microcavités .....	28
<b>Chapitre 2 : Méthodologie et Techniques expérimentales .....</b>	<b>29</b>
<b>I. Pourquoi Les dérivés du silole ? .....</b>	<b>31</b>
<b>I.1 Structure électronique des siloles.....</b>	<b>31</b>
<b>I.2 Les siloles dans les OLED .....</b>	<b>33</b>
<b>II. Stratégie.....</b>	<b>35</b>
<b>III. Voies de synthèse .....</b>	<b>37</b>
<b>III.1 Les dérivés silole .....</b>	<b>37</b>
<b>III.2 Transbutadiènes .....</b>	<b>38</b>

<b>IV.</b>	<b><i>Méthodes expérimentales générales</i></b> .....	<b>39</b>
<b>IV.1</b>	<b>Caractérisation des matériaux</b> .....	<b>39</b>
IV.1.1	Spectroscopie d'absorption et de fluorescence sur film mince.....	39
IV.1.2	Voltampérométrie cyclique .....	39
IV.1.3	UPES/IPES.....	40
IV.1.4	Etude des propriétés filmogènes.....	41
IV.1.4.1	Profilométrie.....	41
IV.1.4.2	DSC (Differential Scanning Calorimetry) .....	41
IV.1.4.3	Microscope en lumière polarisée.....	42
IV.1.4.4	MEB (Microscopie électronique à balayage) .....	42
<b>IV.2</b>	<b>Fabrication et caractérisation des OLEDs</b> .....	<b>43</b>
IV.2.1	Préparation des OLEDs .....	43
IV.2.1.1	Préparation des substrats .....	43
IV.2.1.2	HIL : dépôt par spin coating.....	43
IV.2.1.3	Dépôt par évaporation sous vide.....	44
IV.2.2	Caractérisations électriques.....	44
IV.2.2.1	Mesure de capacité en fonction de la tension .....	44
IV.2.2.2	Courbes intensité-luminance-tension I-V-L .....	45
IV.2.2.3	Mesures I-V-L en température.....	45
IV.2.3	Caractérisations photométriques .....	45
IV.2.3.1	Les rendements.....	45
IV.2.3.2	Détermination de la couleur .....	46
<b>V.</b>	<b><i>Objectifs</i></b> .....	<b>48</b>
	<b><i>Formules chimiques des dérivés silole (molécules A →M)</i></b> .....	<b>49</b>
	<b><i>Formules chimiques des dérivés butadiène (molécules N→S)</i></b> .....	<b>50</b>
	 <b><i>Chapitre 3: Les dérivés du siloles</i></b>	 <b>51</b>
<b>I.</b>	<b><i>Propriétés optiques, électriques et structurales des dérivés du silole</i></b> .....	<b>53</b>
<b>I.1</b>	<b>Propriétés optiques</b> .....	<b>53</b>
<b>I.2</b>	<b>Diagramme énergétique de A et B</b> .....	<b>54</b>
I.2.1	Mesures par UPS et IPES.....	54
I.2.2	Voltampérométrie cyclique .....	55
I.2.3	Bilan énergétique .....	56
<b>I.3</b>	<b>Morphologie des films minces</b> .....	<b>57</b>
<b>I.4</b>	<b>Performances en diode monocouche</b> .....	<b>58</b>
I.4.1	Spectres d'électroluminescence .....	58
I.4.2	Effet de l'épaisseur de la couche émissive sur les performances .....	58
I.4.3	Etude quantitative du rendement quantique en film mince .....	60
<b>II.</b>	<b><i>Mécanismes d'injection et de transport</i></b> .....	<b>61</b>
<b>II.1</b>	<b>Etude de A : dipyridylamine</b> .....	<b>61</b>
II.1.1	Quel est le porteur majoritaire ?.....	61
II.1.2	Structure tout trous : Effet de la température .....	62
II.1.3	Structure bipolaire.....	65
II.1.3.1	Epaisseur de la couche émissive.....	65
II.1.3.2	Etude en fonction de la température .....	66
II.1.4	Bilan.....	68



<b>II.2</b>	<b>étude de la molécule B : Anthracene.....</b>	<b>69</b>
II.2.1	Etude à température ambiante : quel est le porteur majoritaire ? .....	69
II.2.2	Dispositif tout trou : effet de $T$ sur l'injection des électrons .....	70
II.2.2.1	Modèle d'injection tunnel fonction de $T$ à l'interface Au/LUMO <sub>B</sub> .....	70
II.2.2.2	Confirmation du lien entre anthracène et LUMO = $f(T)$ .....	73
II.2.2.3	Etude structurales et calculs d'orbitales moléculaires à l'état solide et en phase gazeuse.....	74
<b>II.3</b>	<b>Anthracène : transporteur de trous et d'électrons (Molécules C et D).....</b>	<b>77</b>
II.3.1	Propriétés optiques .....	77
II.3.2	Performances de diodes monocouches.....	78
II.3.3	Dispositifs tout trous et bipolaire .....	79
II.3.4	Bilan de l'analogie entre anthracène et noyau silole .....	79
<b>III.</b>	<b>Bilan .....</b>	<b>80</b>
 <b>Chapitre 4 : Optimisation des rendements d'OLEDs</b>		<b>81</b>
<b>I.</b>	<b>Balance des charges au sein de la couche émissive (molécules E et F).....</b>	<b>83</b>
<b>I.1</b>	<b>Propriétés optiques et structurales .....</b>	<b>83</b>
<b>I.2</b>	<b>Comportement et performances en diode monocouche .....</b>	<b>85</b>
I.2.1	Spectres d'électroluminescence .....	85
I.2.2	Comportement électrique .....	86
<b>I.3</b>	<b>Dispositif « tout trous » .....</b>	<b>87</b>
I.3.1	Courant de trous .....	88
I.3.2	Mécanisme d'injection des électrons .....	88
<b>I.4</b>	<b>Bilan .....</b>	<b>88</b>
<b>II.</b>	<b>Arrangement moléculaire en film mince .....</b>	<b>89</b>
<b>II.1</b>	<b>Rendement quantique et pi-stacking .....</b>	<b>89</b>
II.1.1	Comportement optique en solution et en film mince .....	89
II.1.2	Comportement en OLED monocouche .....	90
<b>II.2</b>	<b>Insertion d'une chaîne alkyl .....</b>	<b>91</b>
II.2.1	Effet sur les propriétés optiques et sur les performances des OLEDs monocouches .....	91
II.2.2	Discussion : arrangement moléculaire à l'état solide .....	92
<b>II.3</b>	<b>Introduction d'un pont diphényléther .....</b>	<b>92</b>
II.3.1	Modification des propriétés électroniques .....	93
II.3.2	Propriétés structurale et agencement en film mince.....	93
II.3.3	Conséquence sur les performances de diode monocouches .....	94
<b>III.</b>	<b>OLEDs à structure bicouche .....</b>	<b>96</b>
<b>III.1</b>	<b>Structure électronique des dispositifs .....</b>	<b>96</b>
<b>III.2</b>	<b>Spectres d'électroluminescence .....</b>	<b>97</b>
<b>III.3</b>	<b>Influence sur les performances des OLEDs .....</b>	<b>97</b>
<b>IV.</b>	<b>Bilan .....</b>	<b>100</b>
<b>Tableau récapitulatif des données optiques, électriques et structurales.....</b>		<b>101</b>

## **Chapitre 5 : Les dérivés du butadiène : une approche aux diodes blanches monocouches**

103

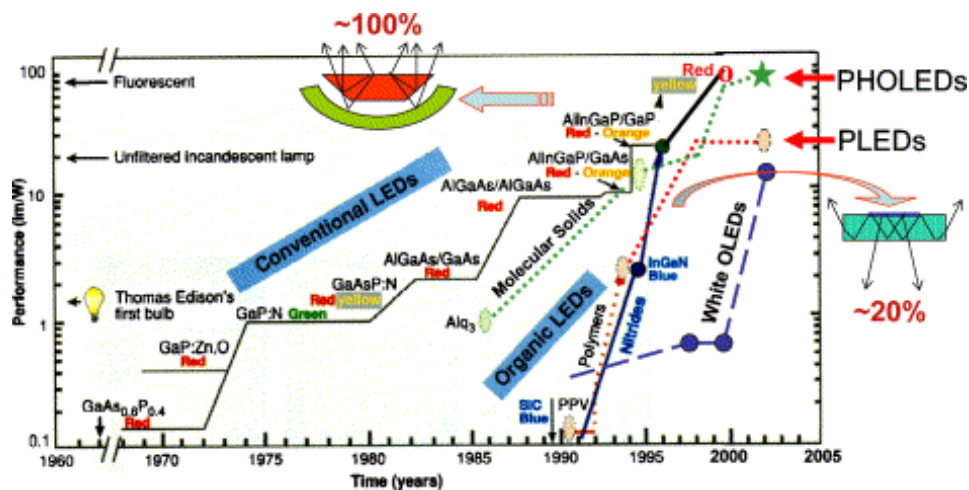
<b>I. Généralités .....</b>	<b>105</b>
<b>II. Rôle de l'atome de silicium.....</b>	<b>107</b>
<b>II.1 Molécules de référence (N et O) .....</b>	<b>107</b>
II.1.1 Propriétés optiques et filmogènes .....	107
II.1.2 Propriétés d'électroluminescence.....	108
II.1.3 Bilan.....	109
<b>II.2 Modification de la structure moléculaire (molécule P) .....</b>	<b>110</b>
II.2.1 Caractérisations optiques et électriques .....	110
II.2.2 Discussion : arrangement moléculaire .....	112
<b>II.3 Bilan.....</b>	<b>114</b>
<b>III. Introduction d'un pont diphenylether (Molécule Q).....</b>	<b>115</b>
<b>III.1 Propriétés optiques en solution et en film mince .....</b>	<b>115</b>
<b>III.2 Comportement en diodes monocouches .....</b>	<b>116</b>
III.2.1 Comportement électrique .....	116
III.2.2 Influence de l'épaisseur de Q sur le spectre EL .....	116
<b>IV. Optimisation des diodes blanches .....</b>	<b>118</b>
<b>IV.1 OLEDs bicouches basées sur la molécule Q.....</b>	<b>118</b>
IV.1.1 Spectres d'électroluminescence : nature des contributions .....	118
IV.1.2 Effet de l'épaisseur de TPD et de Q sur la zone de recombinaison.....	120
IV.1.3 Caractéristiques I-V-L.....	121
IV.1.4 Bilan .....	122
<b>IV.2 Modification de l'agencement moléculaire (Ph remplacés par H).....</b>	<b>122</b>
IV.2.1 Propriétés optiques .....	123
IV.2.2 OLEDs monocouches.....	123
IV.2.2.1 Ordre/désordre : influence sur les spectres d'électroluminescence .....	123
IV.2.2.2 Amélioration des performances.....	124
IV.2.3 Diodes bicouches.....	125
IV.2.4 Bilan .....	126
<b>IV.3 Changement du chromophore autour du diphenyletherbutadiène .....</b>	<b>126</b>
IV.3.1 Caractéristiques optiques et filmogènes .....	126
IV.3.2 Caractéristiques électriques.....	127
IV.3.3 Diodes bicouches.....	128
IV.3.4 Bilan .....	129
<b>Tableau récapitulatif des données optiques électriques et structurales.....</b>	<b>131</b>
<b>Bilan général et perspectives.....</b>	<b>133</b>
<b>Index de figures .....</b>	<b>137</b>
<b>Index des tableaux .....</b>	<b>139</b>
<b>Liste de publications &amp; actes de conférences.....</b>	<b>141</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>143</b>





## Introduction

L'histoire de la physique des semi-conducteurs commence en 1833 avec M. Faraday qui remarque que le pouvoir conducteur de certains matériaux augmente avec la température, contrairement à ce qui se passe habituellement pour les métaux. Mais c'est en 1931 que K. G. Wilson jeta les bases de la théorie moderne des semi-conducteurs comme des isolants à faible bande interdite et introduisit la notion de trou. Trente ans plus tard, Nick Holonyak Jr. est le premier à avoir créé une diode à spectre visible (appelée LED pour Light Emitting Device), dont le principe de fonctionnement est basé sur une jonction PN. Le rayonnement émis est déterminé par la largeur de la bande interdite et dépend donc du matériau utilisé. Le rouge est obtenu avec du AlGaAs ou du GaAsP, le vert avec du GaN ou du GaP, et le bleu, plus récent, avec du ZnSe ou du InGaN. Le schéma ci-dessous résume l'évolution des diodes électroluminescentes inorganiques.



A terme, les chercheurs pensent aboutir à un rendement de l'ordre de 300 Lm/W. Autant dire que le futur des LED est plutôt prometteur. Cela dit, certains inconvénients persistent : la taille du dispositif reste limitée et le procédé de fabrication nécessite de travailler à hautes températures et sous vide. Pour cela, il semble que les LEDs ne remplaceront pas les ampoules à incandescence, les lampes à hautes pressions (lampe à sodium, à vapeur de mercure) ou basse consommation dans le domaine de l'éclairage.

En 1960, la découverte de propriétés semi-conductrices dans certaines molécules organiques offre de nouvelles perspectives en terme de visualisation et d'éclairage. En effet, certaines molécules ont également la capacité d'émettre de la lumière sous l'application d'une différence de potentiel. Ces molécules, dites  $\pi$ -conjuguées, sont basées sur un enchaînement d'atomes de carbone séparés alternativement par des simples et des doubles liaisons. Ces dernières permettent la délocalisation électronique au sein de la molécule. La couleur émise par la molécule est directement fonction de ses propriétés intrinsèques. Le choix étant large, cette technologie permet de couvrir la plupart des couleurs du spectre du visible. Ces matériaux diffèrent des matériaux inorganiques par leur structure amorphe ou polycristalline, engendrant des liaisons faibles entre les molécules. Le transport électronique est moins efficace que dans les cristaux inorganiques, ce qui se traduit par des mobilités de charge 1000 fois moins bonnes

dans le meilleur des cas. De plus, les durées de vie limitent encore les applications industrielles, du fait du manque de maturité de cette nouvelle technologie.

Malgré ces inconvénients, les dispositifs OLEDs, pour Organic Light Emitting Diodes, font l'objet de nombreuses études depuis leur première commercialisation en 1997 pour un écran d'autoradio. Ils pourraient, à terme, rivaliser avec les écrans LCD du fait de la meilleure qualité d'image (contraste, rendu des couleurs, angle de vision), mais surtout apporter de nouvelles applications grâce à leur technologie de fabrication. Du fait de la souplesse des molécules organiques, la couche émissive, de l'ordre de la centaine de nanomètres, peut être déposée sur un substrat plan, flexible, transparent et de grande taille. Ce dernier aspect élargit la voie de développement des OLEDs à l'éclairage solide puisqu'il est possible d'obtenir une lumière blanche.

Aujourd'hui, l'électronique organique englobe les diodes électroluminescentes, les cellules photovoltaïques ainsi que les transistors et les capteurs. Le développement de cette technologie s'oriente selon trois axes :

➤ Tout d'abord les matériaux moléculaires doivent être performants électroniquement. En effet, ceux-ci offrent des mobilités faibles mais ont en plus la capacité de ne transporter qu'un seul des deux porteurs. Une mauvaise balance de charges est alors observée. Ils doivent être également chimiquement stables, ce qui n'est pas le cas de nombreux polymères.

➤ Ensuite le dispositif électronique ainsi que son procédé de fabrication doivent être simples et sans contrainte (température ambiante, substrat adapté, etc.). La stabilité des interfaces métal/organique et organique/organique sont notamment déterminantes.

➤ Enfin, les processus de production doivent permettre une bonne productivité.

Le contenu de ce manuscrit est orienté selon les deux premiers axes cités ci-dessus : L'optimisation de molécules fluorescentes à faibles masses moléculaires, et l'étude des dispositifs OLEDs afin de corrélérer structure moléculaire et performances des diodes. Cette thèse a été menée en étroite collaboration avec le laboratoire de Chimie Moléculaire et Organisation du Solide (CMOS) de l'université Montpellier II. Laurent Aubouy, docteur depuis décembre 2005 et Philippe Gerbier, son directeur de thèse, ont synthétisé les nouvelles molécules dont il va être question dans ce manuscrit.

Le premier chapitre fait l'objet de généralités sur les OLEDs. Après un historique et une description du contexte industriel actuel, les principes de fonctionnement des OLEDs sont décrits. L'évolution des structures de diodes est ensuite exposée. Le second chapitre détaille l'intérêt des dérivés du silole en tant que couche émissive, ainsi que la stratégie mise en œuvre pour relier la structure moléculaire au comportement en OLED. Enfin, les techniques expérimentales utilisées pour réaliser les différentes études sont décrites. Les trois chapitres suivants exposent les résultats obtenus dans cette étude.

## ***Chapitre 1: Généralités sur les OLEDs***





## I. HISTORIQUE & CONTEXTE INDUSTRIEL

---

### I.1 TECHNOLOGIE D’AFFICHAGE

#### I.1.1 Contexte d’apparition des écrans OLEDs

Alors que le tube cathodique était en pleine expansion dans le domaine de la visualisation, de nouveaux besoins sont nés avec l’apparition des ordinateurs portables, des téléphones mobiles ou de la projection. Les technologies LCD (*Liquid crystal Display*) et plasma ont alors répondu à certains besoins et pris leur place dans l’industrie des écrans. Les premiers sont formés d’une source lumineuse modulée par des cristaux liquides et dominant aujourd’hui les besoins en écran plats (ordinateur et téléviseurs à 30 pouces). Les seconds fonctionnent en utilisant une décharge dans un gaz pour transformer un signal électrique en signal lumineux, et sont adaptés aux grandes tailles d’écrans plats (supérieurs à 30 pouces).

Depuis une vingtaine d’années, parallèlement à ces techniques, des recherches importantes ont été réalisées dans le domaine de la technologie OLED. Les propriétés mêmes des molécules organiques conduisent à des opportunités dans le « design » de nouveaux dispositifs. Cette technologie d’écrans plats consiste à superposer une série de films minces entre deux électrodes. Sous l’application d’une différence de potentiel, la lumière est émise par ces couches. Il n’y a donc pas besoin de rétroéclairage et l’image est de bien meilleure qualité par rapport aux LCDs puisque la technologie est émissive. Comparés aux écrans plasma, leur consommation et leur poids sont faibles. L’engouement qui s’est créé autour des OLEDs s’explique par l’enjeu économique que représente cette technologie innovante, puisqu’elle offre de nouvelles possibilités jusqu’alors irréalisables comme le dépôt sur de grandes surfaces ou sur des substrats flexibles.

#### I.1.2 OLED et PLED

Deux technologies existent et sont liées à la nature des molécules organiques considérées :

➔ Les dispositifs OLED, sont basés sur des molécules à faible masse molaire ( $M < 800$  g/mol) et constituent la première technologie développée à la fin des années 80 par *Eastman Kodak*. Les matériaux organiques utilisés peuvent être facilement purifiés et sont déposés par évaporation sous vide, ce qui permet d’obtenir un film homogène. Dans l’industrie des écrans électroluminescents organiques, ce type de procédé est le plus couramment utilisé. Pourtant, des solutions alternatives sont à l’étude car la technologie coûteuse limite la taille des écrans.

➔ Les polymères ou PLED ont, quant à eux, été développés par *Cambridge Display Technologie* quelques années plus tard. Les molécules utilisées sont des molécules à grande masse molaire, proscrivant le dépôt par évaporation. Bien que cette technologie PLED n’égale pas encore les performances des OLEDs, leur procédé de fabrication est plus simple et moins coûteux. Les molécules doivent être solubles dans un solvant. La technique la plus courante est le dépôt à la tournette (*spin-coating*) mais de nouveaux procédés sont en cours de

développement. En effet, la technique d'impression jet d'encre (Inkjet) pourrait permettre le dépôt sur de grandes surfaces et à bas coût.

### I.1.3 Evolution de la technologie OLED

L'électroluminescence dans des molécules organiques a été observée pour la première fois dans un cristal d'anthracène [1, 2]. Mais les cristaux étant trop grands, aucune application n'a été envisagée puisque les tensions de seuil étaient de l'ordre de la centaine de volts. Ce n'est qu'à partir de 1977, que la recherche s'est intensifiée grâce aux travaux de Mac Diarmid, H. Shirakawa et A. Heeger concernant la synthèse du polyacéthylène sous forme de film et la meilleure compréhension des phénomènes physiques dans ces matériaux  $\pi$ -conjugués [3]. Ils démontrent qu'en dopant ce type de polymères, il est possible de varier leur conductivité de l'isolant au métal. Trente ans plus tard, leurs travaux seront couronnés de succès par le prix Nobel.

Les principales étapes du développement des OLEDs jusqu'aux écrans sont présentées ci-dessous. La liste n'est pas exhaustive car tous les ans, de nombreux événements ont lieu, impliquant de plus en plus de groupes industriels. Plus de trente entreprises ont aujourd'hui investi dans la technologie OLED [4].

**1963** : Première observation d'électroluminescence dans des cristaux d'Anthracène

**1977** : Découverte des polymères conducteurs (Heeger, Mac Diarmid, Shirakawa)

**1987** : Première OLED fluorescente (Tang & Van Slyke)

**1990** : Burroughes, Friend *et al.* démontrent la première PLED fluorescente.

**1997** : Première commercialisation d'OLED dans un écran d'autoradio par Pioneer

**1998** : Forrest et Thompson démontrent la première OLED phosphorescente

Kodak et Sanyo présentent le premier écran couleur 2,4'' à matrice active (AMOLED).

**2000** : Prix Nobel de chimie à Shirakawa, Heeger et Mac Diarmid pour leurs travaux sur les polymères conjugués.

Nec, Samsung et LG Electronics développent des écrans OLEDs pour mobile

**2002** : UDC présente un prototype d'un écran enroulable

**2003** : Sony montre un prototype d'écran 24''

**2005** : CDT présente un écran PLED de 14" réalisé par impression

UDC développe une PLED bleue avec une durée de vie de 100000 heures

Samsung présente un prototype d'écran 40'' (figure 1)

**2006** : BenQ annonce la production d'écrans 2'' pour appareil photos et téléphones portables.

Le marché de l'OLED a aujourd'hui dépassé le demi milliard de dollars grâce à un investissement des plus grands groupes (Kodak, Samsung, Philips, Sony, Thomson,...). Malgré cela, la technologie reste encore minime par rapport aux autres présentes sur le marché de l'affichage. La durée de vie est faible pour des écrans de grande taille ce qui limite les applications commerciales aux écrans de téléphones portables et lecteurs MP3 (principales activités pour les OLED), ou d'appareils photos. Aujourd'hui, la taille maximale

commercialisée est 3,8'' (PDA). L'évolution rapide due à l'investissement des groupes industriels laisse envisager un bel avenir pour les écrans OLEDs.

## I.2 SOURCE SOLIDE D'ECLAIRAGE

Tout comme les écrans de visualisation, les sources d'éclairage sont devenues omniprésentes dans la vie quotidienne. Or durant les 30 à 50 années passées, peu de progrès a été réalisé pour les sources conventionnelles (lampes incandescentes, lampes fluorescentes) qui ont atteint leur état de maturité maximum. Selon un bilan publié en 2002 par OIDA (*Optoelectronics Industry Development Association*), seulement 30% de l'énergie consommée pour les illuminations en général est utilisée pour générer de la lumière. Le reste est perdu en chauffage. Face à ce gaspillage et à ce défi technologique, le développement de nouvelles sources d'éclairage est devenu nécessaire. Le nouveau concept d'éclairage solide est alors apparu avec les LEDs dans les années 60. Avec de faibles tensions de fonctionnement et de grandes durées de vie, les LEDs inorganiques trouvent leur place dans l'industrie de l'affichage mais sont soumises à des contraintes de fabrication.

Avec l'apparition des OLEDs, la notion d'éclairage solide connaît depuis peu un regain d'intérêt. En effet, les OLEDs se montrent particulièrement attrayantes puisqu'elles émettent directement une lumière diffuse et nécessitent de faibles tensions de fonctionnement. Elles ont également l'avantage unique de pouvoir être déposées sur de grandes surfaces et sur des substrats fins et flexibles. Afin d'être commercialisés, les développements ont pour but d'égaliser les lampes fluorescentes qui offrent des efficacités lumineuses comprises entre 50 et 100 Lm/W. Déjà, les OLEDs expérimentales émettant dans le vert sont largement aussi efficaces que les lampes incandescentes qui atteignent 13 à 20 Lm/W. Des efforts sont donc à mener pour obtenir une émission blanche, une grande efficacité et une bonne durée de vie, facteur qui comme pour les écrans est limitatif.

En 2003, les progrès utilisant la technologie PHOLED (phosphorescente OLED) développée par UDC ont permis d'augmenter les efficacités. A la suite de cela, en août 2005, Universal Display Corporation a présenté un panneau de taille 6" x 6" produisant une puissance optique de 150 lumens à une efficacité de 15 Lm/W (Figure 1). Les différentes voies étudiées pour obtenir du blanc sont développées dans le paragraphe II.3.

D'actives recherches sont menées et laissent envisager un avenir prometteur pour les diodes blanches (WOLED pour White Organic Light Emitting Diodes). Aujourd'hui, les nombreux projets regroupant plusieurs pays démontrent l'intérêt de cette technologie d'éclairage, et le nombre de publications s'y consacrant est conséquent. A titre d'exemple, le projet européen OLLA a débuté en octobre 2004, est prévu pour 45 mois de recherche et son développement est mené par 8 pays européens. L'objectif visé est une longévité de 10000 heures, soit dix fois supérieure à celle d'une ampoule à incandescence standard, et une performance de 50 lumens par Watt (Lm/W).



**Figure 1: Prototypes d'émetteur OLED récemment présentés. A gauche, le prototype Samsung OLED de 40 pouces. Au centre : prototype d'écran enroulable (Philips), et à gauche : panneau lumineux (UDC).**

## II. L'OLED : ORGANIC LIGHT EMITTING DIODE

### II.1 LE SEMI-CONDUCTEUR ORGANIQUE

La réalisation d'un composant optoélectronique nécessite d'utiliser des matériaux actifs (comme le GaN pour les diodes inorganiques) pour permettre une émission de lumière visible. Certains matériaux organiques, comme les dérivés du polyéthylène par exemple, possèdent des bandes interdites très larges supérieures à 5 eV, ce qui est peu favorable au transport électronique. Ces matériaux sont isolants. Au contraire, certains solides moléculaires sont dits pi-conjugués et montrent des propriétés similaires aux semi-conducteurs inorganiques, à savoir la conduction de charges et la présence d'une bande interdite favorable à l'émission de lumière du bleu au rouge (entre 1,5 eV et 3 eV).

#### II.1.1 Nature

Un semi-conducteur organique est un système conjugué, c'est-à-dire un ensemble alterné de simples et de doubles liaisons entre les atomes le constituant. Chaque atome de carbone possède quatre orbitales atomiques. Par combinaison de celles-ci entre deux carbones, il se forme des orbitales moléculaires, représentées sur la figure 2 ci-dessous. Chaque atome de carbone a alors trois voisins avec lesquels se forment des liaisons  $\sigma$ , provenant de l'hybridation  $sp^2$  des trois orbitales atomiques  $2s$ ,  $2p_x$  et  $2p_y$ . Ces liaisons  $\sigma$  sont fortes et assurent la cohésion du squelette. La quatrième orbitale,  $2p_z$ , est perpendiculaire au plan des liaisons  $\sigma$ . Le recouvrement de ces orbitales  $2p_z$  donne naissance aux orbitales moléculaires  $\pi$ . Les électrons peuvent circuler librement dans les recouvrements de nuages d'électrons pi, ce qui permet la conduction d'électricité.

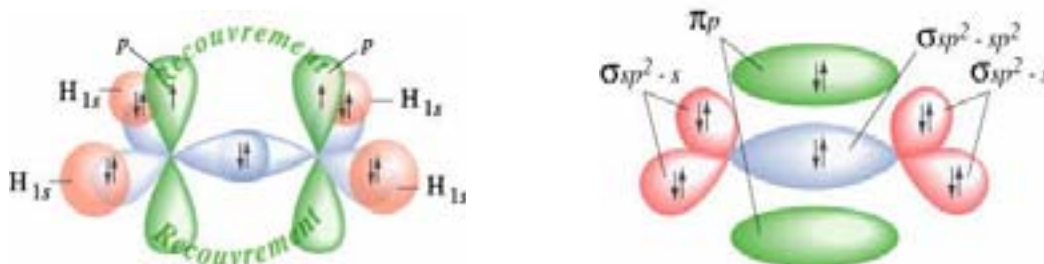


Figure 2 : Formation des orbitales moléculaires  $\sigma$  et  $\pi$  (à droite) par hybridation des orbitales atomiques de deux atomes de carbone (à gauche).

L'orbitale liante  $\pi$  est appelée HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). C'est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie qui contient des électrons partagés par les atomes de la molécule. L'orbitale antiliante  $\pi^*$  correspond à la LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). C'est l'orbitale moléculaire vacante la plus basse. La liaison carbone - carbone doit être forte afin de maintenir la molécule intacte même en cas de présence d'un électron dans l'orbitale  $\pi^*$  ou d'un trou dans l'orbitale  $\pi$  (état excité). Ces bandes HOMO et LUMO sont considérés comme analogue aux bandes de valence et de conduction respectivement dans le cas de semi conducteurs inorganiques ordonnés. La différence d'énergie entre les deux niveaux est

la bande interdite et correspond à l'énergie minimale qu'il faut fournir à la molécule pour l'exciter.

### II.1.2 Organique / inorganique : Analogies et limites

Ainsi, une molécule organique semi-conductrice possède des caractéristiques analogues aux semi-conducteurs inorganiques. Cependant ces derniers sont constitués d'un ensemble ordonné d'atomes liés par des liaisons fortes permettant la délocalisation des électrons ou des trous sur tout le cristal. Dans le cas des molécules organiques, les liaisons au sein de la molécule sont fortes, mais entre les molécules, les liaisons sont de type Van Der Waals. Le couplage qui en résulte entre orbitales de molécules adjacentes est faible, impliquant un transport par saut entre molécule (*hopping*), et donc de faibles mobilités comme observé dans les complexes moléculaires.

La Figure 3 résume l'origine de la formation des bandes électroniques dans un solide moléculaire et un cristal inorganique. Dans le cas du semi-conducteur inorganique, le couplage entre les atomes ayant chacun des niveaux dégénérés conduit à des bandes larges (entre 5 et 10 eV) dues à la délocalisation des électrons sur tout le cristal. Dans les solides moléculaires, plus la distance intermoléculaire est grande, plus les électrons de deux entités adjacentes interagissent faiblement et plus les bandes HOMO et LUMO sont étroites (quelques centaines de meV).

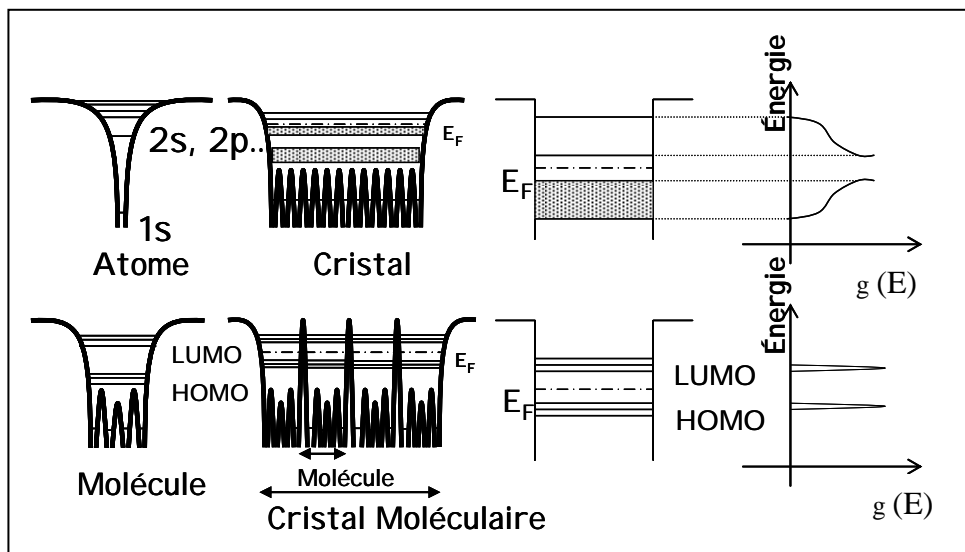


Figure 3 : Analogie Inorganique / Organique [5]

La physique du semi-conducteur inorganique décrivant les processus de transport de charges se base sur des théories adaptées à un solide cristallin et ne peuvent plus s'appliquer telle qu'elle à l'électronique moléculaire.

## II.2 PRINCIPE DES OLEDs

La structure de base d'une diode électroluminescente organique est formée d'une fine couche (de l'ordre de quelques dizaines de nm) de molécule émissive, appelée EML, prise en sandwich

entre une anode et une cathode, de travail de sortie  $\phi_a$  et  $\phi_m$  respectivement. Le schéma d'une OLED et sa structure de bandes sont représentés sur la Figure 4. Sous l'application d'une différence de potentiel entre ces deux électrodes, des trous/électrons seront injectés à l'anode/cathode. Cela se traduit par l'oxydation/la réduction de la molécule organique. Ensuite, l'augmentation de la tension appliquée aux bornes du dispositif va accroître le champ électrique. Les espèces chargées vont alors migrer dans la couche émissive organique jusqu'à ce qu'elles se rencontrent et forment un exciton. L'annihilation de cet exciton peut se faire de façon non radiative (vibration), ou radiative en créant un photon. L'énergie de ce photon ( $h\nu$ ) sera directement liée au gap électronique de la molécule organique choisie.

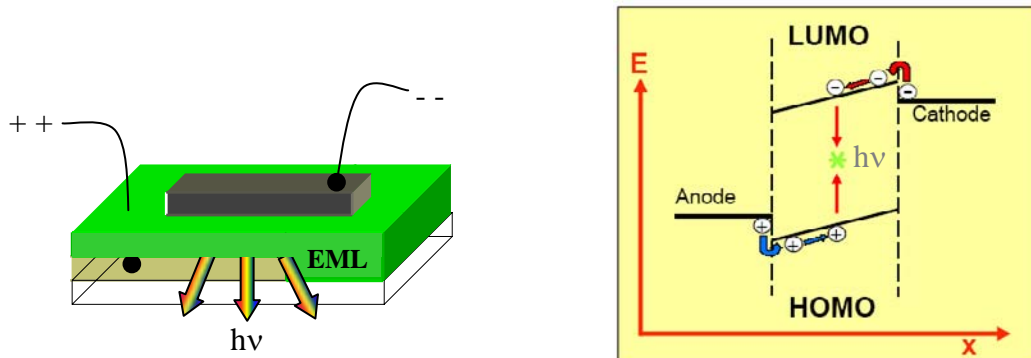


Figure 4 : Schéma d'une OLED (à gauche) et représentation énergétique correspondante (à droite)

L'efficacité du dispositif est fortement liée à la balance de charges dans la couche émissive. Celle-ci dépend de la contrainte à l'injection, de la mobilité des charges dans le volume et du confinement des porteurs. Il faut donc jouer sur ces paramètres pour que le rapport électrons/trous tende vers 1. Si ce ratio n'est pas équilibré, un grand nombre d'électrons (ou de trous selon la molécule considérée) traverse la structure sans se recombiner. Le paragraphe II.3 détaille les évolutions des dispositifs développées dans ce sens.

Les modèles utilisés dans la littérature pour décrire les phénomènes d'injection, de transport et de recombinaison découlent des modèles initialement appliqués à des matériaux isolants puisque la conductivité des matériaux organiques non dopés est de l'ordre de  $10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Dans les dispositifs, selon la hauteur de barrière à l'interface métal/organique, la limitation du courant aura lieu soit dans le volume soit à l'interface. Les paragraphes suivants détaillent les différents processus et leurs limites rencontrés dans les dispositifs organiques.

## II.2.1 Injection de charges

L'anode doit présenter un fort travail de sortie par rapport au niveau du vide puisque les énergies d'ionisation  $IE$  des molécules organiques sont généralement inférieures à -5 eV. Elles correspondent à la différence entre le niveau HOMO et le niveau du vide. Au contraire, pour une efficacité optimale, la cathode devra présenter un faible travail de sortie puisque les affinités électroniques  $EA$  sont comprises entre 1,5 et 3,5 eV. Celles-ci correspondent à la différence entre le niveau LUMO et le niveau du vide. Pour une structure non dopée, un champ interne s'opposant au passage des charges va être créé entre les deux électrodes lorsque toutes les couches sont mises en contact et en court-circuit par l'alignement des niveaux de Fermi. Ce potentiel à prendre en compte dans les modèles théoriques est généralement appelé  $V_{bi}$  pour

« *built-in potential* ». C'est le potentiel de bandes plates. Les différents modèles proposés dans la littérature pour les différents types d'injection sont résumés par Braun [6].

Pour une très grande barrière à l'interface organique/métal ( $\phi_c > 1$  eV), l'injection par effet tunnel domine le processus et les charges ne pourront être injectées que lorsque le champ appliqué sera suffisamment fort pour obtenir une barrière triangulaire suffisamment fine. Ce type d'injection est souvent cité dans la littérature pour des dispositifs « tout trous » ou « tout électrons ». Ceux-ci consistent à bloquer un des deux types de porteurs dans le but d'étudier l'autre. Le modèle de Fowler-Nordheim, développé pour les semi-conducteurs inorganiques, semble cohérent qualitativement [7]. Par contre, des divergences apparaissent d'un point de vue quantitatif au niveau du courant ou de la barrière de potentiel théorique prédits. De nombreuses simulations pour développer ce modèle ont été menées, et continuent encore de l'être [8].

Pour une barrière moins importante, l'injection de charges est souvent décrite en terme d'émission thermoélectronique. Le courant, traité en terme de modèle Richardson - Schottky [9], est fonction de la température et du champ appliqué. Ce modèle fait l'hypothèse qu'une charge peut être injectée lorsque celle-ci a acquis une énergie thermique suffisante pour passer par-dessus la barrière. Ce type d'injection est basé sur la juxtaposition des potentiels des matériaux et du potentiel dû à la force de rappel. Ici encore, le modèle, originellement développé pour des matériaux ordonnés aux mobilités élevées, montre des incohérences entre les résultats expérimentaux et les modélisations basées sur les modèles théoriques : les valeurs de courant observées expérimentalement sont souvent plus faibles de quelques ordres de grandeurs [10].

## II.2.2 Importance des interfaces

Le processus d'injection de charge dépend de la barrière énergétique entre le niveau de Fermi du métal utilisé et la HOMO ou LUMO du matériau organique. Cependant, il a été montré que les interfaces des films organiques sont particulièrement complexes à cause de la morphologie des films et des molécules qui sont polarisables. Ainsi, l'alignement du niveau du vide prévu par le modèle de Schottky - Mott n'est plus approprié car une rupture dans l'alignement intervient, comme le montre la figure 5a ci-dessous.

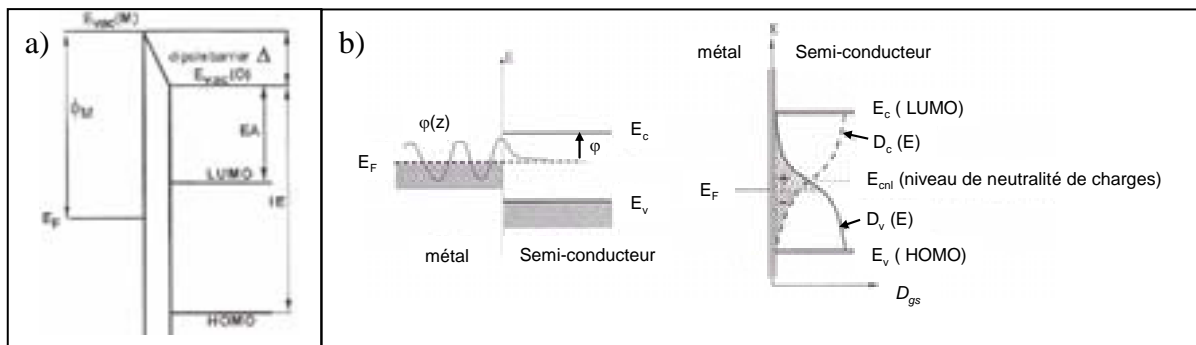


Figure 5 : a) Formation de dipôles à l'interface métal/organique. b) Formation du niveau de neutralité de charges (CNL).

Des mesures d'UPS (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy) ont mis en évidence l'existence de dipôles aux interfaces métal/semi-conducteur organique après mise en contact [11, 12]. Ces



dipôles vont modifier la barrière énergétique aux interfaces de 0,5 à 1 eV [13]. Suivant la position respective des niveaux énergétiques dans les couches adjacentes, cette barrière sera diminuée ou augmentée. De plus, le gap de la molécule organique peut se révéler plus étroit à l'interface à cause d'effets de polarisation [14].

Les dipôles peuvent se former de deux façons. D'une part, dans le cas d'une interface réactive et lorsque  $EA < \phi_m < IE$ , des réactions chimiques vont avoir lieu et engendrer la formation d'états vides et pleins. Cela conduit à un échange de charges pour aligner les niveaux de Fermi [15]. D'autre part, dans le cas d'une interface non réactive, le continuum d'état du métal induit un continuum d'état dans la bande interdite du matériau organique (Figure 5b). Ces états dérivent des niveaux de valence et de conduction et ont un caractère donneur ou accepteur respectivement en fonction de leur position dans le gap [16, 17].

Pour prévoir les énergies mises en jeu aux interfaces métal/organiques plusieurs concepts ont été introduits :

- le paramètre d'interface  $S = \frac{d\phi_{Bn}}{d\phi_m}$  correspond au rapport entre la variation de la barrière entre le niveau de Fermi du métal et la LUMO du matériau organique et la variation du travail de sortie du métal [18] [11].
- Le concept de densité d'états induits à l'interface et le niveau de neutralité de charges (CNL) sont des modèles développés à l'origine pour des interfaces semi-conducteur inorganique/métal [16]. Ils sont adaptés à des interfaces non réactives organique/métal [19]. Le niveau de neutralité de charges va s'aligner sur le niveau de Fermi du métal. Il marque la frontière entre les états donneurs et accepteurs induits dans le gap de la molécule organique par le continuum d'état du métal, comme représenté sur la figure 5b.

Ainsi, les interfaces métal/organiques ne sont pas simples et les réactions après mise en contact des deux couches adjacentes semblent inévitables et jouent un rôle important. Par la formation de dipôles ou d'états de gap, les niveaux énergétiques mis en jeu vont être modifiés. Par exemple, dans le cas d'un courant limité à l'interface et défini en terme d'émission thermoélectronique, si on augmente la barrière de 0,1 eV, le courant diminue d'un facteur 50. Il faut donc en tenir compte autant que possible.

### II.2.3 Mobilité et transport de charges

Puisqu'il n'y a pas d'états délocalisés étendus comme dans un cristal inorganique, le transport de charge dans la couche organique n'est pas un processus cohérent dans des bandes bien définies. C'est plutôt un processus aléatoire de sauts (*hopping*) entre états électroniques localisés sur les molécules, ou sur les chaînes de molécules pour les polymères. Cela peut être vu comme un processus de réduction d'une molécule neutre (pour les électrons) et d'oxydation de l'anion associé (pour les trous).

Les liaisons intermoléculaires étant faibles, le transfert de charge entre molécules, *i.e.* entre site de *hopping*, est moins aisé que dans les cristaux inorganiques pour lesquels la mobilité varie entre  $10^2$  et  $10^3$  cm<sup>2</sup>/V.s. Les mobilités mesurées à température ambiante sont par conséquent faibles et varient entre  $10^{-5}$  et  $1$  cm<sup>2</sup>/V.s dans les matériaux organiques amorphes [20], et vont jusqu'à quelques dizaines de cm<sup>2</sup>/V.s dans les monocristaux.

Pour décrire les distributions d'états dans les semi-conducteurs organiques, de nombreuses simulations et études numériques [21] ont été menées en se basant sur le GDM pour *Gaussian Disorder model*, introduit par Bäessler *et al.* [22]. Ce modèle décrit le transport comme un saut aléatoire entre molécule de distribution d'états de forme Gaussienne.

### ➤ Modèle SCLC : courant limité par la charge d'espace

Lorsque l'injection des porteurs n'est pas limitée à l'électrode,  $\phi_c < 0,3$  eV, il en résulte un courant limité par la charge d'espace (SCLC) dans le volume du semi-conducteur organique. Celui-ci étant plutôt isolant, il se forme une charge d'espace qui tend à s'opposer à l'écoulement du courant. Celle-ci est d'autant plus facilement créée que la mobilité est faible. Pour un champ appliqué suffisamment important, il peut s'établir un courant de saturation.

Pour décrire le comportement du courant par ce modèle, certaines hypothèses sont nécessaires en plus du fait que l'électrode ne soit pas limitative [23]:

- Le modèle de bande est admis pour traiter l'injection des porteurs de charges
- La mobilité est indépendante du champ et la permittivité électrique ne varie pas
- Le champ appliqué est suffisamment grand pour négliger les porteurs générés thermiquement et le courant de diffusion
- Le traitement est unidimensionnel.

Le régime de conduction limitée par la charge d'espace dans un isolant a été décrit par Lampert et Mark [24]. Le courant se base sur une mobilité indépendante du champ et s'exprime par la

loi de Mott-Gurney [25]:  $J_{SCLC}^{PF} = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu_0 \frac{V^2}{d^3}$ . De nombreuses études se basent sur cette

expression pour décrire les données expérimentales. Dans le cas de semi-conducteurs organiques, de nombreuses investigations ont montré que les mobilités sont dépendantes du champ et peuvent être décrites par la forme Poole-Frenkel [26-29]:  $\mu = \mu_0 \exp(F/F_0)^{1/2}$ , où  $F$  est le champ électrique et  $\mu_0$  et  $F_0$  sont des paramètres décrivant la mobilité. Campbell *et al.* ont montré que le modèle de conduction limitée par la charge d'espace avec une mobilité indépendante du champ donnait qualitativement le même résultat qu'avec un tel modèle basé sur la mobilité de type Poole-Frenkel [26, 29].

### ➤ Présence de pièges

Les propriétés de transport au sein de la couche de molécule organique sont également déterminées par la présence de défauts ou de pièges. Ceux-ci sont beaucoup moins efficaces que dans un semi-conducteur inorganique car ils sont plus localisés sur la molécule et n'agissent que très localement. Par contre, leur densité est beaucoup plus élevée ( $\sim 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>). Ainsi, il y a une forte probabilité que les charges soient piégées dans des états situés dans la bande interdite et créés par des impuretés ou des défauts structuraux. Dans le cas de solides organiques monocristallins, la densité d'états est exponentielle. Dans le cas de films amorphes ou polycristallins, la densité de piège est souvent décrite par une Gaussienne. Cependant, on l'assimile souvent à une exponentielle du fait de la solution mathématique simplifiée. Les caractéristiques courant - tension sont alors décrites par la loi en puissance  $J \propto V^m$  avec  $m > 2$  qui s'appuie sur une mobilité indépendante du champ [30].

## II.2.4 Formation de l'exciton

Une fois les charges injectées dans le matériau organique, on vient de voir que celles-ci peuvent être transportées par les molécules. Il y a une probabilité non négligeable qu'une charge positive croise une charge négative. La zone de recombinaison au sein de la couche émissive dépend des mobilités des trous et des électrons. Ces charges vont s'assembler et former une espèce neutre excitée de durée de vie limitée, l'exciton. Les molécules organiques présentent des permittivités faibles ( $\epsilon_r \sim 3$ ) ainsi que des mobilités faibles à cause des contacts intermoléculaires. L'énergie d'interaction entre l'électron et le trou est donc grande. L'exciton est donc localisé sur la molécule, on parle d'exciton de Frenkel [31]. Néanmoins, d'autres types d'exciton ont été mis en évidence dans certains matériaux organiques présentant des arrangements supramoléculaires particuliers :

➤ Lorsque le trou et l'électron occupent des molécules adjacentes, on parle d'excitons à transfert de charge. Deux cas sont possibles : l'exciton est étendu sur plusieurs unités moléculaires identiques, on parle d'excimères (EXCited diMER). Si ces entités sont différentes, ce sont des exciplexes (EXCited comPLEX). Ces derniers sont souvent observés à l'interface de deux couches organiques dans des structures de diodes multicouches [32]. Dans les deux cas, ces complexes à transfert de charges sont caractérisés par une longue durée de vie et l'apparition sur le spectre d'émission d'une large bande décalée vers le rouge [33]. Aucun changement sur le spectre d'absorption ne leur est associé.

➤ Dans certains matériaux, la présence d'agrégats apparaît lorsque le système se condense [34] [35]. De fortes interactions intermoléculaires entraînent une modification des spectres d'émission et d'absorption par rapport à la molécule isolée. Deux types d'agrégats sont formés selon l'arrangement des molécules et sont représentés sur la figure 6. Lorsque les molécules voisines sont parallèles, des agrégats H se forment. Dans ce cas, on obtient un décalage de la fluorescence vers le bleu et une faible électroluminescence car le retour à l'état fondamental est peu probable lorsque le système a relaxé. L'exciton va pouvoir diffuser sur de longues distances, plutôt favorable au phénomène photovoltaïque.

A l'inverse, les agrégats J sont observés lorsque les molécules sont orientées « tête à queue » et induisent une intense fluorescence décalée vers le rouge. Ce type d'exciton est favorable à l'électroluminescence puisque la distance de diffusion de l'exciton est faible.

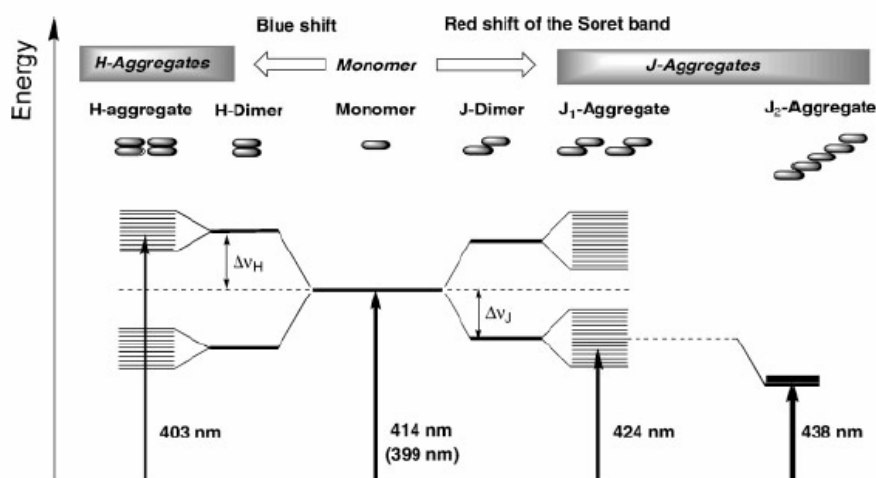


Figure 6 : Schéma énergétique de l'éclatement des bandes du à la formation de dimères ou d'agrégats [36].

## II.2.5 Annihilation de l'exciton

Une fois les charges recombinaisonnées, le retour à l'état fondamental va avoir lieu de façon radiative ou pas. En effet, lors de la formation de l'état excité, il peut se former un état singulet (les spins des deux électrons célibataires sont antiparallèles) ou triplet (les deux spins sont parallèles). Dans le processus de fluorescence, l'émission provient uniquement de la désexcitation de l'état singulet, ce qui entraîne une probabilité maximum de 25 % d'excitons radiatifs. En 1998, Forrest *et al.* [37] mettent en évidence la hausse des performances d'OLEDs grâce à l'insertion d'un dopant phosphorescent. Ce phénomène, beaucoup plus lent que la fluorescence, renforce la probabilité de recombinaison radiative, proche des 100 %, et donc le rendement d'électroluminescence.

## II.3 EVOLUTION DES DISPOSITIFS : MATERIAUX ET STRUCTURES

Les phénomènes intervenant dans le fonctionnement de l'OLED étant maintenant décrits, nous allons nous intéresser aux méthodes développées pour optimiser les conditions de fonctionnement des OLEDs depuis les premiers résultats de Tang et Van Slyke [38].

### II.3.1 Le choix des électrodes

Le choix des électrodes est le premier facteur à prendre en compte pour réaliser le dispositif. La réduction des barrières à l'injection de charges va permettre de diminuer la tension à appliquer aux bornes du dispositif et donc d'augmenter les efficacités de conversion de puissance (électrique → lumineuse).

#### ➡ L'anode

L'anode doit posséder un fort travail de sortie pour faciliter l'injection des trous dans la HOMO du matériau organique. Elle doit également être transparente pour conserver les propriétés d'émission de la molécule organique (intensité et longueur d'onde). Le matériau le plus couramment utilisé est l'ITO, oxyde d'indium et d'étain  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ . Malgré ses bonnes propriétés de transmission et de conduction, cet oxyde présente l'inconvénient d'être déposé par pulvérisation cathodique qui est une méthode de dépôt assez violente pour le substrat. Sa surface est souvent rugueuse et inhomogène. Nous verrons dans le chapitre suivant que certaines couches supplémentaires peuvent être insérées (HIL) entre l'ITO et la couche organique pour améliorer l'état de surface. De nombreux traitements de surface ont également été développés comme le plasma oxygène ou UV-ozone [39].

#### ➡ La cathode

La cathode doit présenter un faible travail de sortie pour faciliter l'injection des électrons dans la LUMO. De nombreux métaux sont candidats au rôle de cathode, mais l'inconvénient principal réside dans leur oxydation, nécessitant une encapsulation. Leur choix va avoir un rôle sur l'injection des charges mais également sur la durée de vie du dispositif. Le premier dispositif par Tang et Van Slyke [40], était constitué d'une cathode en alliage Mg : Ag et reste encore très présent dans les dispositifs. Cependant, ce matériau présente une résistance à la corrosion un peu faible et d'autres métaux ont été exploités depuis. Les principaux matériaux cités dans la littérature sont résumés dans le Tableau 1 [41].

Métaux	Au	Al	LiF/Al	Ca	Mg : Ag
Travail de sortie (eV)	-5,2	-4,2	--	-2,9	-3,7

**Tableau 1 : Métaux matériaux les plus fréquemment utilisés à la cathode.**

Etant donné son faible travail de sortie, le calcium reste le plus adapté. Sa réactivité à l'air impose une étape d'encapsulation, par exemple avec une couche épaisse d'aluminium. Des durées de vie ont été mesurées pour plusieurs structures de diodes encapsulées [42]. Les résultats montrent que les dispositifs basés sur une cathode en calcium ont la meilleure durée de vie.

D'autre part, une alternative pour éviter ces problèmes d'oxydation est l'insertion de fines couches de matériau. L'aluminium est un métal attrayant pour sa stabilité et sa résistance à l'oxydation, mais présente un travail de sortie trop fort pour jouer le rôle de cathode. En insérant 1 nm de LiF entre le matériau organique et l'aluminium, les performances sont considérablement améliorées [43]. Cela est dû à la dissociation du LiF qui va libérer des atomes de lithium qui vont eux même doper la couche organique [44].

#### ✦ Emission par la surface

L'apparition de la technologie à émission par la surface [45], est directement liée au fonctionnement des écrans OLED. En effet, deux types d'adressage sont à distinguer, ceux à matrice passive et ceux à matrice active (appelés écrans AMOLED). Les premières sont adaptées à des applications simples et de taille d'écran limitée puisque les courants nécessaires sont proportionnels à la longueur de la ligne à alimenter. Les matrices actives quant à elles, permettent la réduction de consommation puisque une face arrière de transistors sous forme de couche mince, et sur laquelle est déposée l'OLED, alimente chaque pixel indépendamment. Dans ce cas-là, le substrat n'est plus transparent et la lumière doit donc être émise par la surface. L'électrode supérieure doit donc être transparente. Deux voies sont alors possibles : l'électrode supérieure transparente est l'anode, on parle alors de structure inversée. Cette structure présente un inconvénient majeur : la technique de dépôt de l'ITO dont nous avons parlé auparavant. L'autre voie possible consiste à déposer une cathode métallique semi transparente. Pour cela, l'épaisseur doit être faible (entre 10 nm et 20 nm) puisque la transmission à travers un métal chute très vite avec son épaisseur. Il faut donc trouver le compromis entre la conductivité électrique et la transmission de la lumière.

### II.3.2 Emission blanche

Depuis une dizaine d'années, les OLEDs ont suscité de nombreuses attentions étant donné leur mise en forme et leurs propriétés émissives. Les avancements réalisés ont été orientés dans le sens d'une nouvelle technologie d'afficheurs plats ou flexibles. Ainsi, les OLEDs vertes et rouges offrent aujourd'hui de bons résultats tandis que le bleu pose encore problème en terme de pureté de couleur et de durée de vie. Ce n'est que récemment que les axes de recherche se sont dirigés vers les WHOLED, pour *White Organic Light - Emitting Diodes*, rassemblant l'effort de nombreux laboratoires. Les applications sont le rétroéclairage, les écrans tricolores et surtout l'éclairage général.

Un nombre impressionnant de publications se rapportent aujourd'hui à l'émission blanche, et proposent différentes structures de dispositif. L'efficacité, le temps de vie et la pureté de la couleur sont les trois critères essentiels qui caractérisent la source d'éclairage. L'efficacité maximale reportée pour une OLED blanche est de 12 Lm/W [46], et plus récemment 16 Lm/W [47-50], ce qui est comparable à l'efficacité d'une lampe incandescente, mais bien inférieure à une lampe fluorescente (90 Lm/W). Concernant la durée de vie, environ 1000 heures ont été reportées pour les WHOLED. Les durées d'utilisation des lampes incandescentes et fluorescentes sont de 1000 et 10000 heures respectivement.

Des développements pour concurrencer les techniques déjà présentes sont encore nécessaires pour les OLEDs blanches. Enfin, la dernière spécification pour une source d'éclairage concerne la pureté de la couleur. D'après la commission d'éclairage internationale (CIE), les coordonnées chromatiques de l'émission blanche doivent être le plus proche possible de  $X=0.33$  et  $Y=0.33$  (voir figure 21).

Le spectre d'émission doit alors couvrir le domaine du visible. Etant donné qu'il est difficile d'obtenir les trois couleurs primaires à partir d'une seule molécule, plusieurs techniques ont été exploitées pour de l'émission blanche. Celles-ci consistent en l'exploitation de structures multicouches, du dopage ou des structures à microcavités et sont détaillées dans les paragraphes suivants. Une alternative consiste à utiliser le fait que certaines molécules forment des complexes à transfert de charge (excimères/excipleux), comme décrit auparavant. Par cette technique, il est possible de réaliser des structures simples. Par exemple, le mélange de deux polymères émettant dans le bleu et ayant un recouvrement spatial significatif de leur LUMO, est souvent proposé [51].

Pour résumer, le tableau 2 compare les performances obtenues pour une émission blanche avec les différentes techniques.

Structure de l'OLED	Luminance (Cd/m <sup>2</sup> )	Coordonnées CIE	Rendement quantique externe	Rendement lumineux (Lm/W)	Référence
Multicouches	74200 à 13V	0,29 , 0,33	4,6%	6	[52]
Dopage	42000 à 14V	0,31, 0,33	-	2,92	[53]
Microcavités	300	0,32, 0,4	(10 Cd/A)	-	[54]
Excipleux	2018 à 21V <sup>a</sup>	0,32, 0,35	-	0,4	[55]
“	8000 à 6V <sup>b</sup>	0,36, 0,48	6,4%	12,2	[56, 57]

Tableau 2 : Comparaison des différentes techniques utilisées pour obtenir du blanc.

### II.3.3 Structures multicouches

#### II.3.3.1 Nature et rôle des différentes couches

La structure simple de l'OLED qui consiste à prendre en sandwich le matériau émissif entre les deux électrodes ne permet pas, en général, d'atteindre des rendements suffisants pour l'application en visualisation ou en éclairage. En effet aucun matériau organique ne présente une mobilité du même ordre de grandeur pour les deux porteurs de charges. L'avantage du dépôt par évaporation est de pouvoir réaliser une structure de dispositif « en mille-feuilles ». En revanche, l'empilement de plusieurs couches par voie humide est souvent difficile à cause de la dissolution de la couche inférieure par le solvant de la couche supérieure.

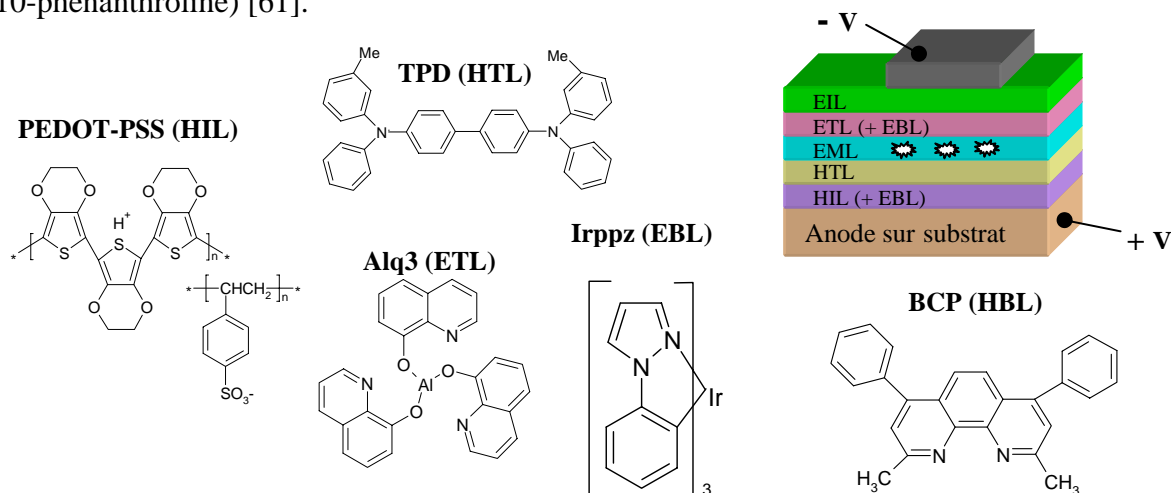
Chaque couche joue un rôle particulier. Les principales sont décrites ci-dessous et représentées sur la figure 7.

➤ **Injecteur de trous (HIL)** : déposé directement sur l'anode, l'injecteur de trous va jouer plusieurs rôles. Le PEDOT-PSS, polymère conducteur couramment utilisé, notamment dans les travaux présentés ici, va améliorer la planarité de l'interface anode/matériau organique, augmenter le travail de sortie de l'anode et limiter la diffusion d'impuretés venant de l'ITO [58]. La polyaniline est également un polymère conducteur étudié comme alternative à l'ITO [59].

➤ **Transporteur de trous (HTL)** : Déposé juste avant la couche émissive, ce matériau possède une HOMO proche du niveau de Fermi de l'anode, ce qui facilite l'injection dans le matériau émissif. Le TPD (N,N'-diphényl-N,N'-(3-méthylphényl)-1,1'-biphényl-4,4'-diamine) et le NPB (4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phénylamino]biphényl) sont les petites molécules les plus souvent rencontrées dans la littérature.

➤ **Transporteur d'électrons (ETL)** : Déposé juste avant la cathode, il jouera le même rôle que le HTL mais pour les électrons. De la même façon, avec un faible niveau LUMO, il pourra faciliter l'injection des électrons et améliorer la balance de charges dans la couche émissive. La première molécule, et maintenant la référence dans les OLED à jouer ce rôle, est l'Alq<sub>3</sub> (tris (8-hydroxyquinolate) d'Aluminium).

➤ Selon la barrière à l'interface HTL/EML ou EML/ETL, les électrons ou les trous peuvent être bloqués et confinés dans la couche active. Le bloqueur d'électrons (**EBL**) le plus courant est le Irppz [60] et le bloqueur de trous (**HBL**) le BCP (2,9-Diméthyl-4,7-diphényl-1,10-phenanthroline) [61].



**Figure 7: Formule chimique des principales molécules utilisées dans des dispositifs multicouches, ainsi que dans nos études.**

La capacité de cette technologie à superposer les couches est un avantage majeur pour la réalisation d'un écran. G. Gu, G. Parthasarathy et S. R. Forrest ont démontré la possibilité de réaliser un dispositif émettant les trois couleurs par l'empilement de 16 couches organiques [62-64].

### ***II.3.3.2 Cas particulier : lumière blanche***

L'émission blanche est obtenue en combinant les trois couleurs primaires rouge, vert et bleu. Les structures de diodes multicouches permettent le contrôle des caractéristiques spectrales d'émission en ajustant la position de la zone de recombinaisons radiatives des excitons. Dans ces structures, l'émission blanche provient de la superposition des émissions de différentes couches [65, 66]. Pour une efficacité maximale, les couches émissives sont positionnées de telle façon que les niveaux HOMO et LUMO de deux couches adjacentes minimisent la barrière énergétique au passage des charges. De plus, pour augmenter le contrôle des zones de recombinaison, les couches émissives sont souvent séparées par des matériaux dont les niveaux vont pouvoir bloquer un des deux porteurs de charge [49]. La Figure 8 (page suivante) présente un exemple de structure de diode blanche multicouche.

La formation d'exciplexes est également exploitée dans des structures multicouches. En effet, des études rapportent une émission blanche obtenue par la formation d'exciplexes à l'interface entre deux molécules organiques [67].

Ces structures multicouches offrent les meilleures performances de WHOLED. Pourtant, un inconvénient majeur est lié à la variation du spectre d'électroluminescence avec la tension appliquée aux bornes du dispositif, et qui limite les applications. En effet, lorsque les charges ne sont pas confinées dans la couche émissive voulue, l'intensité des pics provenant des différentes zones de recombinaison peuvent varier de façon dramatique [68, 69] avec la tension appliquée.

## **II.3.4 Dopage, structures pin et nip**

### ***II.3.4.1 Principe***

Une des innovations des structures OLEDs consiste à doper les couches organiques. On entend ici par dopage, le même principe que pour les semi conducteurs inorganiques. Pour les matériaux dits injecteurs ou transporteurs de charges (HIL ou HTL), le dopage va améliorer la conductivité et donc le rendement lumineux dispositif électroluminescent. C'est le cas du PEDOT utilisé tout au long de ce manuscrit et qui est dopé par le groupement PSS (figure 7). Ce dopage est réalisé sous forme de mélange. Les structures qui offrent les meilleures performances sont dites de type PIN et sont maintenant couramment exploitées. Cette structure consiste à insérer entre le transporteur de trous dopé p et le transporteur d'électrons dopé n la zone émissive intrinsèque. Depuis le rapport des premières structures OLEDs dopées [70], de grands progrès ont été faits et des rendements lumineux supérieurs à 100 Lm/W ont été publiés [71].

D'autre part, pour obtenir une couleur spécifique et une grande efficacité, la technique principale consiste à doper la couche de matériaux émissifs avec des molécules phosphorescentes. On parle alors de PHOLED<sup>TM</sup>, technique développée par Universal Display Corporation en collaboration avec leurs partenaires des universités de Princeton et de Californie



du sud. Dans ce cas, le dopant va donner la possibilité de moduler le spectre d'émission par un mécanisme de type transfert de Förster, tout en augmentant l'efficacité lumineuse. Le tableau 3 [51, 72, 73] résume l'état de l'art des PHOLEDs en septembre 2005 avec les produits commercialisés (**C**), ceux en cours de développement (**D**) et ceux à l'état de recherche (**R**).

Matériaux PHOLED		Coordonnées chromatiques	Luminance	Efficacité lumineuse	Temps de vie
		CIE (X ; Y)	Cd/m <sup>2</sup>	Cd/A	heures
<b>C</b>	RD15	(0.67 ; 0.33)	500	12	100000
	RD07	(0.65 ; 0.35)	500	18	40000
	GD48	(0.32 ; 0.63)	1000	37	25000
<b>D</b>	RD61	(0.62 ; 0.38)	500	30	40000
	GD107	(0.35 ; 0.60)	1000	40	25000
	YD85	(0.41 ; 0.58)	1000	65	En test
<b>R</b>	New green	(0.35 ; 0.60)	1000	57	40000
	Sky blue	(0.16 ; 0.37)	200	22	15000
	New blue	(0.14 ; 0.13)	200	9	En test
	New blue	(0.16 ; 0.10)	200	3	En test

Tableau 3 : Performances actuelles obtenues pour des structures PHOLED.

### II.3.4.2 Cas particulier du dopage:obtention de lumière blanche

Le dopage est également beaucoup utilisé [74, 75] pour réaliser une émission blanche. Le dopage nécessite un matériau hôte à grand gap et un dopant à gap plus petit. Le site du dopant peut être excité par la capture d'un porteur de charge, ou par un transfert d'énergie venant de la molécule hôte. L'émission blanche peut alors venir des deux matériaux émetteurs formant une seule et même couche. Pour cela, deux méthodes sont utilisées suivant le type de molécules. D'une part, par mélange de polymères [47, 62] ou de petites molécules [52, 62] la couche émissive est déposée à la tournette. D'autre part par évaporation sous vide, il est alors possible, par exemple, de coévaporer un émetteur orange et un émetteur bleu pour former la couche émissive blanche [76].

Les dopants peuvent être fluorescents ou phosphorescents, mais comme dans le cas de l'émission de couleur, les molécules phosphorescentes, par exemple les complexes d'iridium ou de platine [77], offrent de biens meilleures performances. La figure 8 est une structure multicouche de diode blanche dont deux couches, DCB et CBP, sont dopées par Firpic et Ir(pic)<sub>2</sub>acac respectivement.

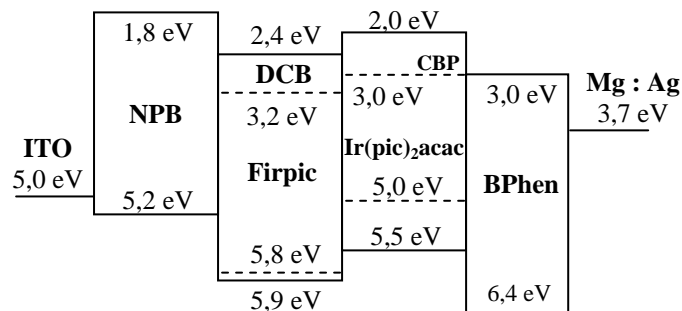


Figure 8 : Exemple de structure multicouche pour obtenir du blanc [78].

Bien que très efficace, l'utilisation de dopants présente deux problèmes majeurs : d'une part, la quantité de dopants est limitée car au-delà d'une certaine concentration, des problèmes de ségrégation de phase apparaissent. D'autre part, la concentration de dopants doit être choisie avec attention afin que l'émission blanche soit stable pendant le fonctionnement du dispositif.

### **II.3.5 Les microcavités**

Une microcavité est une structure optique dont les dimensions sont de l'ordre de la longueur d'onde d'émission [79]. Une OLED peut être considérée comme une microcavité à une dimension formée par le matériau organique actif pris en sandwich entre la cathode réfléchissante et l'ITO transparent. A chaque interface, les indices de réfraction varient, entraînant des modes d'émission différents. La variation du spectre d'électroluminescence avec la variation de l'épaisseur de la structure est souvent expliquée en terme d'interférence [80] [81, 82]. Lorsque les épaisseurs sont optimisées, il est possible de contrôler ces effets de microcavité et d'augmenter l'efficacité des OLEDs [83].

Une diode électroluminescente blanche consiste à modifier le concept de cavités raisonnantes de Fabry-Perot [53]. La structure est alors formée de deux cavités de différentes épaisseurs (et donc émettant deux différentes longueurs d'onde) et l'émission combinée des deux cavités est blanche. Les résultats obtenus sont acceptables [84], mais une dépendance angulaire importante limite les applications car les coordonnées chromatiques varient.

***Chapitre 2 : Méthodologie et Techniques  
expérimentales***



## I. POURQUOI LES DERIVES DU SILOLE ?

Parmi les nombreuses familles de molécules à faible masse molaire synthétisées et étudiées pour l'électronique organique, celles comprenant un hétéroatome des groupes d'éléments 14 (silicium), 15 (phosphore) et 16 (soufre) du tableau de Mendeleïev s'avèrent particulièrement intéressantes. Cependant, les voies de synthèse explorées au début de l'activité autour des siloles s'avéraient très complexes et ont limité leur intérêt [85]. Mais en 1994, Tamao propose une nouvelle méthode générale de synthèse de siloles fonctionnalisés en position 2 et 5 avec la formation de liaisons  $C_{sp^2} - C_{sp^2}$  [86].

### I.1 STRUCTURE ELECTRONIQUE DES SILOLES

La propriété particulière de l'anneau silole est sa grande affinité électronique. Des études indépendantes ont montré que les dérivés 2,5 diphenylsilole sont facilement réduits par des métaux alcalins pour former les di-anions ou tetra-anions correspondants [87], [88, 89]. Des calculs théoriques ont été réalisés sur le noyau silole et sur le cyclopentadiène (avec un atome de carbone), et ont révélé une structure électronique proche pour le niveau HOMO. Les valeurs reportées sont obtenues par des calculs d'orbitales et ne sont pas significatifs. Cependant, la tendance reste juste. Concernant les niveaux LUMO [90], [91] une grande différence apparaît d'un cycle à l'autre. Celui-ci est particulièrement bas comme le montre la Figure 9 où sont représentés de gauche à droite les cycles cyclopentadiène, furane, thiophène et silole.

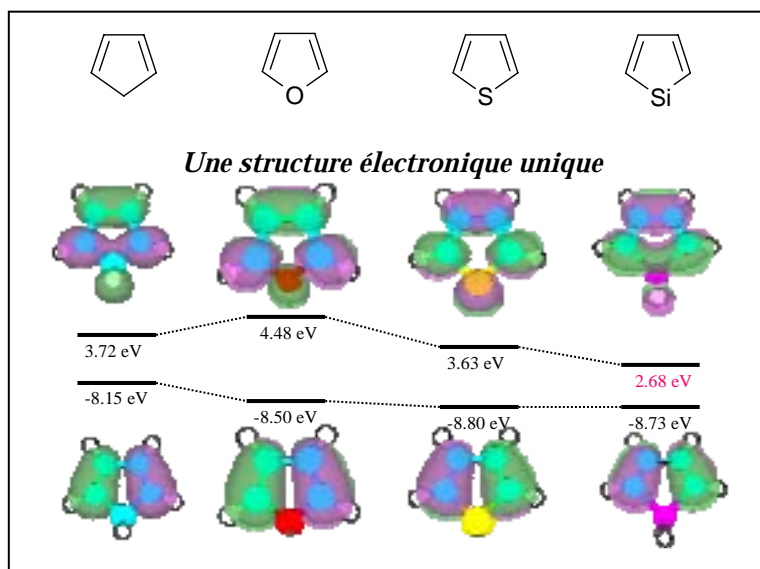


Figure 9: Représentation schématique de la structure électronique de cycles contenant un atome des groupes d'éléments 14, 15 et 16.

Cette propriété électronique unique du silole est attribuée à l'interaction orbitale dans l'anneau silole représentée sur la

Figure 10 : L'orbitale LUMO provient du mélange de l'orbitale  $\sigma^*$  des deux liaisons exocycliques  $\sigma$  Si-C et de l'orbitale  $\pi^*$  du fragment butadiène, c'est-à-dire de la conjugaison  $\sigma^* - \pi^*$ . Cette interaction est effective grâce à l'arrangement orthogonal rigide liant l'entité

butadiène plane et les deux liaisons Si-C et grâce aux orbitales  $\sigma^*$  et  $\pi^*$  d'énergies comparables. On parle d'**hyperconjugaison  $\sigma^* - \pi^*$** .

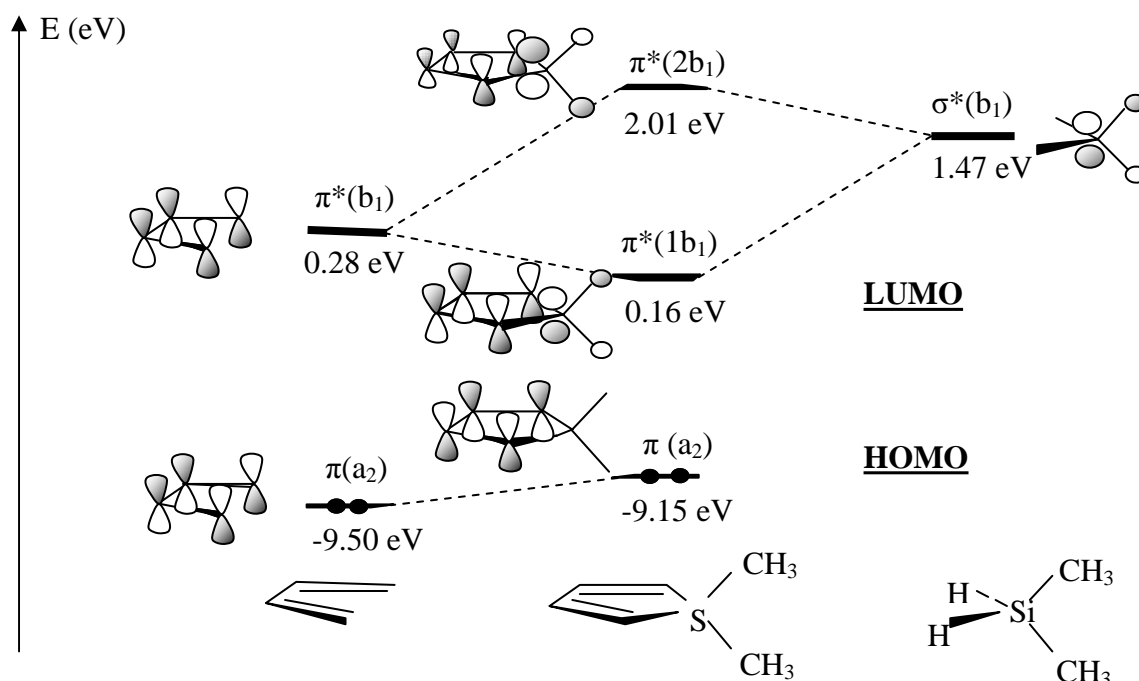


Figure 10 : Diagramme orbitalaire théorique pour 1,1-diméthylsilole [92].

Cette propriété électronique est particulièrement intéressante pour des dispositifs optoélectroniques puisque le niveau LUMO est bas et favorise l'injection des électrons. De plus, les siloles sont stables à l'air et ont une bonne tenue en température, ce qui les rend d'autant plus attractifs.

A partir du noyau silole, les niveaux HOMO et LUMO sont modifiables en changeant les substituants autour du cœur silole. Une étude réalisée par Yamaguchi *et al.* montre l'influence des substituants en positions 1,1 par des calculs *ab initio* [91]. Un décalage vers le rouge du maximum du spectre d'absorption UV est observé lorsque les substituants sont très électronégatifs (de 305 nm pour l'hydrogène jusqu'à 318 nm pour le fluor). En effet, la différence d'électronégativité entre le cœur silole et ses substituants va engendrer une polarisation de la liaison, et donc un moment dipolaire. Cette polarisation et ses conséquences (variation d'angles, de longueur de liaisons...) est appelé l'effet inductif. Lorsque ces groupements sont très électronégatifs, l'effet observé sera un effet inductif attracteur. Les groupements diaryl en positions 2,5 affecte également les propriétés photophysiques des molécules [93].

Récemment, X. Zhan, F. Amy *et al.* ont présenté une étude des niveaux HOMO et LUMO pour quatre 1,1-diarylé2,3,4,5-tetraphenylsiloles [94]. L'affinité électronique et le potentiel d'ionisation mesurés à l'état solide par les techniques d'IPES et d'UPS respectivement correspondent très bien aux calculs théoriques de DFT (*Density Functional Theory*). Les potentiels d'ionisation mesurés se situent entre -6.05 eV à -6.78 eV ce qui est inférieur aux valeurs des transporteurs de trous [95], tandis que les affinités électroniques sont situées entre -1,5 eV et -2,4 eV. D'autres molécules dérivées du silole ont montré des affinités électroniques

de -2,7 eV, plus proches de celle du transporteur d'électrons l'Alq<sub>3</sub>, habituellement utilisé dans les dispositifs [96, 97], [98].

## I.2 LES SILOLES DANS LES OLED

Depuis 1996, l'utilisation de molécules basées sur un centre silole dans des dispositifs OLED a donné un nouvel aspect à la chimie du silole. Les propriétés électroniques citées ci-dessus place le silole en candidat prometteur en tant que transporteur d'électrons et couche émissive dans des dispositifs [99-101]. Une quinzaine d'articles rapportent de la synthèse et de l'application de dérivés siloles dans des OLEDs. La figure 11 présente les molécules les plus couramment rencontrées dans la littérature. Les propriétés électroniques et optiques de ces molécules dépendent fortement des substituants fonctionnalisés autour du noyau silole [102].

Étant donné le manque de molécules ayant de bonnes propriétés de transport d'électrons, le « design » des siloles a été orienté dans ce sens depuis 2000. Pour cela, une méthode consiste à substituer des groupements accepteurs d'électrons à un système  $\pi$ -conjugué afin d'augmenter l'affinité électronique. Les dispositifs multicouches réalisés sur la base du dérivé silole en tant que transporteur d'électrons (molécule **D**) et de l'Alq<sub>3</sub> en émetteur offrent de meilleures performances qu'avec l'Alq<sub>3</sub> seul, ce qui prouve l'efficacité des dérivés du silole en tant que transporteur d'électrons. La mobilité des électrons a été mesurée par Murata *et al.* par la technique de temps de vol en 2001 [103]. Une mobilité  $\mu = 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ , 100 fois supérieure à celle de l'Alq<sub>3</sub>, a été mesurée sous atmosphère d'azote mais également à l'air, confirmant la résistance à l'air des siloles. Un autre axe d'études a consisté en l'introduction de groupements donneurs d'électrons en position 2 et 5 pour apporter la capacité de transporter des trous (molécule **A**)[104, 105].

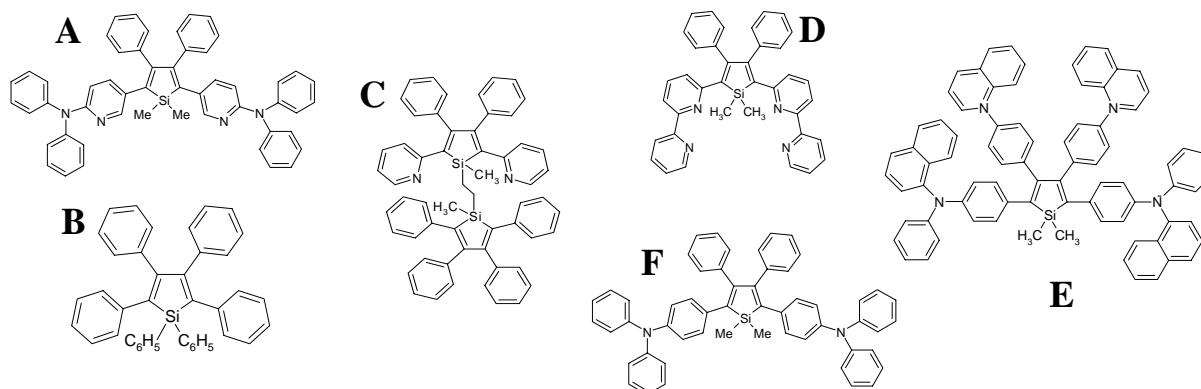


Figure 11: Exemples de dérivés siloles décrits dans la littérature

Les dérivés silole ont également fait leur preuve en couche émissive. Récemment, des rendements proches de la limite théorique ( $\eta \sim 4.8\%$ ) ont été obtenus avec des matériaux fluorescents dérivés du silole [106]. Enfin, des études rapportent la présence d'exciplexes aux interfaces avec le transporteur de trous (HTL) à l'origine d'une efficacité lumineuse élevée atteignant 3,4% en structure tricouche [98, 100, 107, 108]. Le Tableau 4 présente un échantillon de quelques dispositifs rapportés dans la littérature [109], et basés sur les molécules

de la figure 11.  $L$ ,  $R_e$  et  $\eta_{ext}$  représentent la luminance, le rendement lumineux et le rendement quantique externe des dispositifs respectivement.

Structure des OLED	V <sub>th</sub> (V)	EL max (nm)	L max (Cd/m <sup>2</sup> )	Re (Lm/W)	$\eta_{ext}$ (%)
ITO/ <b>A</b> /Mg:Ag	-	546	1220 A 15V	0.26 à 50 Cd/m <sup>2</sup>	-
ITO/TPD/ <b>B</b> /Alq <sub>3</sub> /Al	11	494	4538 A 18V	-	0.65
ITO/TPD/ <b>C</b> / <b>D</b> / Mg:Ag	4.1	495	6000 à 10V	8.5 à 100 Cd/m <sup>2</sup>	4.1
ITO/ <b>E</b> / LiF/ Al	10	560	350 à 30V	-	-
ITO/NPB/ <b>F</b> / Al/LiF	9	534	800 à 12,5 V	-	0.4

**Tableau 4: Exemples de performances obtenues dans la littérature pour des dispositifs basés sur les dérivés siloles représentés sur la figure 11**

Récemment, Mi et al. ont réalisé des cellules photovoltaïques [110] en fonctionnalisant un groupement carbazole donneur au groupement accepteur silole.



## II. STRATEGIE

Nous avons vu dans le premier chapitre que de nombreux efforts sont menés pour optimiser la structure du dispositif. Les structures de diode multicouches et dopées présentent de meilleures performances que les dispositifs monocouche [111]. Pourtant, certains problèmes, notamment liés à la durée de vie des composants, ont été mis en évidence par différentes équipes à cause du trop grand nombre d'interfaces organique/organique pour les structures multicouches ou à cause de phénomènes de ségrégation de phase dans le cas de structure dopées [112].

Dans le cas de structures non dopées et comprenant un matériau fluorescent, un des objectifs pour diminuer le nombre d'interfaces au minimum consiste à optimiser le matériau émissif. Dans le cas idéal, la molécule émissive aurait un fort pouvoir émetteur à l'état solide et la faculté de transporter les deux types de porteurs. Pour cela, plusieurs facteurs sont essentiels :

- Le rendement quantique de fluorescence à l'état solide
- Les propriétés filmogènes et la nature du film mince (amorphe, polycristallin...)
- La balance de charges au sein de la molécule
- La couleur d'émission.

Nous avons orienté nos études dans ce sens, en se basant sur les propriétés des dérivés siloles décrites dans le paragraphe précédent. Grâce à une ingénierie moléculaire, une nouvelle famille d'une vingtaine de molécules, basées sur le centre silole représenté sur la figure 12a, a ainsi été synthétisée grâce à la substitution du noyau silole à l'aide de différents groupements :

- positions 1,1 : **R3** = méthyl ( $\text{CH}_3$ ) ou hexyl ( $\text{C}_6\text{H}_{10}$ )
- positions 3,4 : (**R2** = H ou phényl  $\text{C}_6\text{H}_5$ )
- positions 2,5 : dipyridylamine (figure 12b) ou/et anthracène (figure 12c).

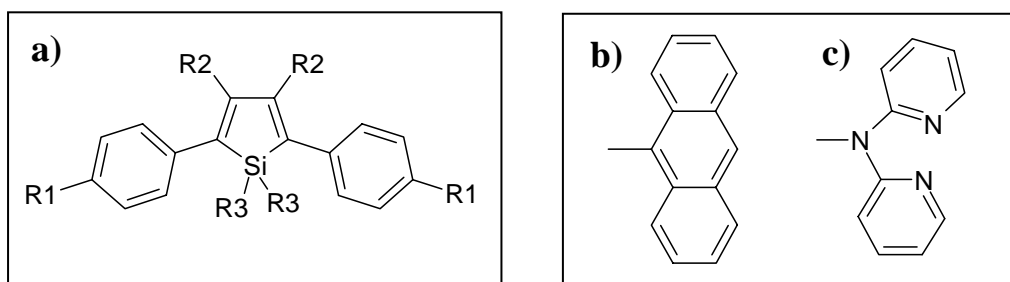


Figure 12 : Représentation du noyau silole à gauche. A droite, les groupements R1 sont représentés : a) anthracène, b) dipyridylamine.

Les positions 2 et 5 du noyau silole participant à la conjugaison  $\pi$ , et connaissant la faculté du noyau silole à transporter les électrons, la stratégie a consisté à y substituer un chromophore capable de transporter les trous. En reliant par une liaison covalente les deux chromophores (silole et R<sub>1</sub>), les problèmes de ségrégation de phase engendrés par les stratégies de dopage ou de mélange sont évités.

### ➤ Substitution par des groupements dipyridylamine

Le ligand libre 2,2'-dipyridylamine est un faible émetteur fluorescent bleu, chimiquement peu stable à l'air et à l'humidité [113]. Par contre, ses dérivés, lorsqu'ils sont déprotonés et liés à un ion métallique, comme l'aluminium [114], appartiennent à une classe de composés qui luminescent également dans le bleu ( $\lambda = 343$  nm) et sont stables à l'air et à l'humidité. De plus, ces complexes sont des transporteurs de trous. Les niveaux HOMO de différents complexes basés sur la 2,2'-dipyridylamine ont été mesurés et sont proches de 5 eV [115]. Ce chromophore montre alors des propriétés intéressantes pour le design de nouveaux complexes pour l'optoélectronique.

### ➤ Substitution par des groupements anthracène

Depuis la découverte de l'électroluminescence dans les cristaux d'anthracène [116], d'intenses recherches ont été développées car cette molécule présente des propriétés optoélectroniques intéressantes. C'est un émetteur bleu avec un premier pic de fluorescence à 380 nm, et des réponses vibroniques entre 400 et 500 nm caractéristiques des différents modes de phonons. Yokoï *et al.* ont montré que des cristaux d'anthracène étaient capables de transporter à la fois les électrons et les trous [117, 118]. Cependant, les dérivés anthracène désordonnés appliqués aux OLEDs sont très souvent décrits comme des transporteurs de trous.

### III. VOIES DE SYNTHÈSE

Toutes les molécules étudiées dans ce manuscrit ont été synthétisées par Laurent Aubouy et Philippe Gerbier au laboratoire CMOS de l'Université Montpellier II. Ces synthèses sont décrites de façon détaillée dans la thèse de Laurent Aubouy (Université Montpellier II, 9/12/2005) et nous ne ferons ici qu'une brève description.

#### III.1 LES DERIVES SILOLE

##### ➤ 3,4-diphényl-2,5-diarylsiloles

La voie de synthèse des dérivés du silole, représentée Figure 13, implique la suite réactionnelle décrite par Tamao en 1994. Elle repose dans une première étape sur la cyclisation réductrice moléculaire du bisphényléthynyldialkylsilane au moyen du naphthalène lithium en excès. Cette réduction conduit à la formation intermédiaire du 2,5-dilithiosilole qui est directement converti en dizincique par action du complexe  $ZnCl_2 \cdot TMEDA$ . Les groupements aryles sont ensuite introduits en positions-2,5 grâce à une réaction de couplage croisée de type Negishi catalysée par  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  [8-9]. Il est à noter que l'ensemble des opérations ci-dessus se font en « *one-pot* ». Les rendements en 3,4-diphényl-2,5-diarylsiloles sont généralement compris entre 45 et 90%.

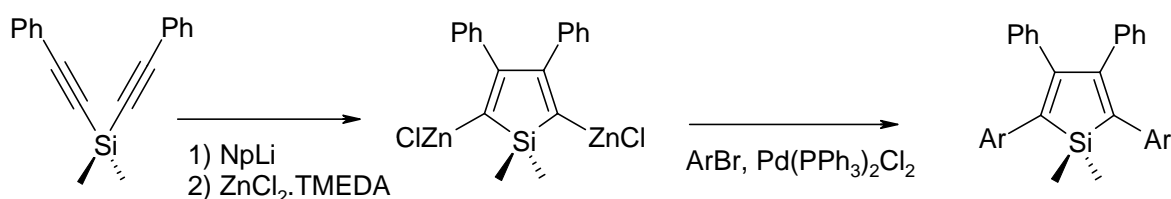


Figure 13 : Synthèse de Tamao pour obtenir les 3,4-diphényl-2,5-diarylsiloles.

##### ➤ 2,5-diarylsiloles

La synthèse des 2,5-diarylsiloles a été mise au point au CMOS (Figure 14). Elle part du 4-triméthylsilylstyrène qui est cyclisé par le lithium métal en présence de dichlorosilane. Le silacyclopentane intermédiaire est ensuite traité par du brome pour générer les fonctions bromo qui permettront la réalisation de couplages ultérieurs. Le dérivé dibromé est ensuite converti en silole par bromation des positions benzyliques suivie d'une réaction de déshydrobromation (rendement global : 15%). C'est à partir de ce silole que seront réalisés tous les 2,5-diarylsiloles décrits dans ce mémoire.

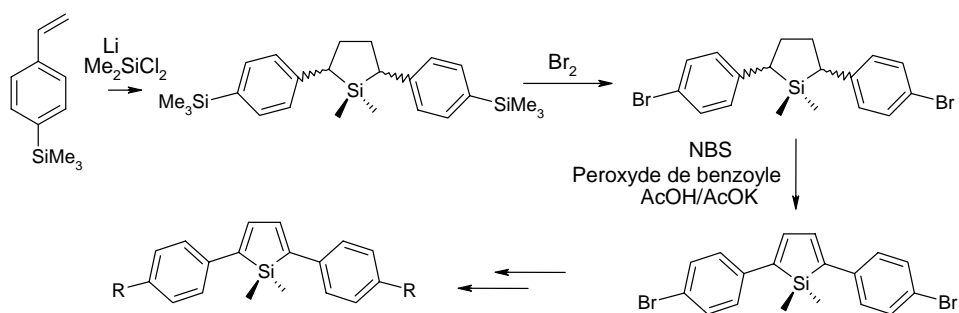


Figure 14: Synthèse des 2,5-diarylsiloles.

### III.2 TRANSBUTADIENES

La synthèse des transbutadiènes s'effectue avec des rendements quantitatifs par ouverture nucléophile du cycle silole par des ions fluorures (Figure 15) dans du THF humide.

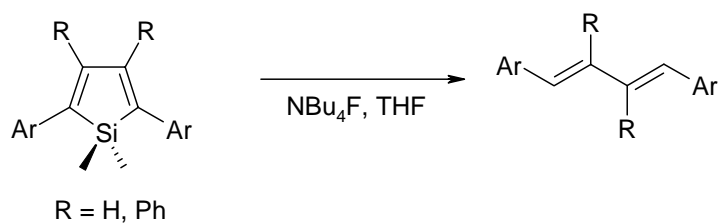


Figure 15 : Synthèse des transbutadiènes

## IV. METHODES EXPERIMENTALES GENERALES

---

Pour étudier ces deux familles de molécules organiques, nous avons utilisé les techniques expérimentales décrites dans ce paragraphe. Tout d'abord les caractérisations optiques, électrochimiques et filmogènes des matériaux en film mince sont développées. Ensuite, les étapes de fabrication des OLEDs sont décrites, avant de terminer par les techniques expérimentales utilisées pour étudier ces dispositifs électroluminescents.

### IV.1 CARACTERISATION DES MATERIAUX

#### IV.1.1 Spectroscopie d'absorption et de fluorescence sur film mince

Les spectres d'absorption sur film mince ont été réalisés avec un spectromètre UV-Visible *SAFAS Monaco 190 DES* en transmission. Le gap optique  $E_o$  extrait de ces spectres est mesuré au pied du spectre absorption.

Les spectres de fluorescence ont été réalisés à l'ICMCB sur Spectrofluorimètre *Edinburgh Instruments Ltd* équipé de doubles monochromateurs sur les bras d'excitation et d'émission, d'une lampe xenon 450W et d'un détecteur hamamatsu R955 refroidi par effet Pelletier. La résolution est de 0,9 nm par millimètre d'ouverture de fente. La longueur d'onde d'excitation est choisie au maximum du spectre d'absorption de la molécule considérée. Les lames sont positionnées à 45° par rapport au faisceau incident. Les rendements quantiques en film mince n'ont pas pu être mesurés. Afin de pouvoir comparer les intensités relatives de fluorescence des films des dérivés silole, les conditions expérimentales sont maintenues constantes : épaisseur et position de la lame de matériau organique, ouverture des fentes et densité d'absorption à la longueur d'onde d'excitation.

Pour les deux analyses, les lames de verre sont préalablement nettoyées à l'acétone et à l'eau. Les lames sont alors placées près des substrats destinés aux OLEDs dans le bâti d'évaporation afin d'y déposer la matériau à caractériser.

Les mesures d'absorption et de fluorescence en solution ont été réalisées par Laurent Aubouy dans du dichlorométhane. Les spectres ne sont pas représentés ici mais sont disponibles dans sa thèse [119]

#### IV.1.2 Voltampérométrie cyclique

On observe par cette technique les potentiels électrochimiques nécessaires à la réduction (injection d'électrons) et à l'oxydation (injection de trous) d'un matériau semi-conducteur organique. Le principe général de la voltampérométrie est donc l'obtention d'une réponse (le courant) du système étudié, suite à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée.

Trois électrodes sont plongées dans un électrolyte formé de tétrabutylamonium hexafluorophosphate TBAPF<sub>6</sub> à 0,1 mol/L dans l'acétonitrile CH<sub>3</sub>CN : une contre - électrode de platine, une électrode d'argent de référence et l'électrode de travail en carbone vitreux sur

laquelle est déposé le matériau organique à étudier. L'électrode de référence est calibrée par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS) avec une solution de ferrocène. On en déduit le potentiel de l'électrode d'argent  $E^{\circ}_{(Ag/Ag^+)/ECS} = -0,07$  V. En considérant le niveau d'énergie de l'ECS à -4,4 eV par rapport au niveau du vide [120] et les potentiels d'apparition des réactions d'oxydation ( $\Phi_n$ ) et de réduction ( $\Phi_p$ ) sur le voltamogramme, les niveaux HOMO et LUMO sont accessibles par les équations suivantes :

$$E_{LUMO} = -(\Phi_n + 4,4 + E^{\circ}_{(Ag/Ag^+)/ECS})$$

$$E_{HOMO} = -(\Phi_p + 4,4 + E^{\circ}_{(Ag/Ag^+)/ECS})$$

Les valeurs obtenues apportent une indication sur les niveaux HOMO et LUMO mais sont à prendre avec précaution lorsqu'on les reporte dans le diagramme énergétique correspondant à l'OLED. En effet, des différences allant jusqu'à 1 eV ont été observées en comparant avec les niveaux mesurés à l'état solide par UPS [121, 122].

De plus, les mesures ont été réalisées en solution, n'ayant pu trouver de solvant adéquat dans lequel les films minces n'étaient pas solubles.

#### IV.1.3 UPES/IPES

Les mesures d'UPES (Ultra-violet Photoemission Spectroscopy) et d'IPES (Inverse Photoemission Spectroscopy) ont été réalisées par Fabrice Amy et Antoine Kahn à l'université de Princeton avec un *Triple UHV System in J311*.

Pour déterminer l'affinité électronique AE et l'énergie d'ionisation IE du matériau à l'état solide et ainsi modéliser le diagramme énergétique du dispositif, les techniques d'UPS et d'IPES sont les plus rigoureuses. Elles permettent de mesurer ces énergies aux interfaces métal/organique et organique/organique, qui jouent un rôle essentiel dans la compréhension des mécanismes d'injection et de transport dans les OLEDs. Par UPS et IPES, il est possible de mesurer l'énergie du niveau de transport des trous (HOMO) et des électrons (LUMO) respectivement. La figure 16 résume les données expérimentales obtenues par ces deux techniques.

Dans nos études, un matériau (la molécule **B**) a été caractérisé par IPES et UPS. Ainsi, sauf pour cette molécule, les termes IE et EA utilisés au cours du manuscrit sont relatifs aux niveaux HOMO et LUMO mesurés par voltampérométrie cyclique

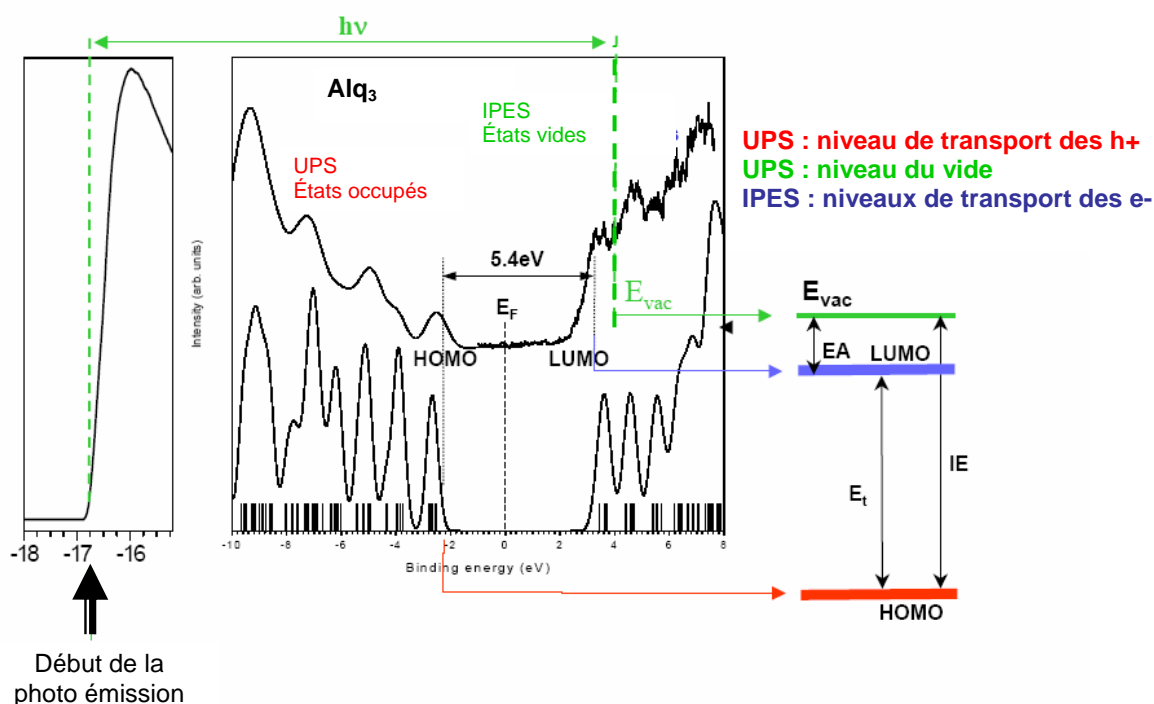


Figure 16 : Schéma récapitulatif des données obtenues par les techniques d'UPS et d'IPES.

#### IV.1.4 Etude des propriétés filmogènes

##### IV.1.4.1 Profilométrie

Les mesures d'épaisseur sont réalisées avec un profilomètre *Tencor Alpha-Step IQ*. Cela permet de caractériser les hauteurs de marche ainsi que le profil de rugosité. La force de la pointe balayant la surface peut être ajustée, ce qui permet de l'utiliser sur des matériaux mous comme les polymères ou les petites molécules. La force du stylet est 2,38 mg et la vitesse de balayage de 50  $\mu\text{m}/\text{sec}$ .

##### IV.1.4.2 DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Le comportement à l'état solide de molécules organiques peut être étudié à travers leurs transitions thermiques en utilisant les mesures de DSC [123]. Il s'agit pour cela de placer l'échantillon dans une cellule que l'on soumet à plusieurs cycles de chauffage et de refroidissement, et d'observer le comportement de la molécule par rapport à une cellule contenant un matériau référence. La différence de température entre les deux cellules est convertie en flux de chaleur.

Ainsi, la température de transition vitreuse  $T_g$ , peut être déterminée. En dessous de cette température, le matériau organique a des caractéristiques proches du verre, *i.e.* fragile, dur et amorphe.

Lorsque les molécules ont tendance à s'organiser, le phénomène de cristallisation est également observable par cette technique. En effet, en chauffant au-delà de la  $T_g$ , les molécules vont s'agiter, et dans le cas de matériaux présentant un certain ordre, elles vont avoir assez d'énergie

thermique pour s'ordonner. Sur les mesures de DSC, cela se caractérise par le début de cristallisation, la température  $T_c$ . Au-delà de  $T_c$ , cet ordre va se rompre. Ce phénomène correspond à la température de fusion  $T_f$ . La présence de  $T_f$  sur un spectre laisse présager une tendance à cristalliser pour la molécule organique considérée. La Figure 17 résumée, de façon idéale, les différents phénomènes observables selon la nature de la molécule.

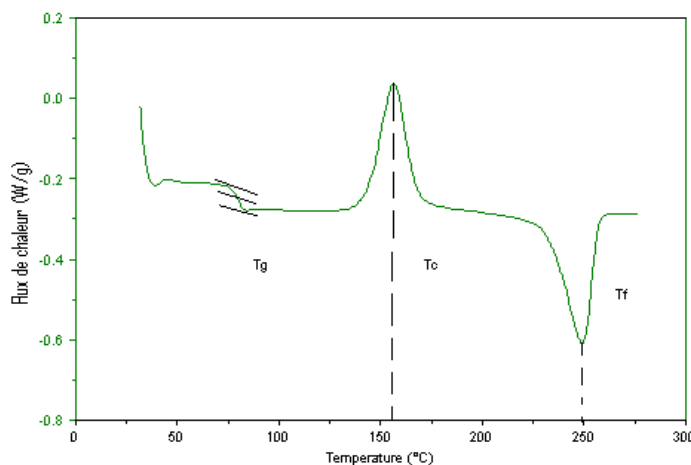


Figure 17 : Exemple de caractéristiques obtenues par la mesure DSC

Les mesures de DSC ont été réalisées par Laurent Aubouy et Philippe Gerbier à l'université Montpellier II.

#### IV.1.4.3 *Microscope en lumière polarisée*

Pour étudier la morphologie de films minces organiques, la microscopie en lumière polarisée apporte certains indices. Il s'agit d'utiliser un microscope optique qui comporte deux filtres polarisants dont les deux directions de polarisation sont croisées à angle droit. Cette configuration permet l'examen d'éléments capables d'influencer le plan de la lumière, comme des zones cristallisées, les rendant visibles dans un fond noir, contrairement au microscope en lumière incidente normale.

Ces mesures ont été réalisées par Laurent Aubouy et Philippe Gerbier à l'université Montpellier II.

#### IV.1.4.4 *MEB (Microscopie électronique à balayage)*

Pour compléter les études de surface et déceler la présence de zones de cristallisation, nous avons réalisé des études par microscopie électronique à balayage. Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Dans le volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires (absorption, diffusion élastique et inélastique, réémission d'électrons, cathodoluminescence RX). Pour des images de surface, les électrons primaires rétrodiffusés et les électrons secondaires sont détectés.

L'échantillon est bombardé par un flux d'électrons. Si celui-ci n'est pas suffisamment conducteur, ce qui est notre cas, des phénomènes d'accumulation de charges apparaissent et



l'image est de mauvaise qualité. Dans ce cas, la surface de l'échantillon doit auparavant être métallisée avec une fine couche de carbone déposée par pulvérisation cathodique.

## IV.2 FABRICATION ET CARACTERISATION DES OLEDs

### IV.2.1 Préparation des OLEDs

#### IV.2.1.1 Préparation des substrats

Des lames de verre de 15X15 mm<sup>2</sup>, préalablement recouvertes d'ITO sont achetées chez Merk Display. L'ITO est un oxyde d'indium et d'étain conducteur (Résistance  $\rho \approx 17 \Omega/\square$ ) et sera utilisé comme anode dans tous les dispositifs étudiés par la suite.

Un tiers de la lame est gravée pour enlever l'ITO sous la zone de prise de contact de la cathode. La lame est pour cela trempée dans de l'eau régale (mélange d'acide nitrique HNO<sub>3</sub>, d'acide chlorhydrique HCl et d'eau H<sub>2</sub>O en proportion 1/4/5 respectivement) pendant 1 minute à 50°C. Sur la figure 19C représentant un échantillon fini, la limite de gravure est visible.

Ces substrats sont ensuite nettoyés sous ultrasons successivement dans un bain de trichloréthylène, d'éthanol et d'eau ultra pure. Ils sont ensuite séchés et soumis à un plasma UV-ozone pendant 15 minutes, pour rendre la surface hydrophile et favoriser le mouillage de l'étape suivante.

#### IV.2.1.2 HIL : dépôt par spin coating

Le dépôt de l'injecteur de trous, le PEDOT-PSS (*Baytron* chez *H.C. Starck Bayer*), se fait à la tournette (spin-coating) à 5000 rpm et pendant 60 secondes. Les substrats sont ensuite étuvés pendant 1 heure à 80°C sous vide primaire afin d'éliminer toute trace d'eau. Dans ces conditions, l'épaisseur obtenue est d'environ 40 nm.

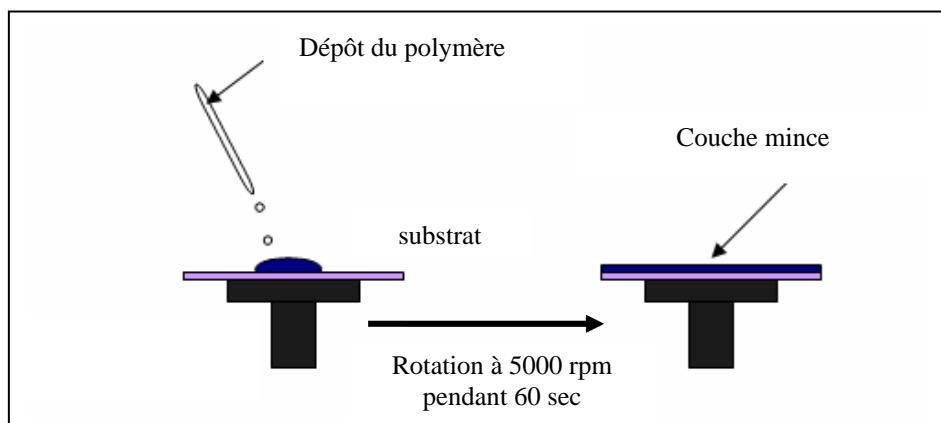
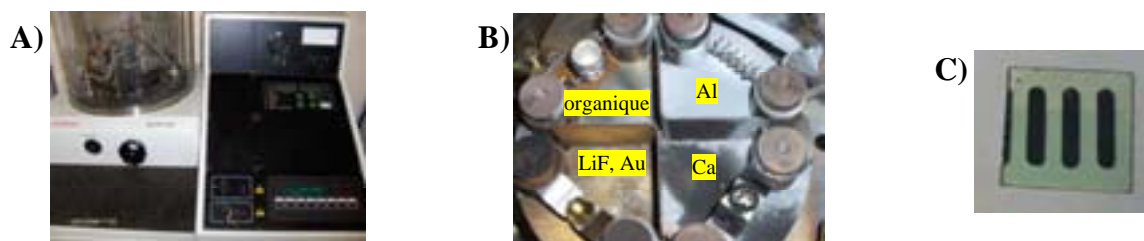


Figure 18: Schéma de la technique de dépôt par spin-coating

### IV.2.1.3 Dépôt par évaporation sous vide

Les molécules organiques à déposer selon le type de dispositif à étudier (monocouche ou multicouche) sont ensuite déposées par évaporation sous vide (*Auto 306* de *Boc Edwards*, figure 19A par effet Joule. Lors du dépôt, la pression dans la chambre d'évaporation peut varier de  $10^{-7}$  mbar à  $10^{-5}$  mbar maximum. L'épaisseur ainsi que la vitesse de dépôt sont contrôlées par l'intermédiaire d'une balance à quartz piézoélectrique située près des échantillons dans le bâti.



**Figure 19: A) Bâti d'évaporation sous vide. B) Photos des différents creusets utilisés pour évaporer les métaux et les molécules organiques. C) Echantillon terminé. La zone d'ITO qui a été gravée est visible sur la partie supérieure.**

Les métaux utilisés en tant que cathode sont également déposés par évaporation sous vide dans des creusets adaptés au métal, et à travers un masque qui détermine la forme de l'OLED. Dans notre cas, la surface active est d'environ  $10 \text{ mm}^2$ . La figure 19B montre les différents types de creusets adaptés à chaque matériau (organique ou métal).

## IV.2.2 Caractérisations électriques

### IV.2.2.1 Mesure de capacité en fonction de la tension

Les mesures de capacité des dispositifs ont été réalisées à température ambiante au moyen d'un analyseur d'impédance SOLARTRON 1250. Les mesures  $C$ - $V$  ont été enregistrées sur des structures de diodes monocouches ITO / PEDOT / silole / métal, et pour des fréquences variant de 15 Hz à  $10^5$  Hz. La dépendance en fréquence de la capacité  $C$  a également été étudiée pour des tensions continues comprises entre -3V et +2V. Le signal d'entrée alternatif a une amplitude de 100 mV crête à crête pour toutes les mesures réalisées.

Les études capacitives sur des OLEDs peuvent donner des indications sur la structure interne du dispositif. Dans la gamme de tension appliquée aux bornes de la diode (de -3V à +2V), il n'y a pas de zone de déplétion. Les charges ne sont pas mobiles et ne peuvent pas écranter le champ électrique extérieur. On peut alors mesurer la capacité géométrique  $C_0$  de la structure, due aux propriétés diélectriques de la molécule organique qui se comporte comme un isolant, et

définie par :

$$C_0 = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

Où  $\epsilon$ ,  $\epsilon_0$ ,  $A$  et  $d$  sont respectivement la permittivité diélectrique relative du matériau organique, la permittivité du vide, l'aire du dispositif et l'épaisseur de matériau organique [124].

### IV.2.2.2 Courbes intensité-luminance-tension I-V-L

Après le dépôt de la cathode, les échantillons sont stockés et testés dans la boîte à gants. Les mesures intensité - tension et luminance - tension (*I-V-L*) sont réalisées au moyen d'un micromanipulateur muni de deux pointes (*Karl Suss*). Un générateur *Keithley sourcemeter* 2400 (ou 4200) applique une tension aux bornes de la diode et mesure le courant produit. La photodiode qui mesure la luminance est munie d'un amplificateur et est placée sous la diode. L'intensité de lumière reçue est exprimée en volts. La conversion en  $\text{Cd/m}^2$  est obtenue par l'intermédiaire d'un luminancemètre *Konika Minolta LS 100*. Les calculs de rendements sont exposés dans le paragraphe concernant les caractérisations photométriques.

### IV.2.2.3 Mesures I-V-L en température

Les mesures en fonction de la température *I-V-L-T* sont réalisées dans un cryostat sous vide primaire refroidi à l'azote liquide (figure 20). La gamme de température explorée est comprise entre 80 K et 350 K. La diode est collée à la laque d'argent sur une face du doigt froid du cryostat. Sur l'autre face, la température est contrôlée par une sonde platine.

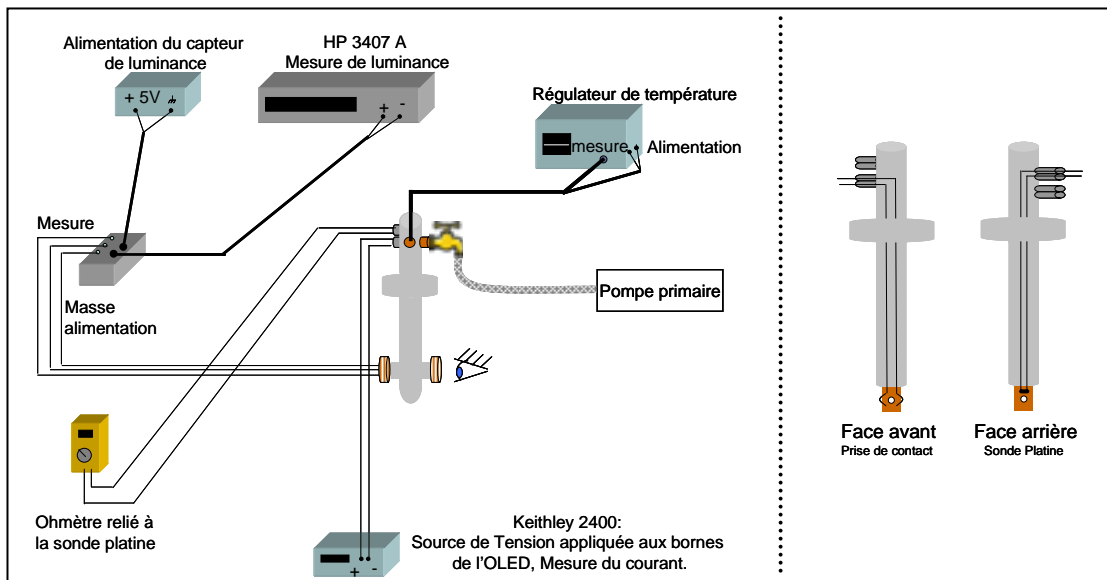


Figure 20 : Dispositif pour les mesures IVL en température à gauche. Schéma du cryostat à droite.

## IV.2.3 Caractérisations photométriques

Ce paragraphe expose les méthodes utilisées pour juger de façon pertinente des rendements et de la couleur d'émission des OLEDs. Les différentes grandeurs utilisées sont largement détaillées dans la littérature [23].

### IV.2.3.1 Les rendements

Pour juger de l'efficacité lumineuse d'une diode électroluminescente, il faut pouvoir définir le rapport entre le nombre de photons émis sur le nombre de charges injectées. En général, trois

rendements sont utilisés pour définir la diode : le rendement quantique externe  $\eta_{ext}$ , l'efficacité lumineuse  $L_e$  en Cd/A et le rendement lumineux  $R_e$  en Lm/W.

Etant donné les aberrations observées d'un laboratoire à l'autre, Forrest *et al.* ont proposé un calcul-type pour obtenir la luminance en Cd/m<sup>2</sup> ainsi que les rendements qui en découlent [125]. La configuration de notre système de mesure ne permet pas d'appliquer directement leur technique car la surface de la diode doit être ponctuelle par rapport à la surface du détecteur. C'est pourquoi nous avons systématiquement mesuré les luminances ( $L$ ) en avec le luminancemètre et calculé ensuite les rendements  $Le$  et  $Re$  de la façon décrite ci-dessous.

➤ Rendement quantique externe  $\eta_{ext}$ :  $\eta_{ext} = \eta_r \cdot \gamma \cdot \eta_s \cdot \Phi_{pl}$  unité : %

Il correspond au rapport du nombre de photons sortant du dispositif sur le nombre de charges injectées.

$\eta_r$  est la probabilité que les charges se recombinent en émettant un photon, et est généralement égale à 1.

$\eta_s$  est la fraction de photons quittant le dispositif. Malgré les progrès réalisés, environ 80% de la lumière produite peut être perdue par des absorptions internes ou par des guides d'onde dus aux indices de réflexion  $n_i$  des différentes couches.  $\eta_s \sim 1/n_i^2$ ,  $n_i$  étant l'indice optique.

$\Phi_{pl}$  est le rendement quantique d'émission. Il doit être considéré à l'état solide car il peut être très différent en solution et n'est donc plus pertinent.

$\gamma$  est la probabilité de recombinaisons radiatives de l'état singulet, seul état qui entre en jeu dans les matériaux fluorescents.  $\gamma \sim 25\%$

Dans les résultats présentés dans ce manuscrit, ce rendement quantique externe n'est pas calculé car nous n'avons pas la possibilité de mesurer le rendement de fluorescence à l'état solide. Par contre, l'efficacité lumineuse et le rendement lumineux, quasi systématiquement donnés dans la littérature, ont été calculés.

➤ Efficacité lumineuse  $L_e$ :  $L_e = \frac{L \text{ (Cd/m}^2\text{)}}{10 \times J \text{ (mA/cm}^2\text{)}}$  unité : Cd/A

Cette efficacité est le ratio entre l'intensité lumineuse émise sur le nombre de charges injectées. Il est directement calculable à partir des courbes intensité – tension ( $J$ - $V$ ) et luminance – tension ( $L$ - $V$ ) lorsque la luminance est en Cd/m<sup>2</sup>.

➤ Rendement lumineux  $R_e$ :  $R_e = \frac{L_e \times \pi}{V}$  unité : Lm/W

Ce rendement est le ratio entre le flux lumineux sortant et la puissance électrique appliquée au dispositif.

#### IV.2.3.2 Détermination de la couleur

La couleur est une notion subjective car elle dépend des capacités du système visuel de chacun. Pour spécifier de façon universelle la couleur d'un objet ou d'une source lumineuse, un diagramme de chromaticité a été mis en place par la Commission Internationale de l'Eclairage en 1931. Ce diagramme en 2D, représenté figure 21a est basé sur la proportion des trois couleurs primaires Rouge, Vert et Bleu entrant dans la composition de la couleur perçue, mais ne donne aucune information sur l'intensité lumineuse. Les composantes X et Y sont une

composition des trois couleurs primaires R G B [99]. Plus on se rapproche des bords, plus les couleurs sont pures.

Par convention, dans ce système de références colorimétriques, le blanc a pour coordonnées  $X=1/3$  ;  $Y=1/3$ . Mais le blanc est la teinte neutre qui n'évoque aucune sensation colorée. Il convient donc de préciser de quel blanc il s'agit, par la température du radiateur de Planck ou la courbe de rayonnement du corps noir représentée figure 21b.

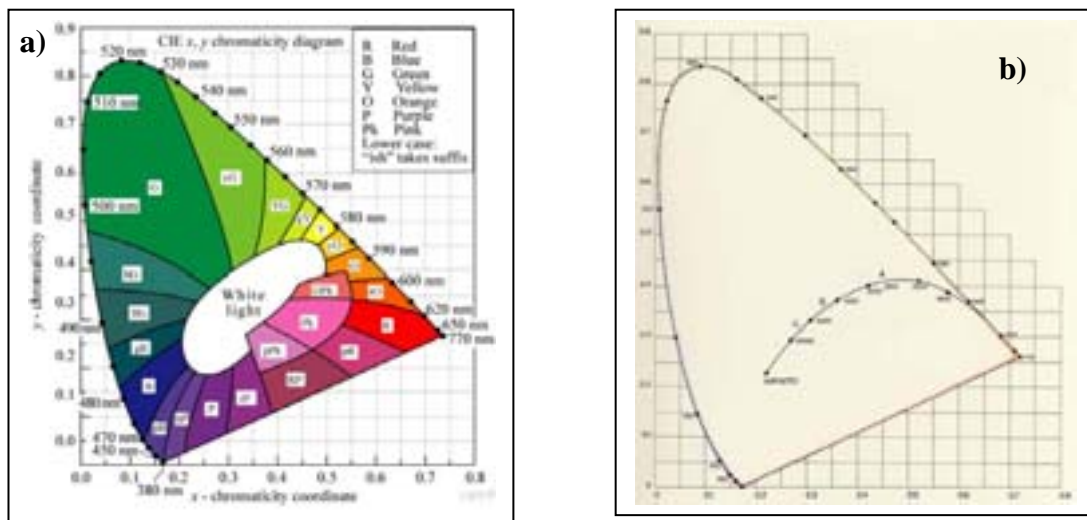


Figure 21 : a) Diagramme de chromaticité de 1931 de la CIE. b) Même diagramme complété par le rayonnement du corps noir.

## V. OBJECTIFS

---

Le **chapitre 3** est relatif aux deux dérivés siloles qui sont les références de nos études, les molécules **A** et **B** (voir page 44).

- ✦ La première étape consiste à étudier le comportement de ces molécules en solution et en film mince pour déterminer les propriétés optiques, électroniques et structurales. Ensuite, des diodes monocouches ont été réalisées pour mettre en évidence leur comportement émissif.

- ✦ Le mode de transport des charges a ensuite été déterminé et relié à la présence des groupements dypiridylamine ou anthracène, grâce à des études à température ambiante et entre 90K et 300 K pour différentes structures de dispositif : tout-trous et bipolaires.

Le **chapitre 4** présente les résultats d'études réalisées dans le but d'augmenter les performances des diodes monocouches. Pour améliorer les rendements sans changer la structure du dispositif, la solution consiste à modifier chimiquement la molécule émissive. Onze molécules ont alors été synthétisées (voir page 48).

- ✦ Dans un premier temps, ces nouvelles molécules émissives nous ont permis d'optimiser la balance de charges au sein de la couche émissive. Puisque les dérivés du silole sont de bons transporteurs d'électrons, nous avons tenté de leur ajouter la faculté de transporter les trous.

- ✦ D'autres molécules ont également été synthétisées afin d'optimiser les propriétés filmogènes et l'arrangement moléculaire à l'état solide, et par conséquent le transport de charges au sein de la couche émissive.

- ✦ Enfin, le dernier paragraphe présente les performances de dispositifs bicouches, basés sur quatre dérivés silole pour lesquels les performances en diode monocouches apparaissent prometteuses. Pour augmenter les performances, nous avons inséré un transporteur de trous, en accord avec les propriétés de transporteurs d'électrons des siloles.

Le **chapitre 5** est consacré aux dérivés du butadiène. Six molécules ont ainsi été synthétisées à partir des dérivés silole des chapitres 3 et 4 (voir page 49).

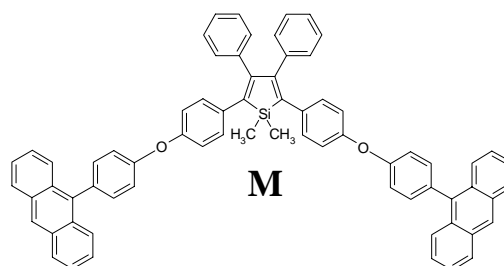
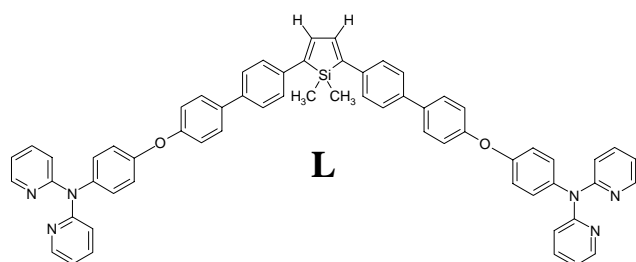
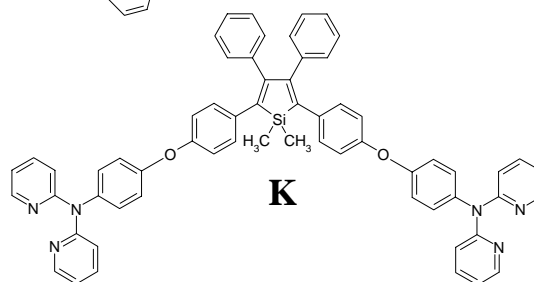
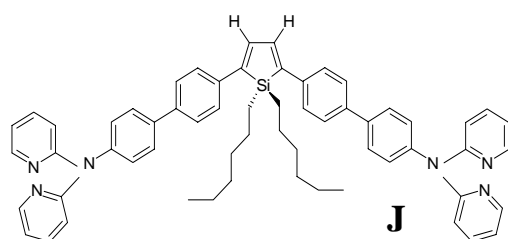
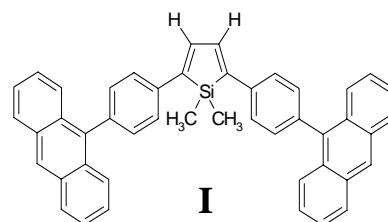
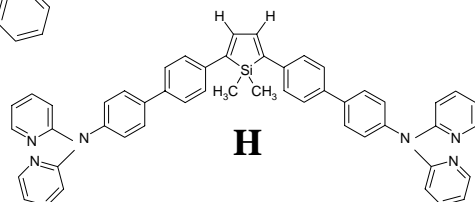
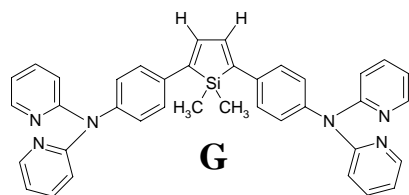
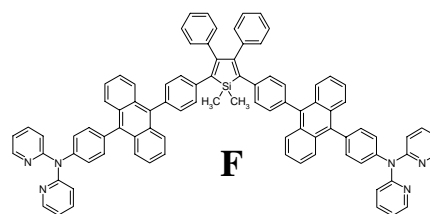
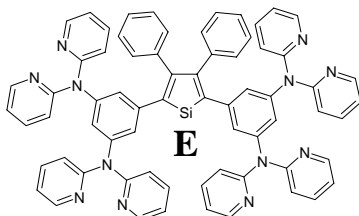
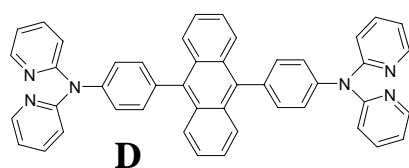
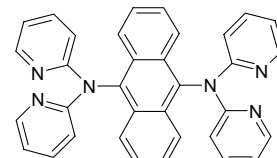
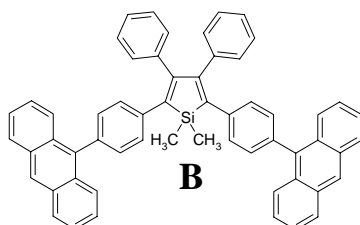
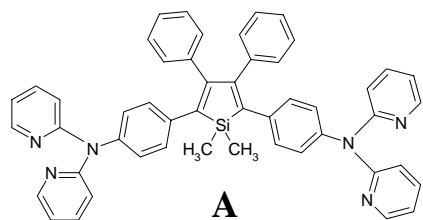
- ✦ Cette famille étant peu décrite dans la littérature, une première partie de généralités est décrite.

- ✦ De la même façon que pour le chapitre 3, nous avons étudié les propriétés optiques, électroniques et structurales des deux dérivés butadiène de référence, par des études en solution et en film mince. Ces deux molécules ont également été utilisées en tant que couche émissive dans des diodes monocouches. Cette première partie nous a permis d'appréhender le rôle du silicium dans le noyau central de ces molécules.

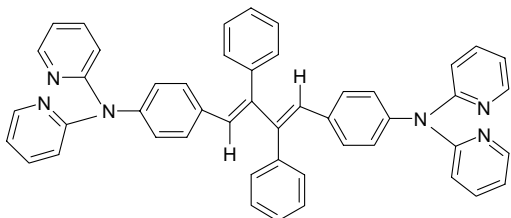
- ✦ Nous avons ensuite ajouté un pont diphényléther dans la structure pour améliorer les propriétés filmogènes, de la même façon que pour les siloles. Les études en diode monocouche ont ensuite été réalisées et nous ont conduit à des résultats surprenants : l'obtention d'émission blanche à partir de diodes monocouches non dopées. L'arrangement supramoléculaire à l'état solide a été étudié pour expliquer ces phénomènes. La formation d'émissions excimériques et exciplexiques a été mise en évidence.

Enfin, de la même façon que pour les dérivés silole, nous avons cherché à améliorer le comportement des OLEDs blanches monocouches en modifiant la molécule émissive en tenant compte des résultats obtenus auparavant

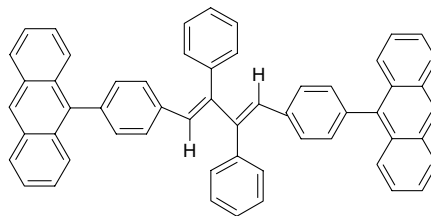
## Formules chimiques des dérivés silole (molécules A → M)



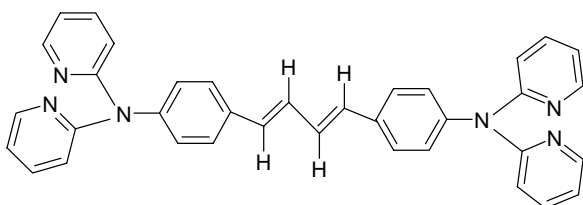
## Formules chimiques des dérivés butadiène (molécules N→S)



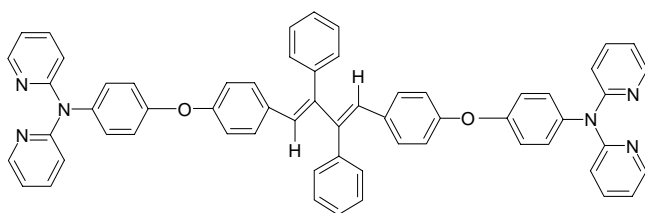
Molécule N



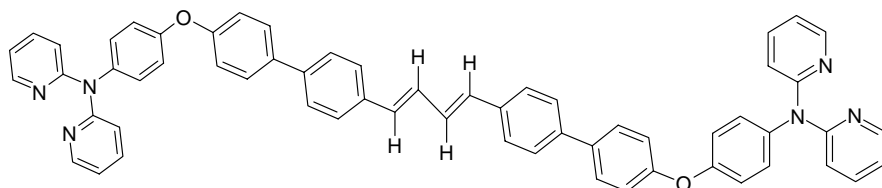
Molécule O



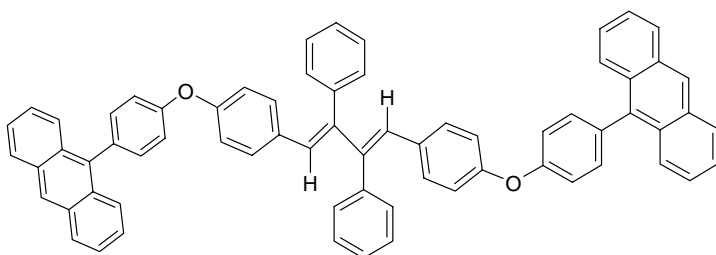
Molécule P



Molécule Q



Molécule R



Molécule S

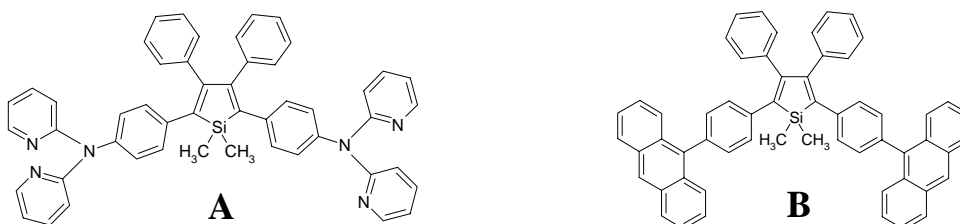


## ***Chapitre 3: Les dérivés du siloles***



## I. PROPRIETES OPTIQUES, ELECTRIQUES ET STRUCTURALES DES DERIVES DU SILOLE

Pour étudier et améliorer les propriétés moléculaires des matériaux émissifs, nous nous sommes basés sur les molécules présentées dans ce chapitre 3. Elles sont constituées du noyau silole, transporteur d'électrons, sur lequel a été fonctionnalisé deux groupements identiques connus pour transporter les trous : l'entité dipyridylamine forme la molécule **A** (1,1-diméthyl-2,5-bis(*p*-2,2'-dipyridylaminophenyl)-3,4-diphénylsilole) et l'anthracène la molécule **B** (1,1-diméthyl-2,5-bis(*p*-2,2'-anthracenophenyl)-3,4-diphénylsilole).



Après l'étude des propriétés optiques de ces deux molécules en solution et en film mince, nous présentons leurs propriétés structurales à l'état solide. Ensuite les performances et le comportement en diodes monocouches basées sur ces deux molécules sont évalués. Enfin, deux processus de transport et d'injection, différents selon le chromophore fonctionnalisé autour du silole, sont mis en évidence.

### I.1 PROPRIETES OPTIQUES

Les propriétés optiques de ces deux molécules ont été étudiées en solution ainsi qu'en film mince évaporé. La Figure 22 présente les spectres d'absorption et de fluorescence des deux molécules à l'état solide.

#### ➤ Molécule A

Les spectres de la molécule **A** montrent une seule bande d'absorption centrée à 3,1 eV ( $\lambda=401$  nm), caractéristique de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  de l'anneau silole, et une seule bande en émission, centrée à 2,29 eV ( $\lambda=542$  nm) qui correspond à la désexcitation radiative  $\pi^* \rightarrow \pi$  du silole. Les groupements dipyridylamine n'émettent pas car leur spectre d'émission ( $\lambda_{max} = 385$  nm) recouvre de façon significative le spectre d'absorption du silole. Ainsi, un transfert a lieu de la dipyridylamine vers le centre de la molécule. En solution (spectres non représentés ici [119], le spectre d'émission est similaire, et très faiblement décalé vers le bleu ( $E_{max} = 2,32$  eV,  $\lambda=535$  nm).

En comparaison avec le tétraphénylsilole [126] (absorption :  $E_{max} = 3,46$  eV,  $\lambda_{max} = 359$  nm, émission :  $E_{max} = 2,66$  eV,  $\lambda_{max} = 467$  nm,  $\Phi_{PL} = 0,0014$ ), un red-shift apparaît pour **A** en absorption et en émission, ce qui traduit une perturbation des niveaux HOMO et LUMO du silole par la présence des antennes. De plus, le rendement quantique en solution mesuré pour **A**,  $\Phi_{PL} = 0,04$ , est dix fois plus grand que celui du tétraphénylsilole. Ces observations confirment la présence d'un **transfert de la dipyridylamine vers le noyau silole** [127].

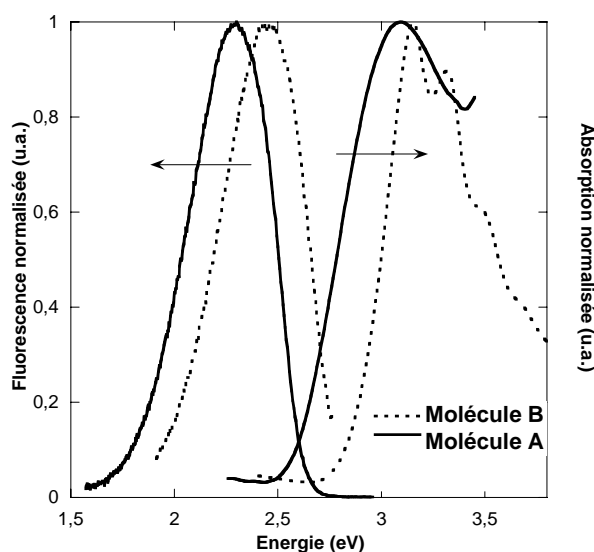


Figure 22 : Spectres d'absorption et de fluorescences des molécules A et B en film mince.

### ➤ Molécule B

Les spectres d'absorption et d'émission de la molécule **B** en solution (spectres non représentés) présentent deux contributions. En émission, celle correspondant à la désexcitation de l'anthracène est plus intense et centrée à 428 nm (2,9 eV). Celle du silole est centrée à 490 nm (2,53 eV). En film mince (Figure 22), on n'observe plus qu'une seule contribution en fluorescence, centrée à 2,45 eV (507 nm) et correspondant à la désexcitation du silole.

Le rendement quantique  $\Phi_{PL}(\mathbf{B}) = 0,015$ , supérieur à celui du tétraphénylsilole, est cependant inférieur à celui de la molécule **A**. En outre, l'émission de **B** est décalée vers le bleu par rapport à **A**. En effet, les angles de torsion entre le noyau silole et les anthracènes périphériques sont importants et limitent la conjugaison au sein de la molécule. La bande d'absorption  $\pi-\pi^*$  du silole recouvre peu celle de l'émission de l'anthracène, contrairement à celle de la dipyridylamine, limitant le transfert des antennes vers le centre du dérivé silole.

## I.2 DIAGRAMME ENERGETIQUE DE A ET B

Pour étudier le comportement des composants électroniques, il est nécessaire de pouvoir estimer les barrières à l'injection des trous et des électrons. L'UPS et l'IPES sont les méthodes expérimentales les plus rigoureuses pour déterminer l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique respectivement. Antoine Kahn et Fabrice Amy de l'Université de Princeton ont pu réaliser ces mesures sur la molécule **B**. La molécule **A** n'a pas donné de résultats par cette technique à cause d'un dégazage trop important. Nous avons donc complété les données par les mesures optiques et électrochimiques.

### I.2.1 Mesures par UPS et IPES

La Figure 23 présente les spectres d'UPS et d'IPES de la molécule **B** sur substrat d'or. Les énergies négatives correspondent au spectres UPS (He I et He II) et donc aux états pleins alors que les énergies positives correspondent au spectre IPES (états vides).

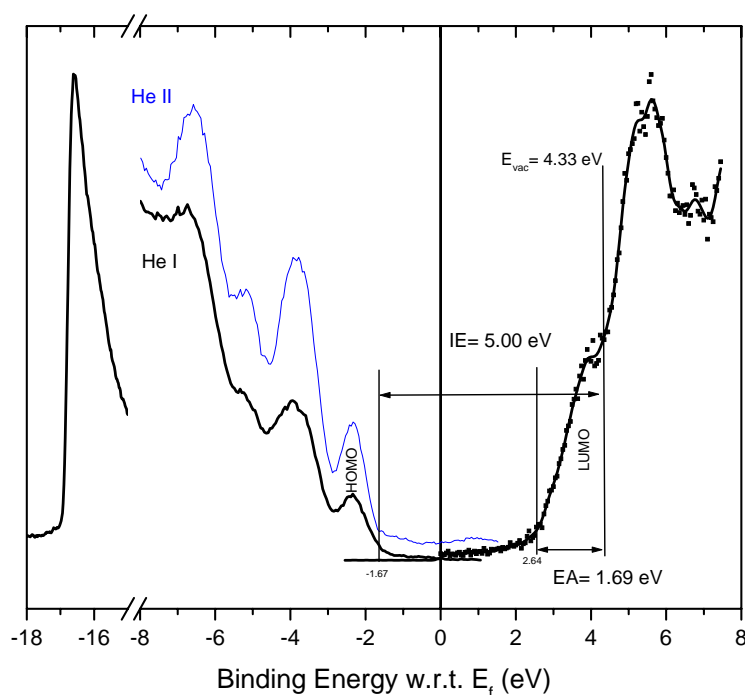


Figure 23 : Spectres UPS et IPES de la molécule B sur substrat d'or.

Il apparaît une énergie d'ionisation  $IE = 5 \text{ eV}$  et une affinité électronique  $EA = 1,7 \text{ eV}$ . Ces valeurs correspondent respectivement à la différence d'énergie entre le niveau du vide et le bord de la HOMO et LUMO. Le gap de transport est :  $E_t = 3,3 \text{ eV}$ . C'est l'énergie minimale de formation ou de séparation de la paire électron-trou. A partir de  $E_t$  et des spectres optiques, il est possible de déterminer l'énergie de liaison de l'exciton  $E_b = E_t - E_o$  à l'état solide. Le gap optique correspond à l'énergie de formation de l'exciton de Frenkel, *i.e.* de l'excitation de la molécule. Il est différent de  $E_t$  du fait des charges localisées et des effets de polarisation. Pour **B**, on trouve une énergie  $E_b = 0,6 \text{ eV}$ .

## I.2.2 Voltampérométrie cyclique

Les Voltammogrammes des molécules **A** et **B** en solution sont représentés sur la Figure 24.

Pour estimer les niveaux HOMO et LUMO de **A**, nous nous baserons uniquement sur les mesures de Voltampérométrie cyclique. Les potentiels de réduction et d'oxydation ont pu être mesurés, et donnent les valeurs suivantes :  $EA = 2,8 \text{ eV}$  et  $IP = 5,2 \text{ eV}$  respectivement. Le gap déduit de ces valeurs est  $2,4 \text{ eV}$ . C'est en accord avec le gap optique mesuré au pied du spectre d'absorption :  $E_0 = 2,56 \text{ eV}$ .

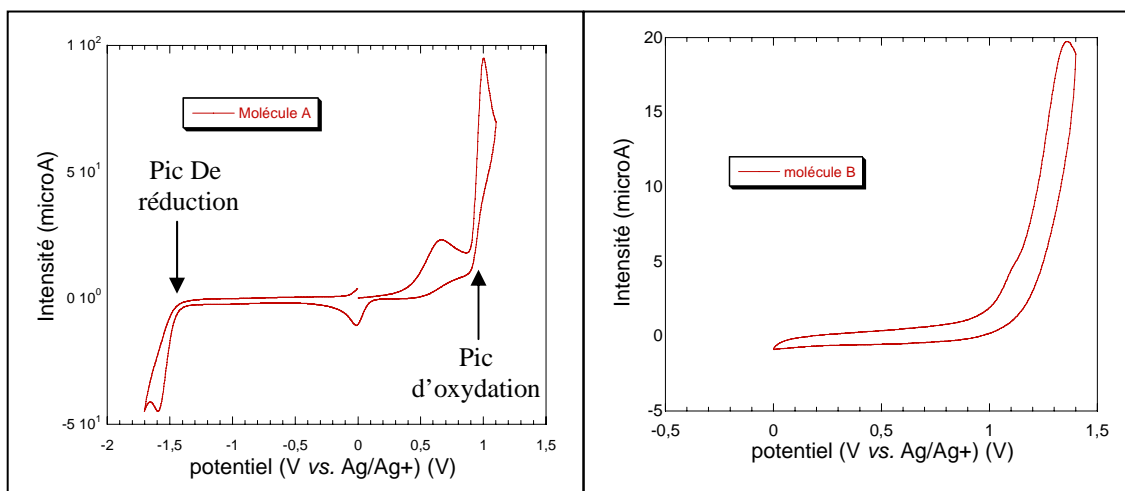


Figure 24 : Voltammogrammes des molécules A et B en solution à droite et à gauche respectivement.

Par cette technique, nous mesurons un potentiel d'ionisation de **B** :  $IP = -5,3$  eV. Cette valeur est proche de celle mesurée par UPS ( $IP = 5$  eV). Le potentiel de réduction n'est pas observable pour ce dérivé silole. Cela signifie que l'affinité électronique est plus faible que dans le cas de la molécule **A**. On peut estimer l'affinité électronique avec le gap optique  $E_o = 2,7$  eV mesuré au pied du spectre d'absorption :  $EA = E_o - IP = -2,6$  eV. Cette valeur est différente de presque 1 eV par rapport à la valeur donnée par l'IPES. Cela vient probablement du fait que l'on néglige l'énergie de liaison de l'exciton. Cette méthode a déjà été utilisée pour estimer les affinités électroniques de dérivés silole et a montré des résultats similaires [93].

### I.2.3 Bilan énergétique

La détermination de  $EA$ ,  $I$  et  $E_o$  nous permet de dresser le schéma énergétique des molécules **A** et **B**. Les données correspondantes sont résumées figure 25.

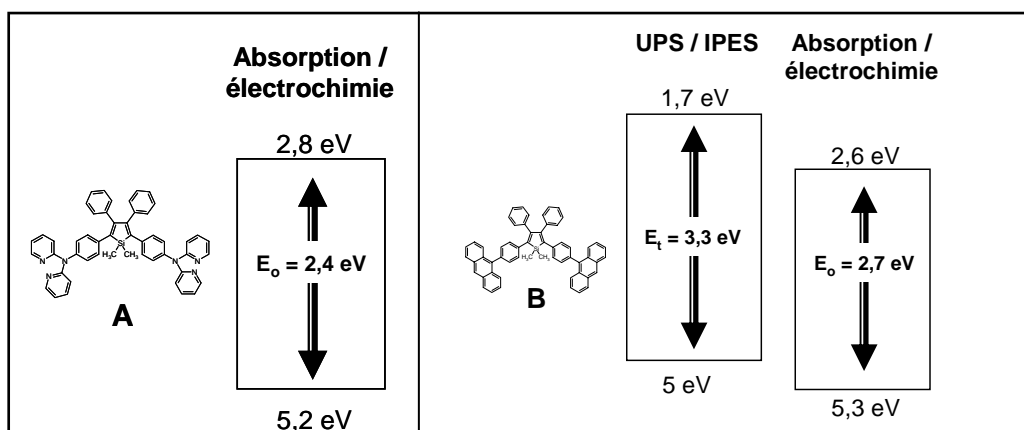


Figure 25 : Représentation schématique du diagramme énergétique des molécules A et B.

### I.3 MORPHOLOGIE DES FILMS MINCES

Les propriétés des films minces organiques déposés par évaporation sous vide ont été étudiées. Pour optimiser les dispositifs électroluminescents, les films doivent présenter une structure amorphe et homogène.

Les spectres de DSC sont présentés Figure 26 et indiquent la tendance à cristalliser ou pas des molécules à l'état solide. Ces spectres sont complétés par des analyses de microscopie des films minces en lumière polarisée.

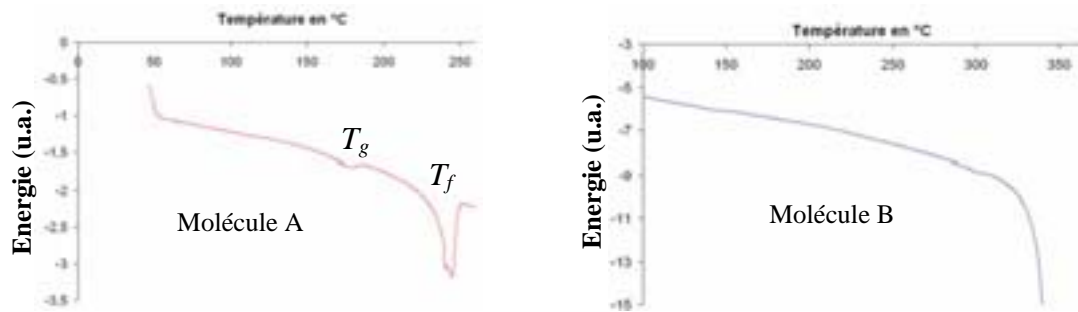


Figure 26 : Spectres DSC des molécules A et B.

L'analyse de la molécule **A** met en évidence la température de transition vitreuse  $T_g = 171^\circ\text{C}$  ainsi que la fusion de cristallites à  $T_f = 240^\circ\text{C}$ , indiquant une forte organisation. L'analyse au microscope au grossissement  $\times 5$  confirme cette tendance : sur la figure 27, des zones cristallisées sont visibles. La photo au MEB de gauche montre la forme des cristaux en arête de poisson.

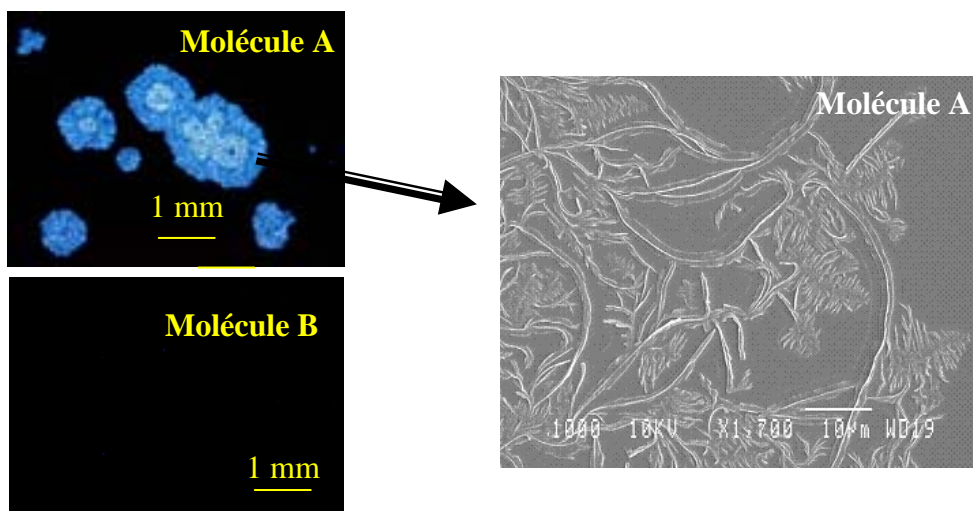


Figure 27 : Films des molécules A (en haut) et B (en bas) en lumière polarisée à gauche. A droite, une image MEB montre la forme des cristallites.

Les verres organiques de la molécule **B** sont de nature différente : le spectre DSC n'indique qu'une transition de phase à  $345^\circ\text{C}$ . Cette température est associée à la fusion des cristallites. Cela dit, la température étant très élevée, elle est à prendre avec précaution et n'indique pas nécessairement une tendance à cristalliser à l'état solide, mais une dégradation de la molécule. D'ailleurs, le film mince en lumière polarisée représenté ci-dessous montre une structure amorphe, contrairement à la molécule **A**.

## I.4 PERFORMANCES EN DIODE MONOCOUCHE

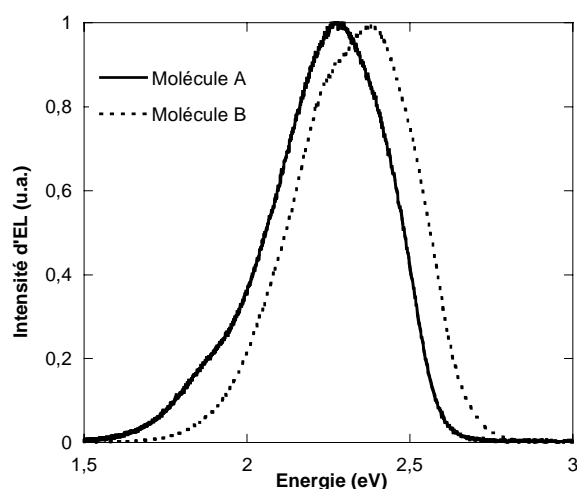
Afin de mettre en évidence les comportements électriques des molécules dans un dispositif, des diodes monocouches de structure ITO / PEDOT / **A** ou **B** /Ca ont été réalisées et caractérisées.

### I.4.1 Spectres d'électroluminescence

Les spectres d'électroluminescence sont présentés

Figure 28 et montrent une émission dans le jaune – vert. Les coordonnées chromatiques, stables sur la gamme de tension explorée (

Figure 29) sont ( $X=0,41$  ;  $Y=0,55$ ) et ( $X=0,34$  ;  $Y=0,56$ ) pour les dispositifs basés sur **A** et **B** respectivement.



**Figure 28 : Spectre d'électroluminescence des OLEDs ITO/PEDOT/A (50 nm)/Ca/Al et ITO/PEDOT/B (50 nm)/Ca/Al**

L'émission du dispositif basé sur **A** est centrée à 2,28 eV (545 nm) et est identique au spectre de fluorescence de la molécule en film mince.

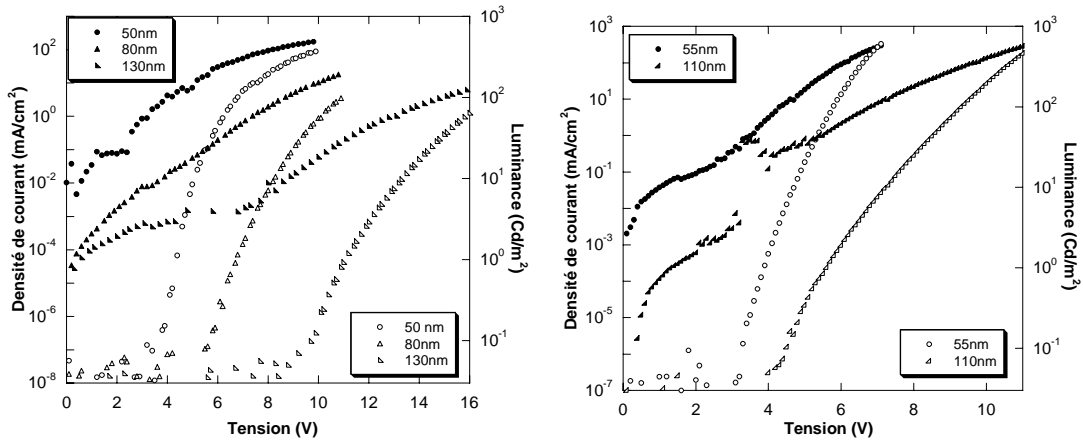
Dans le cas de la molécule **B**, l'électroluminescence est centrée à 2,38 eV (522 nm) et décalée de 70 meV par rapport au spectre de fluorescence. Ici aussi, le silole est le centre des recombinaisons radiatives. Le décalage vers le bleu pour la molécule **B** (par rapport à **A**) est le signe d'une moins bonne conjugaison au sein de la molécule due aux angles de torsion entre le silole et l'anthracène, comme observé en fluorescence.

### I.4.2 Effet de l'épaisseur de la couche émissive sur les performances

Les caractéristiques intensité - tension et luminance – tension,  $I-V-L$ , de ces dispositifs sont représentées

Figure 29. Le Tableau 5 rassemble la tension de seuil  $V_{th}$  ainsi que les performances déduites des courbes pour  $20 \text{ mA/cm}^2$  et pour  $200 \text{ mA/cm}^2$ . Pour les fortes épaisseurs (80 nm, 130 nm et 110 nm), le courant maximum atteint est  $20 \text{ mA/cm}^2$ . Lors des mesures, nous avons imposé une limite en courant pour ne pas dégrader l'échantillon.





**Figure 29 : Caractéristiques I-V-L des OLEDs ITO/PEDOT/A/Ca/Al et ITO/PEDOT/B/Ca/Al pour plusieurs épaisseurs de molécule émissive. Les symboles pleins et ouverts correspondent au courant et à la luminance respectivement.**

Les deux dispositifs présentent des comportements similaires : lorsque l'épaisseur augmente, le courant diminue et les tensions de fonctionnement augmentent. Cependant, aux fortes tensions, et en comparant une même épaisseur, le courant et la luminance sont supérieurs pour **B**. L'injection et le transport semblent favorisés pour la molécule **B**.

		À 20 mA/cm <sup>2</sup>			À 200 mA/cm <sup>2</sup>			
	e (nm)	V <sub>th</sub> (V)	L (Cd/m <sup>2</sup> )	Le (Cd/A)	Re (Lm/W)	L (Cd/m <sup>2</sup> )	Le (Cd/A)	Re (Lm/W)
<b>A</b>	50	3,5	26	0,17	0,095	370	0,20	0,06
	80	5,5	100	0,51	0,15	x	x	x
	130	8,8	153	1	0,18	x	x	x
<b>B</b>	50	3,1	25	0,16	0,1	350	0,18	0,09
	110	4,2	23	0,10	0,042	280	0,16	0,046

**Tableau 5 : Rendements des diodes monocouches ITO/PEDOT/ A ou B /CA/Al à 20 et 200 mA/cm<sup>2</sup> pour les différentes épaisseurs de molécule organique.**

Les molécules n'ont pas le même comportement puisque les performances n'évoluent pas de la même façon lorsque l'épaisseur augmente. En effet, aux faibles épaisseurs (50 nm), les deux dispositifs montrent des luminances et des rendements comparables. Par contre, pour des épaisseurs plus grandes, les caractéristiques divergent : lorsque l'épaisseur de **A** augmente, les performances de l'OLED augmentent, alors que l'inverse est observé pour **B**.

En outre, l'évolution des performances avec l'épaisseur est sûrement liée aux processus de transport et d'injection. En effet, en considérant les courbes ci-dessus, l'injection des charges semble jouer un rôle important : pour 110 nm de **B**, la tension de seuil est  $V_{th} = 4,2V$  alors que pour 80 nm de **A**,  $V_{th} = 5,5V$ . De plus, le courant est plus important pour une même tension pour la molécule **B**. A titre d'exemple, à 6V,  $J = 2,2 \times 10^{-7}$  mA/cm<sup>2</sup> pour ITO/PEDOT/A 80nm/Ca. A cette même tension, le courant est supérieur d'un ordre de grandeur pour ITO/PEDOT/B 110 nm/Ca. Des processus différents semblent intervenir suivant la molécule

considérée. Des explications supplémentaires sont données dans le paragraphe décrivant les mécanismes d'injection et de transport.

### I.4.3 Etude quantitative du rendement quantique en film mince

Le rendement d'électroluminescence est directement proportionnel au produit du rendement de fluorescence en film mince et de la balance de charge au sein de la couche émissive. En évaluant le rendement de fluorescence pour chaque molécule, nous pourrions comparer la balance de charge dans les couches émissives de **A** et **B**.

Nous n'avons pas pu mesurer le rendement quantique absolu en film mince mais nous avons pu réaliser une étude semi quantitative. Pour cela, nous avons mesuré l'intensité des spectres de fluorescence des deux molécules en film mince dans les mêmes conditions expérimentales pour pouvoir les comparer. Cela inclut l'épaisseur de couche organique (80nm), la disposition des lames et l'ouverture des fentes du spectrofluorimètre.

Les spectres d'absorption (à gauche) et de fluorescence (à droite) des deux molécules en film mince sont représentés ci-dessous. Nous avons excité les molécules avec un faisceau à  $\lambda=380$  nm. Les spectres d'absorption montrent qu'à cette longueur d'onde, le coefficient d'absorption est différent pour **A** et **B**. Il faut donc en tenir compte pour comparer l'intensité des émissions. Pour cela, les spectres de fluorescence de **A** et **B** sont normalisés à 0,263 et 0,486 respectivement.

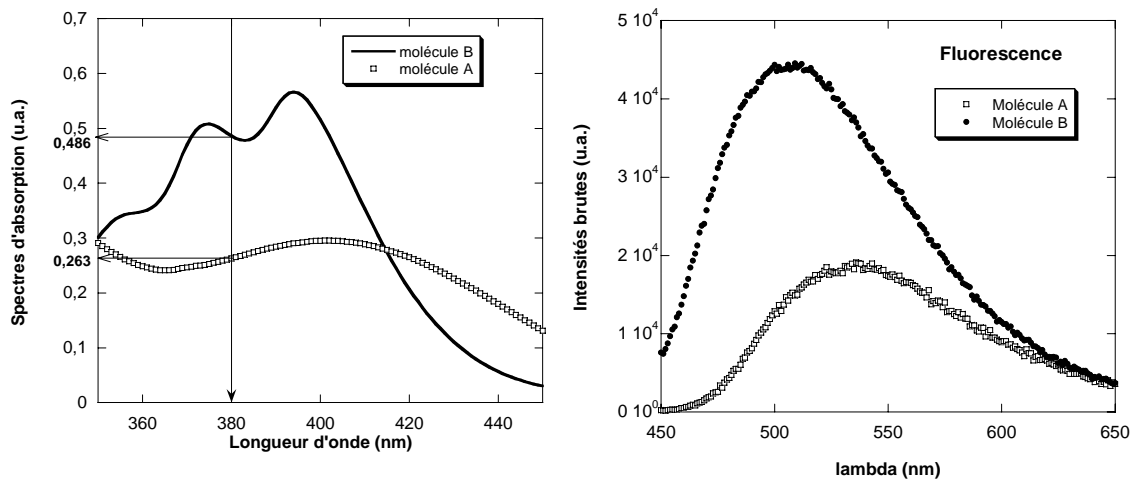


Figure 30 : Spectres d'absorption (à gauche) et de fluorescence (à droite) des molécules A et B en film minces (80 nm)

Les spectres d'émission montrent que le pouvoir émetteur à l'état solide est plus efficace pour **B** d'un facteur supérieur à 2 par rapport à **A**.

Revenons aux résultats en diode monocouche: pour une même épaisseur de couche émissive, nous avons mesuré des rendements de diode équivalents mais une luminance et des courants plus élevés pour **B**. Ainsi, pour moins de courant, le rendement d'électroluminescence de **A** est meilleur. Ces résultats, corrélés avec les rendements quantiques à l'état solide, indiquent que la balance des charges est meilleure dans la couche émissive de **A**.

Le rôle de la balance de charge est précisé dans le chapitre suivant relatif aux mécanismes d'injection et de transport de charges grâce aux structures de dispositifs « tout trous ».

## II. MECANISMES D'INJECTION ET DE TRANSPORT

Les résultats préliminaires ont montré que les deux dérivés silole avaient des comportements différents en film mince, en terme de pouvoir émetteur mais aussi en terme de propriétés électriques. Les processus d'injection et de transport de charges notamment, semblent liés à la présence de l'un ou l'autre des deux chromophores : anthracène ou dipyridylamine.

Pour mieux comprendre ces phénomènes, l'étude des deux molécules dans plusieurs structures de dispositifs électroluminescents est présentée dans ce paragraphe [128]. D'une part, nous avons étudié à température ambiante l'influence de la barrière à l'injection des électrons ainsi que celle de l'épaisseur de la couche organique sur les courbes  $I$ - $V$ - $L$ . Enfin, des mesures en températures (80 K – 300K) ont été réalisées sur un dispositif « tout trous », avec une cathode en or, et sur un dispositif bipolaire, formé d'une cathode en calcium.

### II.1 ETUDE DE A : DIPYRIDYLAMINE

#### II.1.1 Quel est le porteur majoritaire ?

Afin d'étudier l'influence de la contrainte à l'injection des électrons, des dispositifs avec des cathodes de nature différente ont été réalisés : ITO / PEDOT / A 80 nm / Métal. Ainsi, l'injection des électrons sera favorisée ou au contraire interdite. L'anode, ITO/PEDOT-PSS, a un travail de sortie  $\phi_a = 5,1$  eV [26] et est systématiquement utilisée. Etant donné les valeurs du niveau HOMO mesuré pour la molécule A, la barrière à l'injection des trous est faible. Les métaux utilisés pour la cathode sont le calcium, l'aluminium et l'or (figure 31

Figure 31).

Les caractéristiques  $I$ - $V$  et  $L$ - $V$  obtenues avec les différentes cathodes sont présentées figure 31 ainsi que les différentes architectures de diodes correspondantes.

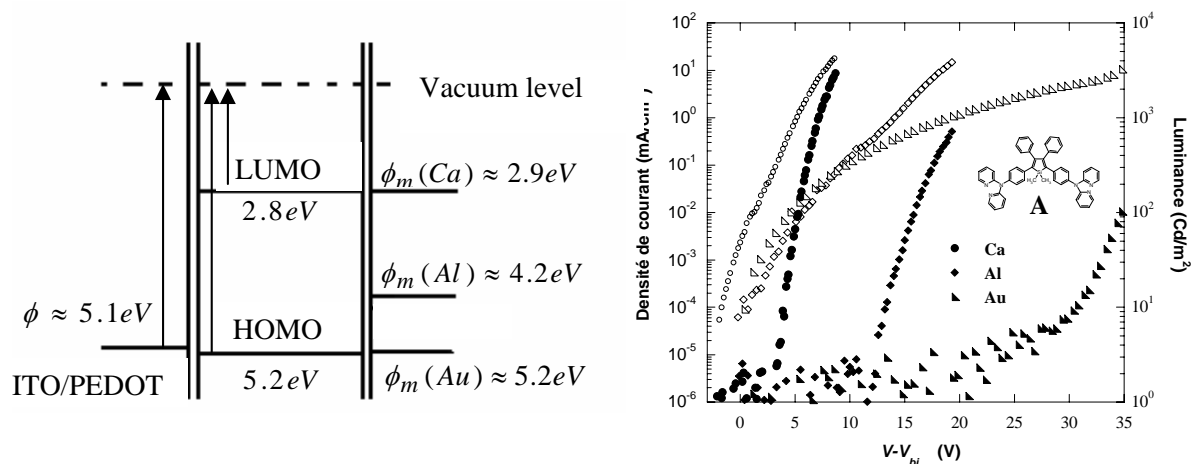


Figure 31 : Caractéristiques  $I$ - $V$  et  $L$ - $V$ (à droite) obtenues pour des structures ITO/PEDOT-PSS/A (80 nm)/métal (à gauche).

Pour rendre les courbes comparables, nous avons porté en abscisse ( $V-V_{bi}$ ),  $V_{bi}$  étant défini comme le "built-in potential", c'est à dire la différence des travaux de sortie de l'anode et de la cathode. Pour le calcium, l'aluminium et l'or, ces  $V_{bi}$  sont 2,2, 0,9 et -0,1 V respectivement. En absence d'effets d'interface et en faisant l'hypothèse de l'alignement du niveau du vide à l'interface, la barrière d'énergie à l'injection des électrons,  $\phi_c$ , est donnée par la différence entre le travail de sortie du métal et de la LUMO de A.  $\phi_c$  varie de 2,4 eV pour l'or à 0,1 eV pour le calcium et influence nettement les propriétés et l'efficacité des dispositifs.  $V_{th}$  est défini comme le début de détection de la luminance, autrement dit la présence des deux types de charges au sein de la couche organique.

➤ Pour  $V < V_{th}$  : les caractéristiques pour Al et Au présentent des comportements similaires jusqu'à leur tension de seuil respective  $V_{th} = 12V$  et  $30 V$ . Aucune luminance n'est détectable indiquant la présence d'un seul type de porteurs de charges, les trous.

➤ Pour  $V > V_{th}$  : La luminance apparaît dans ce domaine, indiquant la présence supplémentaire des électrons dans la couche émissive. Le comportement de la courbe change brusquement et augmente rapidement avec la tension. Lorsque son injection est possible, le courant d'électron est donc prépondérant sur le courant de trous.

L'étude en fonction de la barrière à l'injection des électrons et en fonction de l'épaisseur de couche émissive nous permet de faire quelques conclusions préliminaires :

- ⊗ Dans les dispositifs bipolaires, le calcium facilite l'injection des électrons.
- ⊗ D'autre part, dans les dispositifs avec une grande barrière à franchir pour les électrons (Au, Al), la contribution des trous est mise en évidence à faible tension ( $V < V_{th}$ ). Ce courant est similaire et indépendant de la cathode.

### II.1.2 Structure tout trous : Effet de la température

Pour étudier plus précisément les mécanismes de transport des trous et des électrons, nous avons réalisé des études en température sur le dispositif « tout trous » : ITO/PEDOT/ A /Au. La Figure 32 montre les caractéristiques en température  $J-V-L$  correspondantes. On observe deux domaines de tension, I et II comme notés sur le graphique.

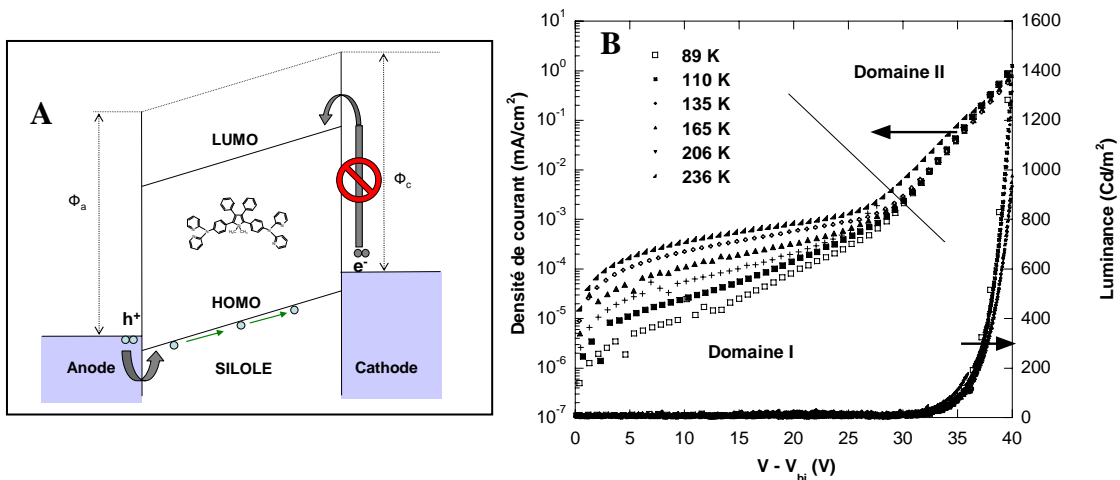


Figure 32 : A) Schéma énergétique d'une diode tout trous ITO/PEDOT/ A (80nm) /Au. B) Densité de courant et luminance vs. ( $V-V_{bi}$ ) correspondants entre 90K et 235 K.

➤ **Domaine I**

Dans les dispositifs avec une cathode en or, les électrons ne peuvent être injectés par émission thermoélectronique à faibles champs étant donné la grande barrière à franchir, comme c'est indiqué sur la figure 32A. Ainsi, dans ce domaine I, entre 0V et 25V, le courant mesuré est un courant de trous. On peut constater qu'il est peu dépendant de la tension dans ce premier domaine.

La figure 33 représente les courbes  $J$ - $V$  en double échelle logarithmique. Pour  $V_{ap} < 12V$ , les caractéristiques sont linéaires, parallèles entre elles et de pente 1, ce qui correspond à un comportement ohmique. L'énergie d'activation,  $W$ , déduite des courbes d'Arrhénius ( $\log J = f(1000/T)$ ) vaut 50 meV et est indépendante de la tension.

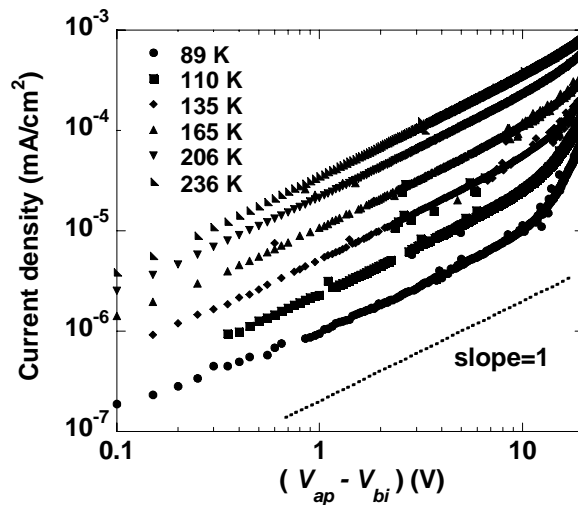


Figure 33 : Caractéristiques I-V pour le domaine I du dispositif ITO/PEDOT/A (80 nm)/Au en double échelle logarithmique pour 89 K < T < 236 K. La ligne pointillée correspond à une pente = 1

Dans les semi conducteurs organiques, les interactions intermoléculaires sont faibles et le transport de charge résulte d'un saut de charge à travers une barrière de potentiel. Pour une grande barrière et /ou à basses températures, le transfert est du à un processus tunnel. Plusieurs transferts tunnel assistés par la température entre états localisés de plus proches voisins ont été proposés dans la littérature [129] [130] [131] en se basant sur le formalisme de Miller et Abrahams [6].

Un tel processus conduit à un comportement ohmique et la densité de courant est donnée par :

$$J = B F \exp\left(-\frac{\langle W \rangle}{kT} - 2\alpha R\right)$$

Où  $B$  est une constante,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue,  $F = \frac{V_{ap} - V_{bi}}{d}$  le champ électrique ( $d$  étant l'épaisseur de **A**),  $\alpha$  décrit la diminution spatiale de la fonction d'onde d'un trou près d'un site,  $R$  est la distance entre deux sites voisins et  $\langle W \rangle$  est la différence d'énergie moyenne entre le site occupé et le site vide. Dans notre étude, la valeur expérimentale  $\langle W \rangle \cong 50$  meV est assez faible pour considérer un transfert tunnel assisté par la température. Ce modèle permet de décrire, du moins qualitativement, les résultats expérimentaux.

## ➤ Domaine II

Pour  $V_{ap} > 30$  V, les **courants et les luminances sont indépendants de la température** (figure 32), un mécanisme activé thermiquement est donc à proscrire pour décrire ce comportement. De plus, ce domaine II correspond à de **forts champs appliqués** ( $F > 10^6$  V.cm<sup>-1</sup>) et la **dépendance en tension est très importante** comparée au premier domaine, puisque le courant augmente de trois ordres de grandeur sur un petit domaine de tension. En considérant les courbes  $L-V-T$ , l'émission de lumière commence à  $(V_{ap}-V_{bi}) \approx 33$  V quelle que soit la température. Dans ce domaine II, électrons et trous cohabitent dans la couche de molécule **A**.

Toutes ces observations sont cohérentes avec une injection des électrons par effet tunnel de la cathode en or vers le dérivé silole **A**. Avec de telles tensions, comprises entre 30 et 40 V, la barrière de potentiel a une forme triangulaire. Même si sa hauteur (au niveau de l'interface) reste invariante, son épaisseur est fonction de la tension. Pour 30 V, l'épaisseur au niveau de la base du triangle est de l'ordre 6 nm. Elle n'est plus que de 4,5 nm à 40 V.

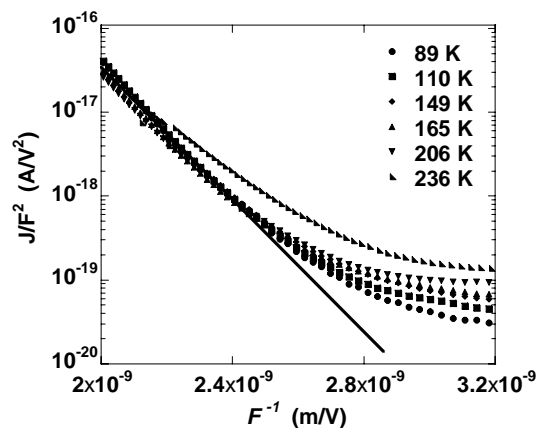
Plusieurs modèles d'injection tunnel ont été proposés dans la littérature et résumés par Braun [132]. Parmi eux, le modèle de Fowler - Nordheim a été utilisé par Parker pour décrire l'injection dans le MEHPPV [7]. Cependant, leurs données expérimentales ont été enregistrées à température ambiante et de nombreux papiers ont démontré que ce modèle ne pouvait pas expliquer la dépendance en température dans les OLEDs basées sur le MEHPPV.

Le modèle de Fowler - Nordheim décrit le courant selon l'équation suivante [12] :

$$J_{FN} = \frac{q^3 F^2}{4 \hbar \phi_c} \exp\left(-\frac{4}{3} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{1/2} \frac{\phi_c^{3/2}}{qF}\right)$$

Dans cette équation,  $\phi_c$  est la hauteur de barrière pour les électrons à l'interface Au/molécule **A**,  $\hbar$  la constante de Planck réduite et  $m_e$  la masse effective des électrons.

La figure 34 montre le tracé des courbes ( $\log(J \times F^{-2})$ ) en fonction de l'inverse du champ électrique  $F^{-1}$ .



**Figure 34 : Courbes Fowler-Nordheim pour  $25 \text{ V} < V_{ap} - V_{bi} < 40$  V, soit  $(2 \times 10^{-9} \text{ m.V}^{-1} < F^{-1} < 3,2 \times 10^{-9} \text{ m.V}^{-1})$ , pour ITO/PEDOT/A (80nm)/Au pour plusieurs températures. La barrière à l'injection des électrons est estimée à partir de la pente des droites.**

Aux forts champs, *i.e.* pour  $F > 4 \times 10^6 \text{ V.cm}^{-1}$ , une relation linéaire est observée et les courbes se superposent, ce qui est cohérent avec l'équation précédente. A partir de la pente de la droite obtenue, la barrière à l'injection des électrons est estimée à  $\phi_c = 1,3 \text{ eV}$ . Cette valeur est indépendante de la température. Plusieurs études ont montré des divergences entre ce modèle de Fowler-Nordheim et les courbes expérimentales. Dans notre cas, la validité du modèle est due à la très grande barrière à l'injection des électrons avec une cathode en or.

Nous avons vu dans le paragraphe I.2 que l'affinité électronique de la molécule **A** était estimée à partir de mesures électrochimiques à  $EA = 2,8 \text{ eV}$ . Pour une cathode en or, la barrière à l'injection devrait être de  $2,4 \text{ eV}$ , ce qui est plus d'1 eV supérieur à celle estimée par Fowler – Nordheim. Une telle différence peut être due à un dipôle d'interface. Cela a déjà été observé par Narioka *et al.*[13] à des interfaces organique/métal préparées sous vide et examinées par UPS. De plus, dans la littérature, des dipôles d'interface de plus d'1 eV ont été observés [132], en particulier avec des électrodes en or. L'équipe d'Antoine Kahn n'a pas pu déterminer expérimentalement la valeur du dipôle à cause d'un dégazage des poudres trop important.

Le préfacteur déduit de l'équation de Fowler – Nordheim est en général sous estimé de plusieurs ordres de grandeur [133]. Dans notre étude, les données expérimentales conduisent à un préfacteur environ 60 fois plus faible que celui attendu avec ce modèle. Une telle erreur doit venir de la différence des états électroniques entre les semi-conducteurs inorganiques et organiques. Le modèle a été développé pour des états continus, alors que dans les semi conducteurs organiques, la densité d'état du niveau LUMO est une gaussienne. Ainsi, le processus tunnel se fait à travers une barrière triangulaire dans une densité d'états (DOS) gaussienne et le courant prédit par Fowler-Nordheim doit être plus faible que celui mesuré.

### ➡ **Bilan**

Le modèle de Fowler-Nordheim ne permet pas de décrire parfaitement les données expérimentales. Cependant, nous pouvons dégager certains faits :

- ⌘ L'injection des électrons à l'interface Au/A se fait par un processus tunnel.
- ⌘ Il y a certainement un dipôle interfacial
- ⌘ Dès que les électrons peuvent être injectés dans la couche de A, ils sont prépondérants et représentent majoritairement le courant mesuré.

## **II.1.3 Structure bipolaire**

Nous nous intéressons maintenant au comportement d'un dispositif bipolaire de structure ITO/PEDOT/A 80nm/Ca. L'étude à température ambiante en fonction de l'épaisseur de couche émissive puis l'étude en fonction de la température sont menées.

### **II.1.3.1 Epaisseur de la couche émissive**

La figure 35 montre la densité de courant  $J$  en fonction du champ électrique  $F$  pour plusieurs épaisseurs de **A**. Dans les semi conducteurs organiques non dopés, la concentration de porteurs de charges est faible, ce qui conduit à des structures sans courbure de bandes. Dans ces conditions, et si le cas étudié correspond à une conduction purement limitée à l'injection, le courant à un champ donné doit être le même quelle que soit l'épaisseur de la couche organique [134] [135].

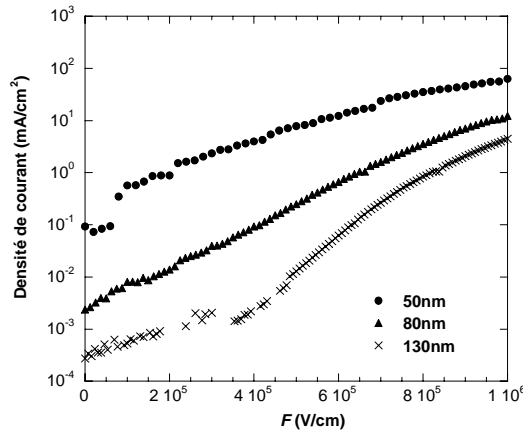


Figure 35 : Caractéristiques  $J-F$  des dispositifs ITO/PEDOT/A/ Ca/Al pour plusieurs épaisseurs de A.

Or ce n'est pas ce que l'on observe pour la molécule A : les courbes ne se superposent pas. En conséquence, le transport est dépendant de l'épaisseur de la couche organique et la conduction est limitée dans le volume des couches organiques dans les dispositifs bipolaires.

### II.1.3.2 Etude en fonction de la température

Pour mettre en évidence les processus de transport de charges au sein de la couche émissive, nous avons étudié le dispositif bicouche en fonction de la température. Le comportement observé est différent du dispositif tout trous et apporte des éléments supplémentaires sur le courant d'électrons.

#### ➤ Comparaison avec le dispositif tout trous

Les courbes  $J-V-L$  sont présentées sur la figure 36 pour des températures comprises entre 90 K et 266 K. La tension est corrigée de la tension de bandes plates  $V_{bi} = 2,2$  V, non négligeable dans le cas du calcium.

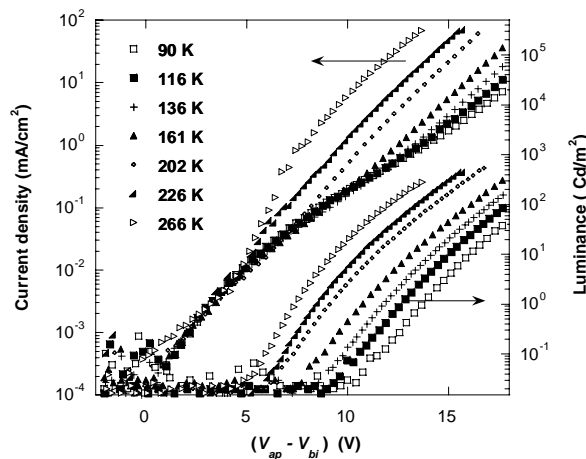


Figure 36 : Densité de courant et luminance vs.  $(V-V_{bi})$  pour des dispositifs bipolaires de structure ITO/PEDOT/A (80 nm)/Ca entre 90K et 260 K.



Pour des tensions  $V_{ap} - V_{bi} < 5V$ , les courants sont supérieurs de deux ordres de grandeur par rapport au dispositif tout trous. Pour  $V_{ap} - V_{bi} > V_{to}$ , le comportement des caractéristiques  $J-V$  et  $L-V$  est radicalement différent. A  $V_{ap} - V_{bi} = 13V$  et entre 90 K et 266 K, le courant croît de  $5,1 \times 10^{-1} \text{ mA/cm}^2$  à  $6,6 \times 10^1 \text{ mA/cm}^2$ , ce qui est 4 ordres de grandeur plus haut que pour le dispositif tout trous. A partir de ces observations, nous pouvons en déduire qu'après 5V, le courant est principalement dû à la contribution des électrons, gouvernée par un mécanisme de conduction limitée par le volume.

➔ Mécanisme de transport :

De telles dépendances  $J-V$  ont déjà été observées avec des semi-conducteurs organiques et le mécanisme de courants limités par charge d'espace (SCLC) est le plus souvent décrit par la loi en puissance  $J \propto V^m$  (voir chapitre 1 paragraphe II.2.3). Dans le cas d'un isolant parfait, ce SCLC suit la loi de Mott-Gurney :

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{(V_{ap} - V_{bi})^2}{d^3}$$

Les films organiques ne sont pas parfaits, et les défauts, les impuretés ou le désordre induisent des niveaux dans la bande interdite. Une forme gaussienne de DOS est en général admise pour des matériaux organiques désordonnés, alors que les solides organiques monocristallins sont décrits en utilisant une forme exponentielle. Cependant, dans le modèle de conduction limitée par la charge d'espace, les deux formes ne sont pas distinguables [24] et l'approximation d'une forme exponentielle est très souvent appliquée en raison de la simplicité mathématique de la solution.

Mark et Lampert [136] ont proposé un modèle pour une densité exponentielle de pièges sous la LUMO :

$$J = q \frac{\mu_e N_c V_{ap}}{d} \left\{ \frac{(2l+1)^{l/2}}{(l+1)} \frac{l(2l+1)}{(l+1)^2} \frac{\epsilon \epsilon_0 V_{ap}}{q d^2 N_{tot}} \right\}^l$$

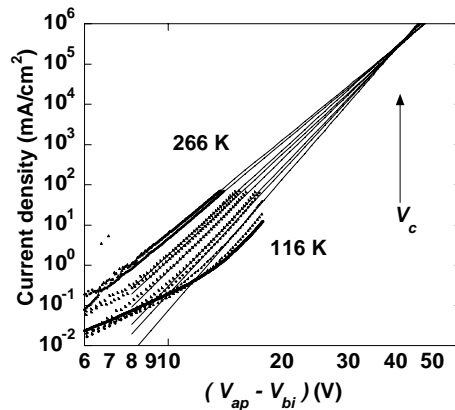
Avec  $l = T_t / T$ ,  $\mu_e$  la mobilité des électrons,  $N_c$  la densité d'états dans la LUMO,  $N_{tot}$  la densité totale de pièges,  $\epsilon_0$  la constante diélectrique du vide,  $\epsilon$  la permittivité relative de la molécule **A** et  $d$  l'épaisseur de la couche.  $T_t$  est la température caractéristique de la distribution exponentielle de pièges et  $T$  s'exprime en Kelvin.

Chiguvare et Diakonov [9] ont défini une tension critique  $V_c$  à partir de ce modèle, pour laquelle tous les pièges sont remplis et définie de la façon suivante :

$$V_c = f(l) \frac{q d^2 N_{tot}}{\epsilon \epsilon_0}$$

$$\text{Avec } f(l) = \left( \frac{2l+1}{l+1} \right)^{1/l} \frac{(l+1)^2}{l(2l+1)}.$$

La figure 37 présente les caractéristiques  $J-V$  tracées en double échelle logarithmique entre 116 K et 266 K pour le deuxième domaine de tension  $V_{ap} - V_{bi} > 5V$ .



**Figure 37 : Caractéristiques J-V (échelle double-logarithmique) pour ITO/PEDOT/A (80nm)/Ca. Les droites se rencontrent toutes en un point  $V_c$ , pour lequel tous les pièges sont remplis.**

Sur la figure, les droites sont des lissages des données expérimentales par une loi en puissance. Les pentes décroissent lorsque la température augmente :  $9,5 < m=l+1 < 7,6$  (et donc  $8,5 < l < 6,6$ ) entre 116 K et 266 K. En conséquence, le préfacteur  $f(l)$  varie de 0,55 à 0,56 sur la gamme de température considérée. La tension critique déduite du point de croisement des courbes lissées est  $V_c = 41$  V. Par substitution dans l'équation précédente, et considérant  $\varepsilon = 3$  et  $f(l) = 0,55$ , on en déduit la valeur du nombre total de pièges :  $N_{tot} \approx 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Cette valeur est cohérente avec un matériau désordonné et correspond à environ un piège pour 1000 molécules.

#### II.1.4 Bilan

L'étude complète de la molécule **A** nous a permis de déterminer les processus électroniques intervenant dans les dispositifs électroluminescents basés sur ce dérivé silole constitué d'un groupement central transporteur d'électrons pour deux transporteurs de trous :

- La contribution du courant de trous est indépendante de la barrière d'énergie à l'injection des électrons.
- Avec une cathode en calcium, les électrons sont prépondérants et limités dans le volume de la couche émissive **A**.
- Le dispositif tout trous montre un comportement ohmique pour les trous à faibles tensions. Un mécanisme de transport entre molécule par saut (*hopping*), c'est-à-dire de transfert tunnel assisté thermiquement, est en accord avec les résultats expérimentaux avec  $\langle W \rangle$  proche de 50 meV.
- Aux fortes tensions, ce même dispositif met en évidence un transfert tunnel à l'interface Au/organique. Le modèle de Fowler-Nordheim décrit bien le comportement qualitatif de notre dispositif : un courant indépendant de la température pour une très grande barrière d'injection et pour de forts champs électriques. D'un point de vue quantitatif, les différences observées pour l'estimation de  $\phi_c$  peuvent être expliquées en terme de dipôles se formant à l'interface Au/A.
- Avec une cathode en calcium, le dispositif est bipolaire. La contribution des électrons est prépondérante. Le courant d'électrons mesuré expérimentalement est décrit par une loi en puissance :  $J \propto V^m$  avec  $m > 2$ . Toutes les caractéristiques J-V se regroupent en  $V_c = 41$  V. Pour cette tension critique, tous les pièges sont remplis, et il est possible

d'estimer leur nombre total. Dans nos conditions expérimentales, la densité totale de pièges est estimée à  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

## II.2 ETUDE DE LA MOLECULE B : ANTHRACENE

Pour comparer l'effet des groupements transporteurs de trous (dipyridylamine et anthracène), nous avons réalisé le même type d'études avec **B** : dans un premier temps, nous avons étudié plusieurs structures de dispositifs à température ambiante. Ensuite, nous avons réalisé une étude de dispositifs tout trous et bipolaires en fonction de la température. Des études structurales par diffraction RX et des calculs d'orbitales moléculaires à l'état solide et en phase gazeuse complètent nos investigations. Les résultats obtenus témoignent du rôle particulier que joue l'anthracène sur les propriétés électronique du dérivé silole.

### II.2.1 Etude à température ambiante : quel est le porteur majoritaire ?

La figure 38 présente les caractéristiques  $J$ - $V$ - $L$  pour les deux structures de dispositif, tout trou : ITO/PEDOT/**B**/Au et bipolaire : ITO/PEDOT/**B**/Ca.

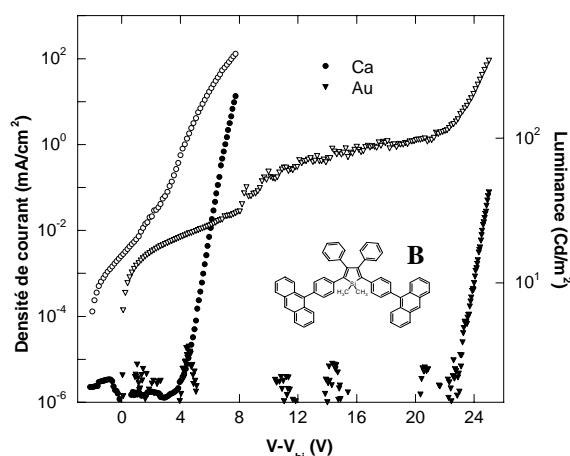


Figure 38 : Caractéristiques I-V-L pour des diodes ITO/PEDOT/B (80 nm)/Ca ou Au.

La molécule **B** présente un comportement similaire à celui de **A** à température ambiante. Le dispositif bipolaire voit son courant augmenter très rapidement, notamment à partir de  $V_{th} = 4\text{V}$ , signe de la présence des deux porteurs. Le dispositif tout trou présente un premier domaine pour  $V < V_{th} = 23\text{V}$ . Sur ce domaine, le courant est faiblement dépendant de la tension. Dans le second domaine, pour  $V > 23\text{V}$ , la luminance apparaît et le courant augmente de plus d'un ordre de grandeur entre  $23\text{V}$  et  $25\text{V}$ . Comme pour la molécule **A**, la barrière énergétique à l'interface cathode/organique est énorme ( $\phi_c = \phi_m - EA_B = 3,5\text{ eV}$  avec l'or en considérant les résultats d'IPES de la figure 23). L'injection des électrons est impossible aux faibles tensions. Le domaine I correspond donc à la contribution des trous, tandis que dans le domaine II, les électrons sont injectés dans la structure et deviennent prépondérants.

En considérant ces premiers résultats, il semble que la molécule **B** se comporte de la même façon que **A** : à faibles champs, les trous sont les porteurs majoritaires. Aux tensions plus élevées, lorsque l'injection des électrons est possible et lorsque la luminance apparaît, ceux-ci

deviennent prépondérants. Pour préciser ces observations, les deux structures de dispositifs ont été étudiées en fonction de la température.

## II.2.2 Dispositif tout trou : effet de $T$ sur l'injection des électrons

Les caractéristiques  $J$ - $V$ - $L$  entre 90 K et 235 K sont présentées sur la figure 39 pour un dispositif ITO/PEDOT/B (80nm)/Au. Deux domaines de tension apparaissent, tout comme la molécule A. Cependant, les mécanismes intervenant ici sont différents et font l'objet de ce paragraphe.

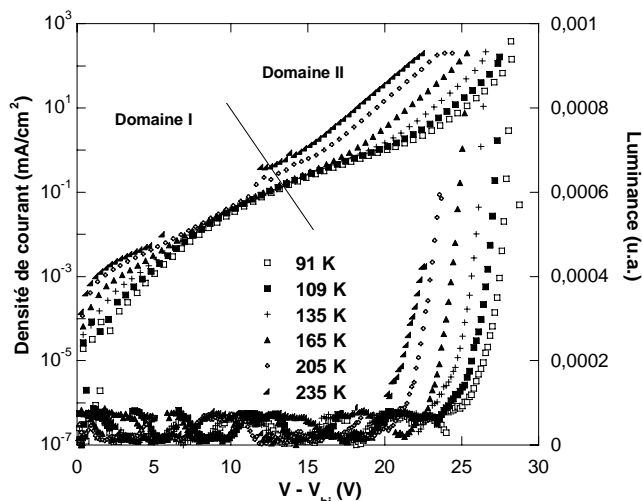


Figure 39 : Caractéristiques  $J$ - $V$ - $L$  pour un dispositif IT/PEDOT/B (80 nm)/Au entre 90 K et 286 K.

Pour  $V_{ap} - V_{bi} < 2V$ , le courant activé thermiquement est certainement un courant de fuites. Le courant mesuré ensuite est imputable aux trous uniquement étant donné la barrière immense à l'injection des électrons. Ce domaine I est moins étendu que pour la molécule A. Par contre, toujours en comparant à A, la molécule B apporte une dépendance en tension plus importante puisque de 0V à 10V, le courant augmente en moyenne de deux ordres de grandeur. Le comportement ohmique n'est plus observé, mais une loi en puissance avec  $m = 5$  coïncide avec les données expérimentales.

### II.2.2.1 Modèle d'injection tunnel fonction de $T$ à l'interface Au/LUMO<sub>B</sub>

Le comportement du domaine II compris entre 20 V et 30 V est remarquable et totalement différent par rapport à la molécule A : le courant et la luminance sont dépendants de la température. Les tensions de seuil varient entre 24 V et 20 V entre 91 K et 236 K respectivement. Ainsi, le mécanisme de Fowler-Nordheim proposé pour l'injection des électrons à l'interface molécule A / Au n'est plus valable. De plus, la barrière énergétique de plus de 3 eV exclut une émission thermoélectronique. Un autre mécanisme d'injection des électrons, induit par la présence de l'anthracène et mettant en jeu la température intervient.

Une explication pouvant décrire ce phénomène est de considérer que **le niveau LUMO est fonction de la température**, autrement dit de l'agitation thermique. Pour décrire ce modèle, le comportement électrique observé est à associer au comportement structural de la molécule. Le polycristal formant le film mince au sein du dispositif, minimise son énergie avec un empilement qui impose une torsion moléculaire entre le noyau silole et les anthracènes

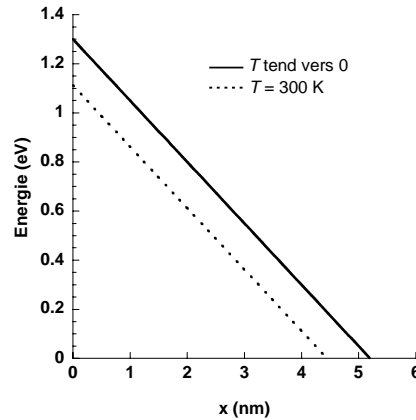
périphériques. En chauffant, la molécule s'agite de façon suffisante pour que les angles de torsion diminuent. En d'autres termes, plus on chauffe, plus on permet à la molécule de se libérer de la contrainte imposée par ses voisins et de se positionner dans la position de plus basse énergie, se rapprochant de celle de la molécule dans le vide.

Les caractéristiques  $I-V-L$  sont activées thermiquement et aucune émission thermoélectronique ne peut être envisagée. Il ne peut donc s'agir que d'un transfert tunnel activé thermiquement. Dans le modèle proposé, cette dépendance en température est liée à l'agitation thermique qui agit sur les molécules en relaxant ses contraintes et en modifiant l'affinité électronique de la molécule. Le niveau LUMO varie donc entre 90K et 235 K, sous l'influence du paramètre essentiel : la contrainte au mouvement des molécules, autrement dit, l'énergie qu'il faut leur fournir pour qu'elles changent de structure moléculaire.

Ainsi, nous considérons un transfert tunnel avec une barrière  $\psi(x)$  à l'interface Au/LUMO<sub>B</sub> dont l'épaisseur  $a$  et la hauteur  $\psi(0)$  dépendent de  $T$  et s'expriment :

$$a = \frac{\phi_c}{F} \left( 1 - \exp \frac{-W}{kT} \right) \quad \text{et} \quad \psi(x) = \phi_c \left( 1 - \exp \frac{-W}{kT} \right) - Fx$$

Où  $F$  est le champ électrique,  $\phi_c = \phi_m(\text{Au}) - EA(\mathbf{B})$  et  $W$  est l'énergie d'activation pour que la molécule relaxe de ses contraintes environnementales. La figure 40 représente la variation de la hauteur et de l'épaisseur de la barrière avec la température.



**Figure 40 : Variation de la hauteur et de l'épaisseur de la barrière à l'interface Au/LUMO<sub>B</sub> en fonction de la température. L'épaisseur de B est 80 nm et la tension  $V_{ap} - V_{bi} = 20V$ .**

Etant donné la grande hauteur de barrière, on suppose que le courant est directement proportionnel à la probabilité de transfert tunnel  $P$  à travers la barrière dépendante de la température. Selon le modèle proposé, celle-ci s'écrit :

$$P = \exp \left( - 2 \int_0^a \frac{2m}{\hbar^2} (\psi(x) - E)^{1/2} dx \right)$$

En intégrant les valeurs de  $a$  et  $\psi(x)$  dans  $P$ , on obtient :

$$P = \exp\left(\frac{4\left(\frac{mqE}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{2\hbar^2d}}{3mqV}\right) \exp\left(\frac{-4\sqrt{2}\hbar^2d\left(\frac{\phi_c mq}{\hbar^2} - \frac{mq\phi_c \exp\left(\frac{qE}{k_B T}\right)}{\hbar^2 \exp\left(\frac{qW}{k_B T}\right)} - \frac{mqE}{\hbar^2}\right)^{3/2}}{3mqV}\right)$$

Après simplification,

$$P = \exp\left(\frac{-4(mq)^{1/2}E^{3/2}\sqrt{2}d}{3\hbar V}\right) \exp\left(\frac{-4(mq)^{1/2}\sqrt{2}d}{3\hbar V}\left(-E + \phi_c\left(1 - \exp\left(-\frac{qW}{k_B T}\right)\right)\right)^{3/2}\right)$$

Avec  $m = 9,1 \times 10^{-31}$  kg la masse de l'électron,  $q = 1,6 \times 10^{-19}$  C la charge de l'électron,  $d = 80 \times 10^{-9}$  m l'épaisseur de **B**,  $\hbar = 1,05 \times 10^{-34}$  J.s la constante réduite de Planck et  $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$  J/K la constante de Boltzmann. Notons qu'il est peu probable de trouver des électrons au-delà de 150 meV au-dessus du niveau de Fermi à 300K alors que  $\phi_c$  est de l'ordre de 1,5 à 2 eV. On suppose donc que les électrons se trouvent tous au niveau de Fermi et que  $E=0$ . En remplaçant ces valeurs dans l'expression littérale, on obtient :

$$P = \exp\left(\frac{546,094}{V}\left(\phi_c\left(1 - \exp\left(-11601 \times \frac{W}{T}\right)\right)\right)\right)$$

Les courbes de la figure 41, à gauche les courbes  $J$ - $V$  et à droite le diagramme d'Arrhénius correspondant, montrent les résultats expérimentaux et les courbes théoriques obtenues par le modèle. Le modèle d'un transfert tunnel à travers une barrière dépendante de la température est cohérent avec les courbes expérimentales pour une énergie de contrainte au mouvement de  $W = 35$  meV et une barrière à l'interface  $\phi_c = 1,3$  eV. Cette valeur est plus faible que la différence  $\phi_m(\text{Au}) - EA(\text{B}) = 3,5$  eV, indiquant la formation de dipôle à l'interface, comme pour la molécule **A**.

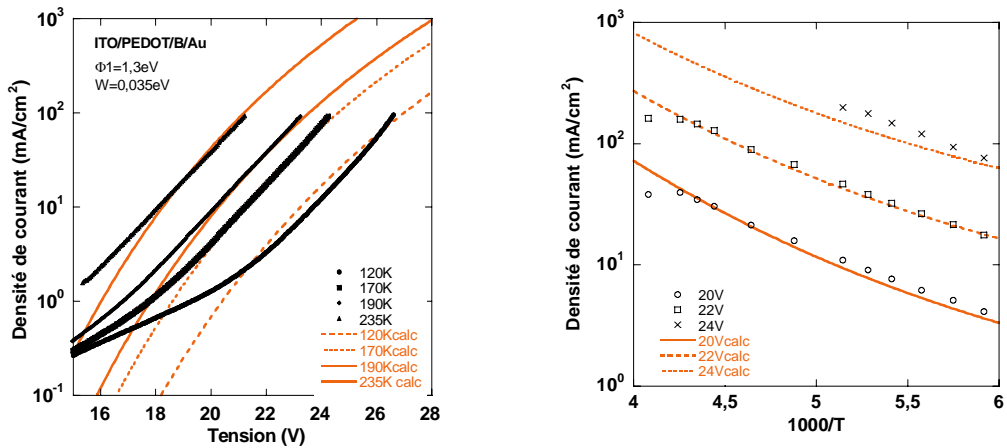


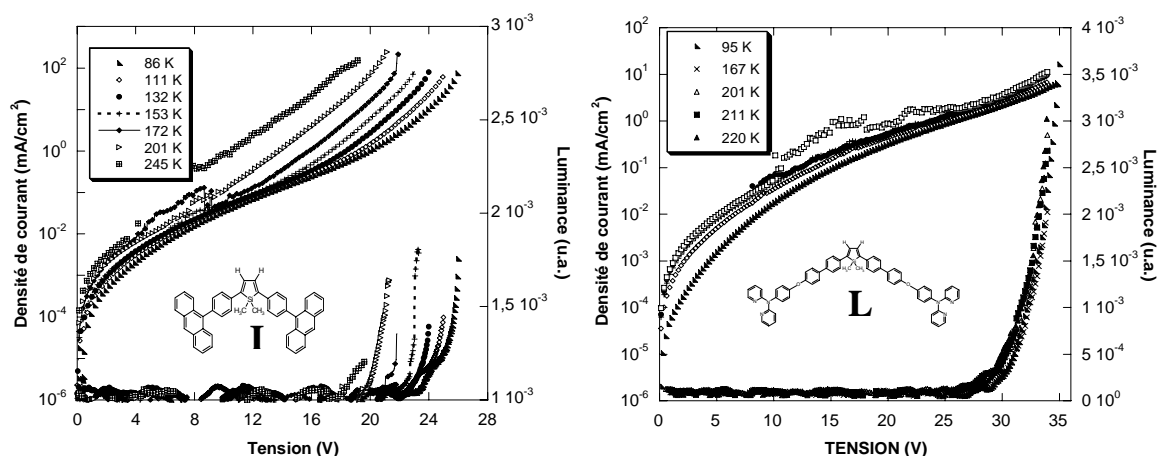
Figure 41 : Courbes expérimentales (points) et modélisation (lignes) des courbes I-V à gauche et du diagramme d'Arrhénius à droite pour un dispositif ITO/PEDOT/B (80 nm)/Au.

La dépendance du niveau LUMO avec la température, liée au mouvement des molécules par l'agitation thermique, est décrit dans le paragraphe suivant grâce à la structure cristalline obtenue par diffraction de RX de la molécule et aux calculs d'orbitales moléculaires.

### II.2.2.2 Confirmation du lien entre anthracène et LUMO = $f(T)$

Pour vérifier les résultats mis en évidence dans le paragraphe précédent, nous avons réalisé d'autres études en température sur des dispositifs ITO/PEDOT/Silole/Au pour deux autres molécules : une comprenant des antennes dipyridylamine et une seconde comprenant des anthracène. Ces molécules font l'objet du chapitre 4 et sont notées **I** et **L**.

Les caractéristiques mesurées entre 90 K et 240 K sont présentées sur la figure 42 pour les deux types de molécules. A gauche, le dispositif est basé sur la molécule **I**, constituée d'un cœur silole et d'anthracène en antenne. A droite, la molécule **L** est basée sur des dipyridylamine fonctionnalisées autour du cœur silole.



**Figure 42 : Courbes J-V-L entre 90 K et 240 K pour ITO/PEDOT/Silole I ou L (80 nm)/Au. La molécule I est constituée d'anthracènes associés au noyau silole, alors que pour L, ce sont des dipyridylamines.**

Ces deux structures de diode présentent un comportement similaire aux deux matériaux précédemment étudiés en couche émissive : aux fortes tensions, une « cassure » apparaît dans les caractéristiques  $J-V$ , accompagnée de l'apparition de la luminance. De plus, l'effet induit par la présence de l'anthracène est confirmé :

- Dans le cas de la molécule **L**, la luminance et les courants observés dans le domaine des fortes tensions ne sont pas dépendants de la température. Les mêmes mécanismes qu'avec **A** semblent intervenir.

- Dans le cas de **I**, une forte dépendance en température est observée pour les courbes  $J-V$  et  $L-V$ . Ici encore, l'agitation thermique permet à la molécule de relaxer de son état contraint vers un état proche de celui de la molécule dans le vide.

### II.2.2.3 Etude structurales et calculs d'orbitales moléculaires à l'état solide et en phase gazeuse

#### ➤ Etude de la structure de la molécule

Pour relier cette structure moléculaire à l'hypothèse de la contrainte engendrée en film mince et déduite des observations des courbes *J-V-L* précédentes, il faut examiner l'empilement moléculaire dans le cristal. La structure moléculaire de **B** à l'état solide a été étudiée par diffraction RX et est représentée sur la figure 43 à gauche. A droite, la structure de **B** en phase gazeuse est obtenue par des calculs dans le vide.

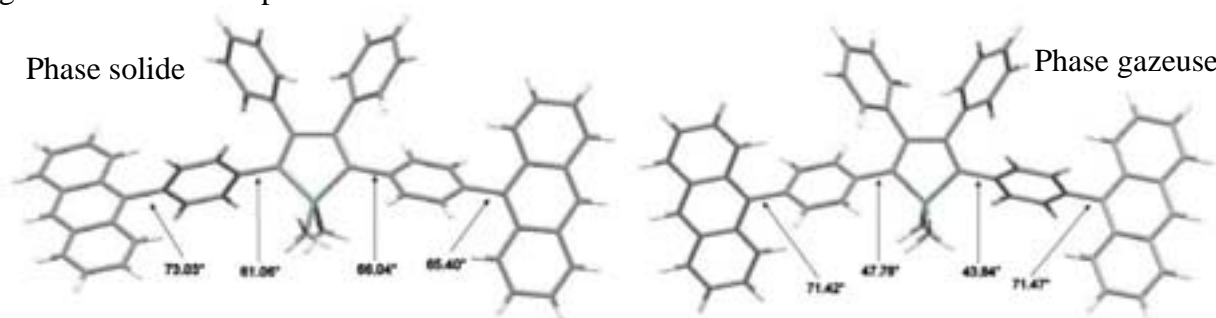


Figure 43 : Structure moléculaire de **B** à l'état solide obtenue par diffraction RX et calculée dans le vide en phase gazeuse.

A l'état solide, on remarque que la molécule n'est pas symétrique, ce qui est notamment visible sur les angles de torsion. Les angles entre le noyau silole et le noyau aromatique adjacent sont assez élevés. De plus, les angles entre ces mêmes noyaux phényles et les anthracènes sont remarquables : non seulement ils sont dissymétriques, mais en plus, la valeur de  $64^\circ$  est bien en dessous des valeurs minimales couramment rencontrées (environ  $70^\circ$ ). Cela est dû à une forte gêne stérique.

Pour comprendre l'origine de cette gêne stérique, regardons la maille élémentaire. Elle est composée de deux molécules tête-bêche comme représentée ci-dessous. On trouve quatre interactions courtes (tirets) dans ce dimère, dont deux qui semblent contribuer à la contrainte de l'anthracène et montrées par les deux flèches. Ces dimères sont ensuite associés entre eux par  $\pi$ -stacking pour former des chaînes supramoléculaires en zig-zag.

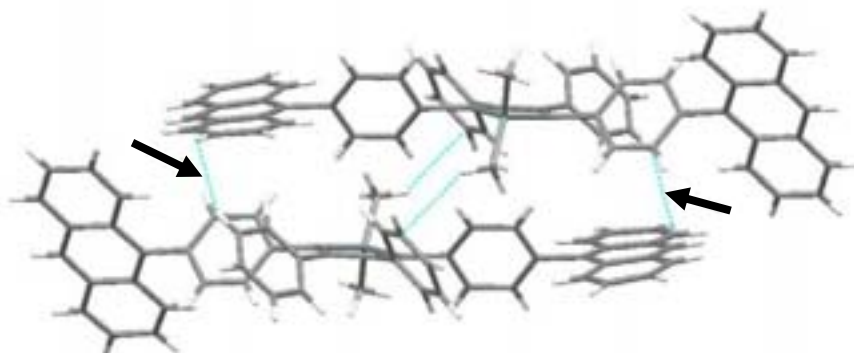


Figure 44 : Maille élémentaire du cristal de molécule **B** et contacts courts représentés par des tirets bleus. Les flèches montrent ceux qui contribuent à la contrainte des anthracènes.



Dans cet arrangement de dimères, ce sont les anthracènes « plans » qui sont impliqués dans ces interactions. Ainsi, au sein d'un dimère, les interactions courtes, formées par les recouvrements orbitaux, impliquent des anthracènes distordus, tandis qu'entre les dimères, ce sont entre les anthracènes plans que s'opèrent les recouvrements. **C'est donc la pression au sein du dimère qui génère les contraintes stériques.**

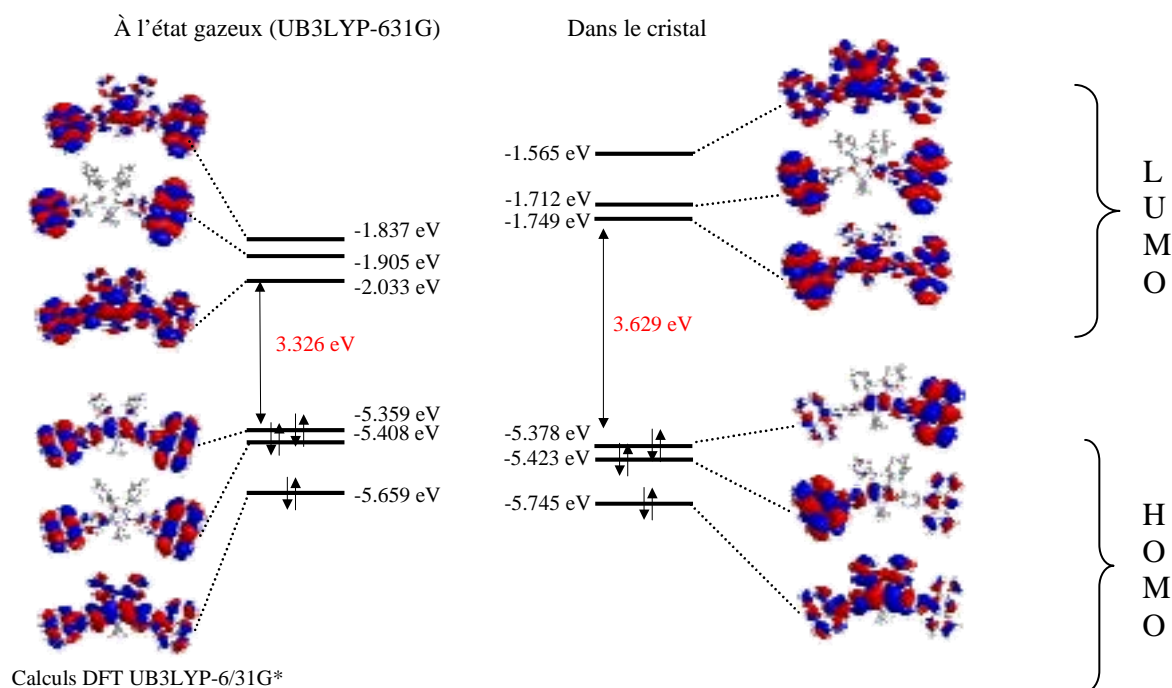
Considérons maintenant la molécule **en phase gazeuse**. Des calculs réalisés par DFT B3LYP-6-31G et effectués avec Gaussian03 montrent une **structure symétrique** et les angles de torsion entre le silole et le noyau aromatique et entre ce noyau et l'anthracène sont proches de 45° et de 71° respectivement.

#### ➔ Calculs moléculaires des orbitales

La délocalisation électronique au sein des molécules à l'état cristallin et en phase gazeuse a été calculée. Les orbitales HOMO et LUMO obtenues sont représentées figure 45. Les niveaux HOMO, HOMO-1, HOMO-2, LUMO, LUMO+1 et LUMO+2 sont représentés pour les deux états. Ces calculs moléculaires ont été réalisés par Philippe Gerbier.

On remarque que les orbitales moléculaires sont similaires à l'état gazeux et à l'état solide, les orbitales frontières HOMO/LUMO concernant l'ensemble de la molécule. La paire HOMO-1/LUMO+1 est surtout localisée sur les anthracènes, tandis que la paire HOMO-2/LUMO+2 concerne elle aussi l'ensemble de la molécule, mais avec un plus fort coefficient sur le silole que dans les HOMO/LUMO. On peut remarquer de plus, que la conjugaison est meilleure dans le cas de la molécule relaxée, ce qui est cohérent avec les angles de torsion décrits auparavant.

A l'état gazeux, le point essentiel est relatif au niveau LUMO : alors que le niveau HOMO est peu affecté d'une phase à l'autre ( $\Delta E \cong 19$  meV), le niveau LUMO est fortement stabilisé par rapport au cristal ( $\Delta E \cong 284$  meV). Ceci conduit à une réduction du gap HOMO-LUMO de 303 meV lors de la relaxation.



**Figure 45: Répartition électronique des orbitales moléculaires HOMO et LUMO sur la molécule B à l'état solide et gazeux.**

#### ► Bilan

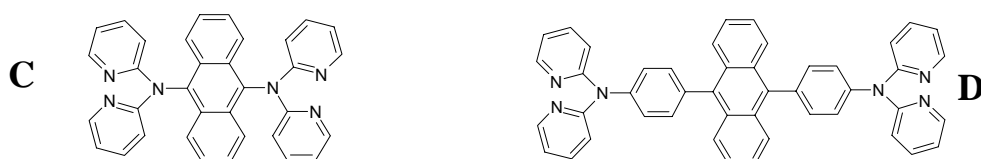
L'étude en température de la diode ITO/PEDOT/B/Au permet de mettre en évidence le courant de trous à basses tensions ainsi que le processus d'injection des électrons à forts champs. Celle-ci ne peut être une émission thermoélectronique étant donnée la barrière à l'interface. Lorsqu'on augmente la température, l'injection des électrons est facilitée, indiquant un transfert tunnel vers un niveau dépendant de la température.

Les études de diffraction RX d'un cristal de **B** montrent une structure moléculaire fortement distordue à l'état solide du fait de l'association du tétraphénylsilole et des anthracènes. Cela se traduit par une diminution de son affinité électronique par rapport à la phase relaxée (dans le vide), mise en évidence par les calculs d'orbitales moléculaires dans les deux phases.

Le modèle de transfert tunnel assisté thermiquement par une diminution de la barrière de potentiel (hauteur et épaisseur) implique une diminution de 250 meV de  $\phi_c$  entre 80 K et 300 K. Cette valeur est bien en accord avec les résultats du calcul des orbitales HOMO et LUMO pour la molécule en phase solide ou dans le vide. En conclusion, le cristal minimise son énergie en imposant une contrainte à la molécule. Il n'y a pas minimisation parallèle de l'énergie du cristal et de la molécule.

### II.3 ANTHRACENE : TRANSPORTEUR DE TROUS ET D'ELECTRONS (MOLECULES C ET D)

Les études précédentes sur **A** et **B** montrent que l'anthracène joue un rôle particulier dans les mécanismes d'injection et de transport. Pour préciser le rôle de l'anthracène, les deux molécules ci-dessous ont été synthétisées. Elles sont basées sur deux groupements dipyridylamine fonctionnalisés autour d'un cœur anthracène afin de faire une analogie entre le silole et l'anthracène. Molécule **C** : (Anthracen-9,10-yl)-bis-(di-pyridyn-2-yl-amine), Molécule **D** : [4-(Anthracen-9,10-yl)phenyl]-bis-(di-pyridyn-2-yl-amine)



#### II.3.1 Propriétés optiques

Le tableau 6 résume les propriétés optiques en solution et en film mince des deux molécules **C** et **D**. Les spectres d'absorption montrent les pics vibroniques entre 350 et 420 nm, caractéristiques de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  de l'anthracène [137].

L'émission de **C** est décalée vers le rouge de 70 nm par rapport à l'anthracène [138] du à l'effet donneur des atomes d'azote. Les groupements dipyridylamine apportent un effet d'antenne, comme pour les siloles puisque les rendements quantiques sont supérieurs à celui de l'anthracène seul ( $\Phi_{PL} = 0,36$ ).

La molécule **D** possède un phényle supplémentaire séparant les deux chromophores. Cela a pour effet d'augmenter le rendement quantique en accord avec l'augmentation du système  $\pi$  conjugué. Cependant, le phényle limite l'effet donneur des azotes. Par conséquent, un décalage vers le bleu apparaît pour la molécule **D**.

Par rapport au dérivé silole **A**, les propriétés optiques sont décalées vers le bleu pour **D** : Le gap optique  $E_o = 2,85$  eV et l'énergie d'ionisation mesurée en voltampérométrie cyclique sont plus élevés.

	$\lambda$ absorption eV (nm)		$\lambda$ émission eV (nm)		HOMO	LUMO
	Liquide	Solide	Liquide	Solide	Liquide	
<b>C</b>	x	2,89 (417)	2,63 (472)	2,54 (488)	5,6	2,8
<b>D</b>	3,13 (397)	3,08 (403)	2,76 (450)	2,69 (461)	5,5	2,7

Tableau 6 : Propriétés optiques des deux dérivés anthracène **C** et **D**.

### II.3.2 Performances de diodes monocouches

Les spectres d'électroluminescence des diodes ITO/PEDOT/C ou **D** (65 nm)/Ca/Al sont centrés à 2,41 eV (516 nm) et 2,55 eV (487 nm) pour **C** et **D** respectivement. Les coordonnées chromatiques calculées sont (0,34 ; 0,51) et (0,19 ; 0,34) respectivement et correspondent à la région bleu-vert. La Figure 46 présente les courbes *J-V* et *L-V* pour les deux dispositifs. Celles du dispositif basé sur **A** sont également représentées pour comparaison.

#### ➔ Etude de **C** et **D**

Les tensions de seuil sont quasiment identiques, ce qui est cohérent avec les niveaux d'injection de charge HOMO et LUMO proches pour les deux molécules. Jusqu'à  $V = 5,8\text{V}$ , les courbes de **A** et **D** montrent le même comportement. Au-delà, la molécule **D** voit son courant et notamment sa luminance augmenter par rapport à **C**. A 8V, plus d'un ordre de grandeur séparent les luminances des deux dispositifs alors que le courant de **D** est seulement quatre fois plus important.

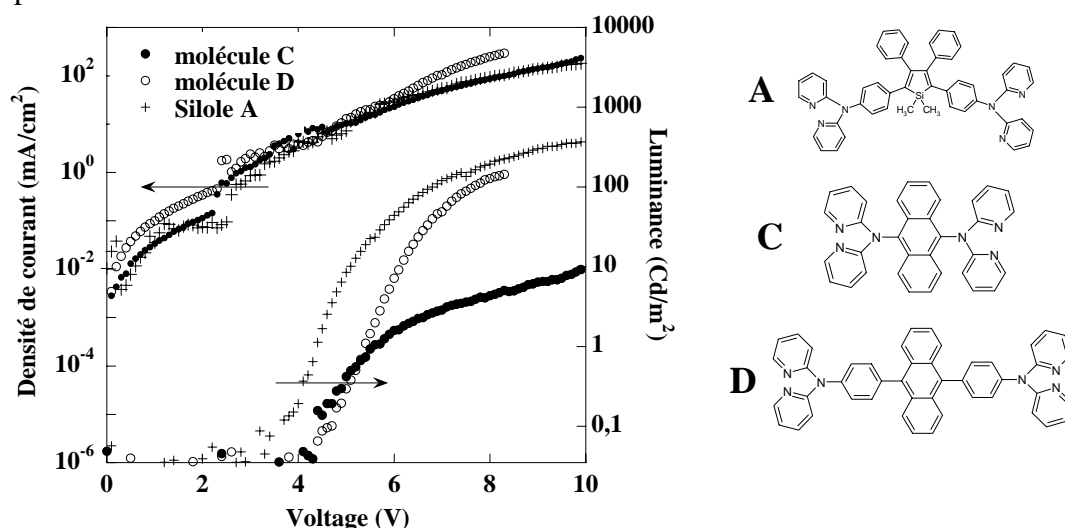


Figure 46 : Courbes *J-V-L* pour les dispositifs monocouches basés sur les deux dérivés anthracène **C** et **D** (65 nm). Les courbes *I-V-L* de ITO/PEDOT/Silole **A** (50nm)/Ca sont également représentées.

L'insertion du groupement phényle entre les deux chromophores favorise la structure moléculaire. Cela se confirme par les efficacités lumineuses : la molécule **D** permet d'atteindre une efficacité lumineuse  $L_e = 0,065\text{ Cd/A}$  et un rendement lumineux  $R_e = 0,026\text{ Lm/W}$  alors que le dispositif basé sur **C** atteint des performances dix fois moins bonnes.

#### ➔ Comparaison des performances de **D** et **A**

Par rapport au silole **A**, les tensions de fonctionnement sont légèrement supérieures. Cela peut être dû à l'épaisseur légèrement plus grande (50 nm pour **A**, 65 nm pour **D**) et à l'injection des trous facilitée pour **A** ( $IE = 5,2\text{ eV}$ ). Les courbes *J-V* et *L-V* montrent un comportement similaire. Pourtant, les recombinaisons radiatives sont plus efficaces avec **A** : les rendements de l'OLED sont inférieurs d'un facteur 3 avec **D**.

Malgré la baisse des performances pour les molécules basées sur un cœur anthracène, ces premiers résultats montrent un comportement électrique proche pour le dérivé silole **A** et son

analogue **D**. Pour préciser la nature du courant, le transport des charges a été étudié dans des dispositifs bipolaires et tout trous.

### II.3.3 Dispositifs tout trous et bipolaire

Nous avons fait varier la nature de la cathode pour étudier un dispositif tout trous avec de l'or et un dispositif bipolaire avec du calcium. Les courbes  $J$ - $V$ - $L$  correspondantes sont présentées dans la figure 47.

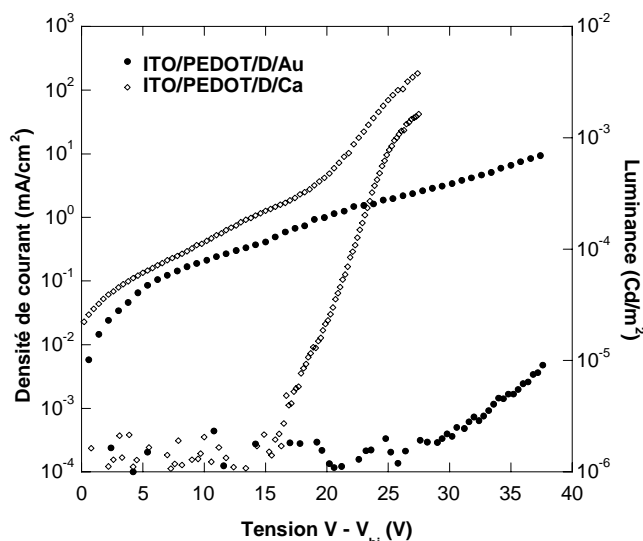


Figure 47 : Caractéristiques I-V-L pour deux structures de dispositif basés sur **D** : tout trous (ITO/PEDOT/D (140nm)/Au) et bipolaire (ITO/PEDOT/D (140nm)/Ca)

Le comportement de ces dispositifs est similaire à celui des diodes basées sur **A**. Jusqu'à 15 V, les courants sont proches avec de l'or et avec du calcium. De plus, à faibles champs, la barrière à l'interface organique / Au exclut l'injection des électrons. Pour des tensions supérieures à 15 V, le courant du dispositif bipolaire augmente brusquement et la luminance apparaît et croît rapidement. C'est significatif de la présence des deux porteurs. Dans le cas de l'or, la luminance n'apparaît qu'entre 25 V et 30 V. La limite en courant ne nous a pas permis d'aller à des tensions suffisamment grandes pour observer le changement de pente sur la courbe  $J$ - $V$ .

### II.3.4 Bilan de l'analogie entre anthracène et noyau silole

Les rendements en diode monocouche sont faibles mais la molécule pourrait être efficace en tant qu'hôte. En effet, Niu *et al.* ont étudié récemment un dérivé anthracène proche de la molécule **C**. Ils ont réalisé des diodes monocouches avec un mélange de PVK (poly(*N*-vinylcarbazole)) et de dérivé anthracène [139] et obtiennent des efficacités de 1,5 Cd/A.

Les résultats de ce paragraphe tendent à montrer que l'anthracène joue un rôle particulier dans l'injection et le transport des électrons. Nous l'avons dit dans la description de nos objectifs dans le chapitre précédent : l'anthracène est souvent exploité dans les dispositifs électroniques pour ses propriétés d'émission mais aussi pour la mobilité des trous qu'il engendre. L'étude de la molécule **D** montre que **selon son environnement, l'anthracène est capable de transporter également les électrons.**

### III. BILAN

---

Nous avons exposé dans ce chapitre les résultats optiques, structuraux et électriques des deux dérivés silole **A** et **B**. Ces deux molécules sont basées sur la fonctionnalisation de groupements transporteurs de trous pour transporter les électrons et les trous. A travers ces études, nous avons pu dégager certains résultats :

- ✦ Le rendement quantique et les performances en OLEDs témoignent des meilleures propriétés apportées par les groupements fonctionnalisés par rapport au tétraphénylsilole.
- ✦ Les deux groupements transporteurs de trous, dipyridylamine et anthracène apportent des propriétés différentes aux deux molécules **A** et **B** respectivement:
  - ⌘ Molécule **A** : cette molécule transporte les trous mais la balance de charges reste déséquilibrée. Les électrons sont les porteurs majoritaires et leur transport est limité dans le volume pour un dispositif bipolaire avec une cathode en calcium. Le modèle de Lampert décrit les caractéristiques  $J-V$  et mène à une densité de pièges de  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Pour le courant de trous, un modèle de transport intermoléculaire par saut (*hopping*) est mis en évidence. Enfin, la présence d'un dipôle à l'interface Au/**A** semble fortement probable.
  - ⌘ Molécule **B** : On observe une amélioration du courant de trous mais également une augmentation du courant d'électrons. La balance de charges est d'autant plus déséquilibrée. L'anthracène implique une dimérisation à l'état solide qui diminue la symétrie et augmente le gap de la molécule par rapport à la phase gazeuse. On observe ce phénomène sur les courbes  $J-V-L$  en fonction de la température : le niveau LUMO, et par conséquent l'injection des électrons est fonction de  $T$ .
- ✦ L'anthracène peut se comporter comme transporteur d'électrons et de trous suivant son environnement. Les molécules **C** et **D** mettent ce phénomène en évidence.

## Chapitre 4 : Optimisation des rendements d'OLEDs

Le chapitre trois nous a permis de dresser les propriétés optiques, électroniques et électriques des molécules **A** et **B** basées sur un cœur tétraphénylsilole avec un groupement transporteur de trous fonctionnalisé en positions 2 et 5.

Les meilleures performances de diode monocouche sont obtenues pour un dispositif de structure ITO / PEDOT / **A** 130 nm / Ca. L'efficacité lumineuse correspondante vaut  $L_e = 1$  Cd/A. Mais pour une telle épaisseur de couche organique émissive, les tensions de fonctionnement sont élevées.

Pour une épaisseur de 50 nm, **A** et **B** donnent des performances similaires et prometteuses pour des diodes monocouches. Pourtant, l'étude des verres organiques et des films minces, notamment pour **A**, montre une tendance à cristalliser par petites zones à l'état solide, ce qui est néfaste pour les performances et pour la durée de vie de la diode. De plus, le pouvoir émetteur, connu uniquement en solution, reste faible.

Ce chapitre est consacré à l'étude de neuf nouvelles molécules. Dans le but d'améliorer les rendements de diodes monocouches, la structure moléculaire de **A** et **B** a été modifiée. Plusieurs facteurs moléculaires jouent un rôle essentiel sur les performances des dispositifs :

- la balance de charges au sein de la couche émissive
- le rendement quantique en phase solide
- les propriétés filmogènes : il faut empêcher les phénomènes de cristallisation.

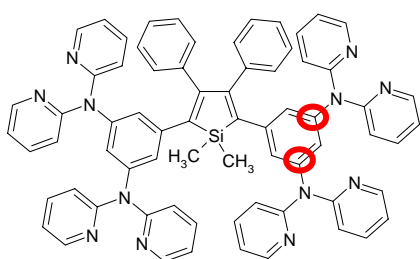




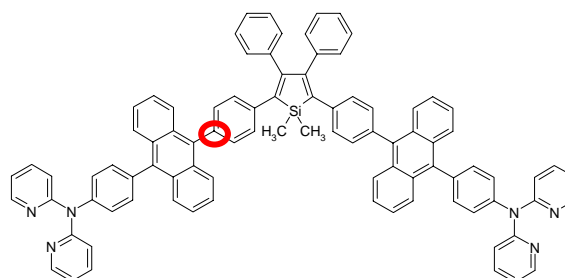
## I. BALANCE DES CHARGES AU SEIN DE LA COUCHE EMISSIVE (MOLECULES E ET F)

Nous avons montré dans le chapitre précédent que l'ajout des groupements dipyridylamine ou anthracène influence l'injection et le transport de charge au sein de la couche émissive. Malgré l'association de deux transporteurs de trous au noyau silole, la balance de charge n'est pas optimisée au sein de la couche émissive puisque le courant circulant dans la diode « tout trous » est inférieur au courant d'électrons de plusieurs ordres de grandeur (environ 3 pour **A** et 2 pour **B**). Or la balance de charges au sein de la couche émissive dans des dispositifs monocouches est un des facteurs essentiels favorisant les rendements lumineux [140] [141].

Les deux molécules **E** et **F** ci-dessous ont été synthétisées. Le nombre de transporteurs de trous a été doublé par rapport à **A** et **B** afin d'augmenter le courant de trous et de rééquilibrer la balance des charges.



**E** (positions méta)



**F** (position para)

La molécule **E** (*[5-(1,1-Diméthyl-3,4-diphényl-silol-2,5-yl)]Bis(N,N,N',N'-tétra-pyridin-2-yl-benzène-1,3-diamine)*), a deux groupements dipyridylamine en positions méta des phényles en 2,5 du silole, tandis que **F** (*10-[4-(1,1-Diméthyl-3,4-diphényl-silol-2,5-yl)phényl]anthracèn-9-yl)-bis-(dipyridin-2-yl-amine)*) a un groupement dipyridylamine et un groupement anthracène en position para des mêmes phényles. Les positions méta et para sont repérées par un cercle.

### I.1 PROPRIETES OPTIQUES ET STRUCTURALES

Les propriétés d'absorption et de fluorescence des deux molécules **E** et **F** en solution et en film mince évaporé sont résumées dans le tableau 7.

	<b>E<sub>max</sub> absorption</b> eV (nm)		<b>E<sub>max</sub> émission</b> eV (nm)		<b>Φ<sub>PL</sub></b> Liquide
	Liquide	Solide	Liquide	Solide	
<b>E</b>	3,28 (379)		2,47 (503)	2,43 (511)	0,038
<b>F</b>	3,19 (389)	2,84 (437)	2,46 / 2,7 (505/460)	2,47 (503)	0,04

Tableau 7 : Propriétés optiques des molécules **E** et **F**

L'émission de **E** est décalée vers le bleu de 0,2 eV par rapport à **A**. Cela s'explique par les atomes d'azote qui sont en position méta (et non plus en para) par rapport au silole. En effet, la

figure 48 montre la répartition de la densité d'électrons  $\pi$  sur l'orbitale HOMO du tétraphénylsilole. Les positions méta ne sont pas activées électroniquement, limitant les effets donneurs des atomes d'azote. Cela se confirme par le rendement quantique : en solution, celui-ci est comparable à celui de **A**. En film mince, l'étude quantitative de fluorescence réalisée sur des films de même épaisseur et dans les mêmes conditions, révèle une chute de  $\Phi_{PL}$  pour **E**.

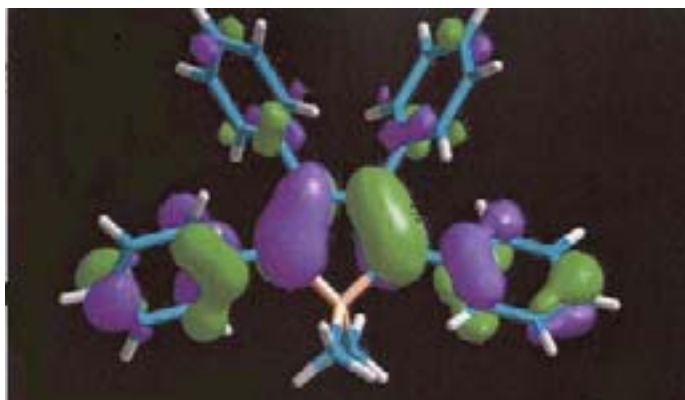


Figure 48 : Modélisation moléculaire de la HOMO du tétraphénylsilole.

Les substituants transporteurs de trous de la molécule **F** sont fonctionnalisés en position para, position activée électroniquement et pouvant être exploitée en insérant un groupement anthracène entre le noyau silole et la dipyridylamine. Le rendement quantique en solution est supérieur à celui de la molécule **B**, et égal à celui de **A**. La figure 49 montre la structure cristalline de **B** et **F**. Les angles de torsion, moins élevés dans le cas de **F**, permettent un transfert au sein de la molécule plus efficace, d'où le meilleur rendement quantique en solution et les caractéristiques optiques décalées vers le rouge, signe d'une meilleure délocalisation.

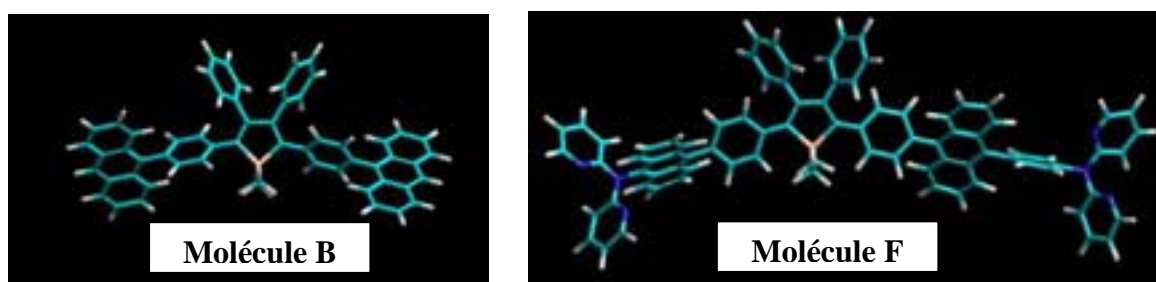


Figure 49 : Structures cristallines des molécules **B** et **F**. Les angles de torsion entre le silole et le phényle le séparant de l'anthracène sont plus grands pour la molécule **B**.

Les films évaporés de la molécule **F** ont été étudiés par microscope en lumière polarisée et présentent un aspect amorphe, sans zones cristallisées. De plus, les analyses DSC montrent une température de transition vitreuse élevée  $T_g = 193^\circ\text{C}$ . Une seconde transition de phase est observée à  $375^\circ\text{C}$ . Tout comme la molécule **B**, l'attribution de cette transition à la fusion de cristallites est à prendre avec précaution car la dégradation de la molécule peut également en être la cause.

Jusqu'ici, il semble que la molécule **F** soit la plus adaptée pour tenir le rôle de couche émissive dans un dispositif OLED. Les deux molécules sont testées en diode monocouche dans le prochain paragraphe pour confirmer ces résultats.

## I.2 COMPORTEMENT ET PERFORMANCES EN DIODE MONOCOUCHE

### I.2.1 Spectres d'électroluminescence

La figure 50 présente le spectre d'électroluminescences des diodes monocouches de structure ITO/PEDOT/**E** ou **F** 50 nm/Ca. Le spectre du dispositif basé sur **E** varie de façon significative avec la tension appliquée et est représenté pour deux tensions.

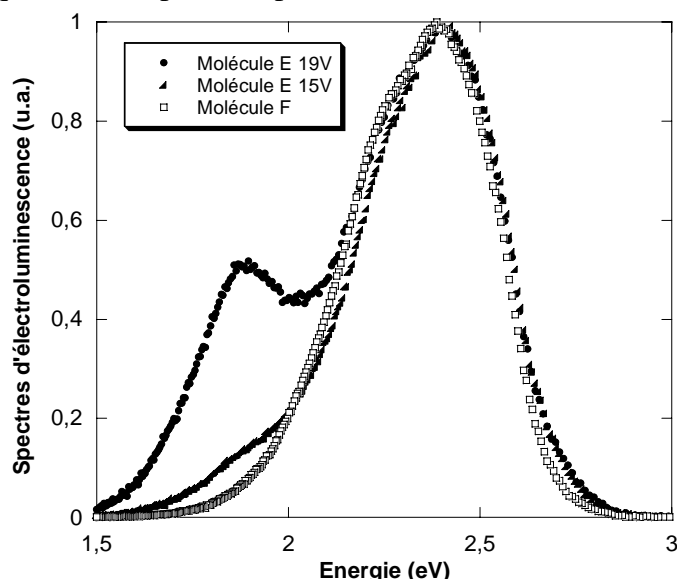


Figure 50 : Spectres d'électroluminescence des diodes ITO/PEDOT/**E** ou **F** (50nm)/Ca à 15V et 17V pour **E** et 6V pour **F**.

Les spectres des deux molécules sont centrés à 2,4 eV et laissent deviner une contribution à 2,25 eV (552 nm), tout comme la molécule **B** (

Figure 28). La molécule **E** a un comportement particulier : une contribution supplémentaire apparaît à 1,9 eV et augmente lorsque la tension augmente. De plus, elle n'est pas réversible : en appliquant de nouveau 15V après 19V, la contribution reste importante et on ne retrouve pas le spectre initial. Elle est due, soit à la formation d'excimères favorisés par le champ électrique puisqu'elle n'apparaît pas en fluorescence en film mince, soit à la dégradation de la molécule par le passage du courant ou par le champ électrique. Les coordonnées chromatiques du dispositif basé sur **F** sont ( $X=0,33$  ; 0,55) et sont stables sur la gamme de tension explorée. Celles du dispositif basé sur **E** varient entre ( $X=0,32$  ; 0,53) et ( $X=0,36$  ; 0,51) entre 15 V et 19 V.

## I.2.2 Comportement électrique

La figure 51 ci-dessous montre le comportement des molécules **E** et **F** insérées en couche émissive (50 nm) dans des dispositifs ITO/PEDOT/**E** ou **F**/Ca. Ces deux molécules, pour lesquelles le nombre de transporteurs de trous est le même, présentent un comportement totalement différent.

En accord avec l'étude précédente des positions électroniques participant à la conjugaison  $\pi$ , la molécule **E** présente de faibles performances. Les tensions de fonctionnement sont élevées. De plus, le courant d'électrons, majoritaire dans le domaine où il y a émission de lumière comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, semble perturbé : Dans le cas des molécules **A**, **B** et **F**, le changement de pente au niveau de la tension de seuil  $V_{th}$  est brutal. Ensuite, pour  $V > V_{th}$ , le courant augmente rapidement, tout comme la luminance. Or ce n'est pas le cas de la molécule **E** pour qui l'encombrement autour du noyau silole semble limiter sa faculté à transporter les électrons. En effet, les noyaux siloles sont écrantés par l'encombrement stérique des quatre dipyridylamines, ce qui nuit au passage des électrons d'une molécule à l'autre. En conséquent, le comportement de la diode est plus isolant que pour les autres molécules.

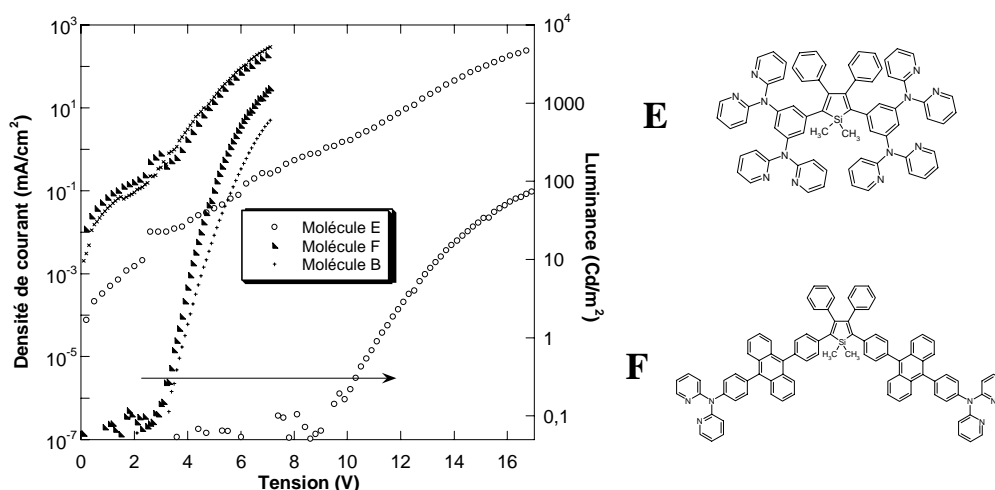


Figure 51 : Caractéristiques I-V-L pour des diodes ITO/PEDOT/E, F ou B (50 nm)/Ca/Al. Les courbes de la molécule B sont représentées pour comparaison.

Au contraire, la molécule **F** montre de bonnes propriétés. La tension de seuil,  $V_{th} = 2,9$  V, est légèrement inférieure à celle de la diode basée sur **B**. En terme de courants et de luminances, on observe un comportement différent : toujours par rapport à **B**, les courants sont légèrement inférieurs mais les luminances supérieures. Cela s'explique par l'amélioration de la balance de charges. En effet, comme dans le cas des molécules **A** et **B**, nous avons comparé les intensités relatives de fluorescence en film mince afin de déterminer l'origine de l'amélioration des rendements d'électroluminescence. Cette étude comparative montre que  $\Phi_{PL}(\mathbf{F}) < \Phi_{PL}(\mathbf{B})$ . Les rendements d'électroluminescence étant directement proportionnels au produit de  $\Phi_{PL}$  et de la balance de charge, on peut conclure que dans le cas de **F**, la balance des charges est améliorée par l'augmentation du nombre de transporteurs de trous fonctionnalisés autour du silole. Les rendements, résumés dans le tableau 8, confirment cette tendance.

Alors que la molécule **E** montre des performances inférieures de presque un ordre de grandeur par rapport à **A** et **B**, celles de **F**, pour une épaisseur de 50 nm, sont triplées ( $L_e = 0,18$  Cd/A et  $R_e = 0,09$  Lm/W pour **B**).

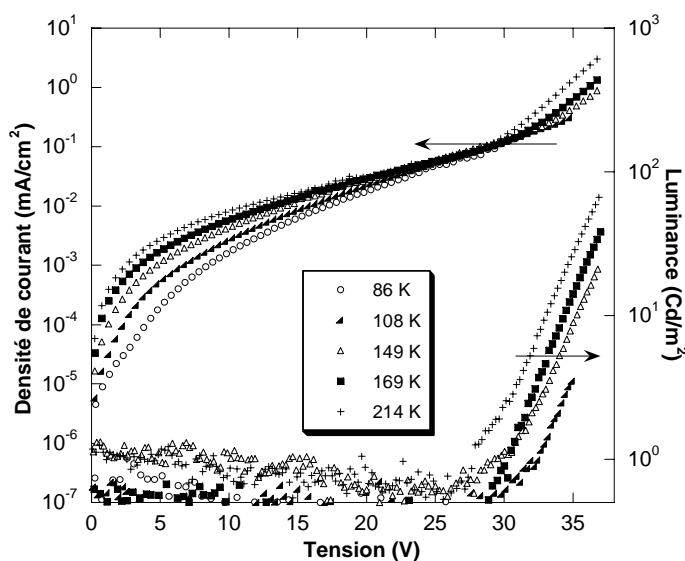
	EL (nm)	V <sub>th</sub> (V)	à 20 mA/cm <sup>2</sup>			à 100 mA/cm <sup>2</sup>		
			L (Cd/m <sup>2</sup> )	L <sub>e</sub> (Cd/A)	L <sub>e</sub> (Lm/W)	L (Cd/m <sup>2</sup> )	L <sub>e</sub> (Cd/A)	R <sub>e</sub> (Lm/W)
<b>E</b>	520	9	8	0,05	0,012	74	0,036	0,015
<b>F</b>	518	2.9	80	0,52	0,32	1460	0,75	0,35

**Tableau 8 :** Performances des OLEDs basées sur les molécules E et F de structure ITO/PEDOT/E ou F (50nm)/Ca.

### I.3 DISPOSITIF « TOUT TROUS »

La molécule **F** peut être considérée comme un hybride des molécules **A** et **B** puisqu'elle possède les transporteurs de trous de chacune. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la présence de l'anthracène ou de la dipyridylamine engendrait des mécanismes différents au sein de la couche émissive. Les études en température sur des dispositifs bipolaire et tout trous décrits dans ce paragraphe nous permettent de déterminer les processus intervenant dans le cas de F.

Les caractéristiques *I-V-L* mesurées pour le dispositif tout trous ITO/PEDOT/F 60nm/Au entre 90 K et 214 K sont représentées sur la figure 52. De même que pour **A** et **B**, deux domaines de tensions apparaissent. L'injection des électrons est impossible à faibles champs étant donnée la valeur de la barrière à l'interface LUMO/Au. Ainsi, le premier domaine, pour 0V < V < 25V correspond au courant de trous, tandis que le second, pour lequel le courant augmente fortement et la luminance apparaît, du fait de la présence des électrons.



**Figure 52 :** Caractéristiques I-V-L pour ITO/PEDOT/ F (60nm)/Au entre 90K et 214 K.

### I.3.1 Courant de trous

Le premier domaine s'étend de 0V jusqu'à 25V. Sur cette gamme de tension, le courant montre une dépendance avec la tension faible et intermédiaire par rapport à **A** et **B**. En effet, entre 0 et 15V,  $J$  augmente de deux ou trois ordres de grandeur selon la température (contre deux et quatre ordres de grandeur pour **A** et **B** respectivement). De plus, la densité de courant de trous est supérieure à celle de **A**. Enfin, l'activation thermique est faible ce qui montre un transport par saut entre molécules, comme dans le cas de la molécule **A**.

### I.3.2 Mécanisme d'injection des électrons

A partir de 25V, un second mécanisme apparaît. En effet, comme pour **A** et **B**, l'apparition de la luminance est accompagnée d'une rupture dans le comportement des caractéristiques J-V : le courant, majoritairement un courant d'électrons, augmente rapidement avec la tension. Etant donnée la valeur de la barrière énergétique à l'interface Au/**F**, l'injection ne peut se produire que par effet tunnel.

Comme pour la molécule **B**, ce transfert tunnel est activé thermiquement. Comme cela a été montré dans le chapitre précédent, l'anthracène est à l'origine de cette dépendance en température: l'arrangement en film mince apporte une contrainte moléculaire sur l'anthracène qui est distordu. Lorsque la température augmente, la molécule relaxe vers son état fondamental dans le vide pour lequel le niveau LUMO est plus bas. La dépendance en température est plus faible pour **F** que pour **B** : les énergies d'activation mesurées avec les courbes  $L-V$  et  $I-V$  sont proches,  $W \approx 55$  meV (contre  $W \approx 250$  meV pour **B**).

## I.4 BILAN

La synthèse de deux nouveaux dérivés silole, basés sur un transporteur d'électrons et quatre transporteurs de trous, nous a permis d'étudier la balance de charges au sein de la couche émissive. La molécule **E** ne donne pas les résultats escomptés du fait de la fonctionnalisation des entités dipyridylamine sur des positions n'intervenant pas dans la conjugaison au sein de la molécule. De plus, le transport intermoléculaire et le rôle du silole sont réduits par l'encombrement des dipyridylamines.

La molécule **F**, hybride de **A** et **B**, donne des résultats plus satisfaisants puisque les performances de diodes monocouches ITO/PEDOT/**F**/Ca sont triplées par rapport aux mêmes dispositifs basés sur **A** ou **B** pour une même épaisseur de couche émissive. Les courants circulant dans la diode basée sur **F** sont moins importants mais les luminances correspondantes sont plus élevées. Le rendement quantique de **B** en film mince étant supérieur à celui de **F**, la meilleure balance de charges au sein de la molécule **F** est sans aucun doute à l'origine de l'amélioration des performances.

Les études des mécanismes de transport et d'injection montrent que l'anthracène engendre les mêmes processus que pour la molécule **B**, c'est-à-dire un niveau LUMO dépendant de la température du fait de la relaxation de la molécule lorsque l'agitation thermique augmente.

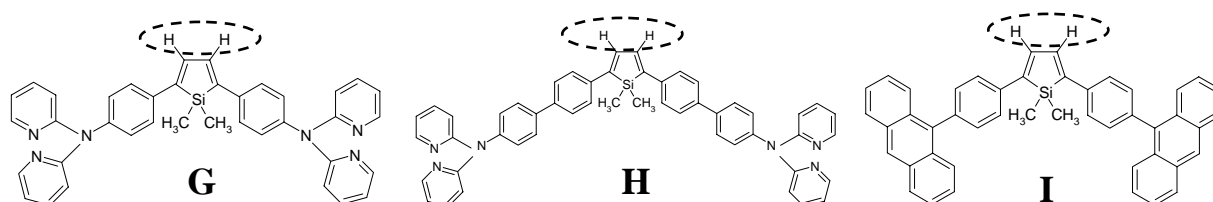
## II. ARRANGEMENT MOLECULAIRE EN FILM MINCE

Les résultats du chapitre 3 nous ont permis de déterminer les propriétés électroniques et structurales des molécules **A** et **B**. Malgré des performances de diodes monocouches encourageantes, ces dérivés silole présentent deux inconvénients majeurs : **un rendement quantique faible et une tendance à cristalliser en film mince**, notamment pour la molécule **A**. Les études des paragraphes qui suivent décrivent le comportement de sept nouvelles molécules. L'objectif, en les synthétisant, est de conserver le cœur silole et les deux groupements transporteurs de trous (anthracène ou dipyridylamine) tout en en modifiant les propriétés moléculaires de **A** et **B** à l'origine du pouvoir émetteur et de l'arrangement supramoléculaire à l'état solide.

### II.1 RENDEMENT QUANTIQUE ET PI-STACKING

Les faibles rendements quantiques en solution mesurés pour **A** et **B** sont liés aux groupements phényles qui peuvent tourner en solution et engendrer des désexcitations non radiatives. Même si ces rotations ne sont plus possibles en film mince, les phényles ont une influence sur l'arrangement intermoléculaire et sur les performances des OLEDs monocouches. La planarité engendrant une bonne conjugaison au sein de la molécule est également un élément important pour juger de la pertinence d'un matériau émissif dans les OLEDs.

Trois molécules basées ont donc été synthétisées (molécules **G**, **H** et **I**) : un atome d'hydrogène remplace les groupements phényles en position 3,4. En plus d'éliminer les rotations des phényles, ces hydrogènes doivent avoir pour effet de limiter la gêne stérique et donc améliorer la planarité de la molécule.



#### II.1.1 Comportement optique en solution et en film mince

Les propriétés optiques des trois molécules **G**, **H** et **I** en solution (dans du dichlorométhane) et en film mince sont présentées dans le tableau 9.

	$E_{\max}$ absorption eV (nm)		$E_{\max}$ émission eV (nm)		$\phi_{\text{PL}}$	HOMO	LUMO
	Liquide	Solide	liquide	solide			
<b>G</b>	3,14 (396)	3,0 (414)	2,25 (552)	2,28 (545)	0,18	5,04	2,78
<b>H</b>	2,97 (418)	3,0 (414)	2,37 (524)	2,30 (540)	0,97	x	X
<b>I</b>	3,01 (413)	2,98 (417)	2,5 (497)	2,39 (520)	0,22	x	X

Tableau 9 : Propriétés optiques des molécules **G**, **H** et **I** en solution et en film mince.

Les rendements quantiques mesurés pour **G** et **I** sont multipliés par 10 par rapport à **A** et **B**. La structure cristalline de **G** montre des angles de  $11^\circ$  entre les deux chromophores (contre  $48^\circ$  pour **A**). De même, les angles de torsion séparant les deux chromophores dans **I** sont de  $5^\circ$  (contre  $63^\circ$  pour **B**). Par conséquent, le degré de conjugaison est plus important pour **G** et **I**, comme en témoigne l'augmentation du rendement quantique et le déplacement vers le rouge en absorption.

La molécule **H** possède un phényle supplémentaire entre les deux chromophores par rapport à **G**. Les propriétés optiques d'absorption et d'émission de ces deux molécules à l'état solide sont similaires. Par contre, le rendement quantique de **H** en solution est remarquable car proche de 100 %. C'est le résultat d'une planéité largement améliorée par l'association des hydrogènes en position 3 et 4 et de l'extension du squelette pi conjugué par le phényle supplémentaire.

### II.1.2 Comportement en OLED monocouche

Maintenant que nous avons mis en évidence les propriétés optiques de ces molécules ainsi que le rôle des hydrogènes sur la structure moléculaire, intéressons nous à l'effet sur le comportement en diode monocouche. Pour cela, des diodes de structure ITO/PEDOT/Silole 50 nm/Ca ont été testées, dans le but de les comparer à celles réalisées avec **A** et **B**. Le tableau 10 résume les principales données des caractéristiques *I-V-L*.

	EL (nm)	X ; Y (CIE 1964)	$V_{th}$ (V)	À 20 mA/cm <sup>2</sup>			À 200 mA/cm <sup>2</sup> (V = 8, 17 et 12V pour G, H et I)		
				L (Cd/m <sup>2</sup> )	$L_e$ (Cd/A)	$R_e$ (Lm/W)	L (Cd/m <sup>2</sup> )	$L_e$ (Cd/A)	$R_e$ (Lm/W)
<b>G</b>	545	0,4 ; 0,57	3,6	5	0,03	0,02	60	0,037	0,012
<b>H</b>	554	0,45 ; 0,53	11	9	0,06	0,013	93	0,06	0,012
<b>I</b>	552	0,41 ; 0,53	7,4	10	0,07	0,02	105	0,08	0,02

Tableau 10 : Performances des OLEDs basées sur **G**, **H** et **I** : ITO/PEDOT/Silole (50 nm)/Ca.

Les performances obtenues ne sont pas celles attendues puisque elles sont entre 4 et 10 fois moins bonnes que pour **A** et **B**, malgré le rendement quantique bien supérieur.

La molécule **G** présente des tensions de fonctionnement et des densités de courant proches de celles de **A**, mais les recombinaisons sont moins efficaces.

La molécule **I**, directement comparable à **B**, montre le même comportement. Les tensions de fonctionnement sont cependant moins bonnes.

Pour finir, la molécule **H** montre un comportement singulier : cette molécule, particulièrement rigide, montre des tensions de fonctionnement élevées et des efficacités lumineuses faibles malgré son remarquable pouvoir émetteur en solution.

Les résultats observés en solution et à l'état solide, notamment en diode monocouche, montrent que le **pouvoir émetteur de la molécule n'est pas suffisant** pour prévoir le comportement en OLED. L'**arrangement supramoléculaire** joue un rôle primordial. Les propriétés moléculaires obtenues ici grâce à l'insertion d'un hydrogène en positions 3 et 4 engendrent des modifications sur l'organisation intermoléculaire. Bien qu'améliorant la conjugaison pi au sein de la molécule, celles-ci sont néfastes à l'électroluminescence. Dans le cas de la molécule **H**, le

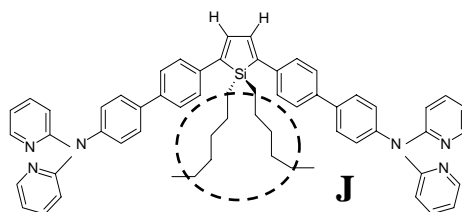


phényle supplémentaire accentue cet effet. Sa structure moléculaire doit favoriser un empilement de type pi-stacking, indésirable dans une OLED. Nous avons continué l'étude de cette molécule pour associer à ses propriétés d'émission un arrangement intermoléculaire en film mince approprié.

## II.2 INSERTION D'UNE CHAÎNE ALKYL

La molécule **H** présente le rendement quantique le plus élevé mais les performances en OLED les plus faibles, sûrement à cause de l'empilement intermoléculaire défavorable aux recombinaisons radiatives.

Afin d'exploiter ses propriétés à l'état liquide, tout en empêchant le pi-stacking en film mince, la molécule **J**, représentée ci-dessous, a été synthétisée. Les chaînes hexyl ( $C_6H_{13}$ ) remplacent les groupements  $CH_3$  fonctionnalisés sur le silicium en position 1 du noyau silole. Ce type de groupement est souvent utilisé en chimie organique pour limiter les empilements réguliers et la cristallisation [142].



### II.2.1 Effet sur les propriétés optiques et sur les performances des OLEDs monocouches

Le tableau 11 résume les propriétés optiques en solution et en film mince ainsi que les performances en diode monocouches de structure ITO/PEDOT/**J** ou **H** 50 nm/Ca.

	$E_{\max}$ absorption (eV)		$E_{\max}$ émission (eV)		$\Phi_{PL}$	$EL_{\max}$ eV (nm)	$V_{th}$ (V)	$L$ (Cd/m <sup>2</sup> ) à 20 mA/cm <sup>2</sup>	$L_e$ Cd/A à 20 mA/cm <sup>2</sup>
	Liquide	Solide	liquide	solide					
<b>J</b>	2,95 (421)	2,97 (418)	2,37 (524)	2,30 (540)	0,97	2,26 (550)	4	130	0,65
<b>H</b>	2,97 (418)	3,0 (414)	2,37 (524)	2,30 (540)	0,97	2,24 (555)	11	9	0,06

**Tableau 11 : Résumé des principales propriétés optiques en solution et en film mince ainsi que des performances en diode monocouche ITO/PEDOT/ **J** ou **H** (50nm)/Ca. Les valeurs de la molécule **H** sont reportées pour comparaison pour la même structure.**

Les spectres d'émission et d'absorption, tout comme le rendement quantique en solution, sont très proches de ceux de la molécule **H**, ce qui indique que les chaînes hexyl n'ont pas d'influence sur les propriétés électroniques de la molécule.

Par contre, d'un point de vue électrique, les dispositifs électroluminescents ont un comportement radicalement différent : les tensions de fonctionnement sont diminuées puisque la tension de seuil est presque divisée par 3, et le rendement lumineux atteint  $R_e = 0,35$  Lm/W à 7V (contre 0,01 pour **H**). De plus, les efficacités lumineuses sont considérablement améliorées, comme en témoignent les valeurs reportées dans le tableau 11 ci-dessus à 20 mA/cm<sup>2</sup>. Cette amélioration est confirmée aux plus fortes tensions puisqu'à 9V, on obtient 1000 Cd/m<sup>2</sup> et 0,75 Cd/A.

Les chaînes hexyl semblent, comme attendu, réduire le  $\pi$ -stacking responsable de la chute des rendements. Les recombinaisons radiatives sont ainsi favorisées au sein de la couche émissive pour une densité de courant inférieure. Pour expliquer ces résultats, nous avons analysé l'organisation des molécules au sein des films minces par des études de microscopie en lumière polarisée et de DSC.

### II.2.2 Discussion : arrangement moléculaire à l'état solide

La figure 53 montre l'étude des films minces de **H** (à gauche) et **J** (à droite) en lumière polarisée et révèlent deux morphologies différentes. La molécule **H** forme un film fortement organisé, tandis que **J** ne montre aucune biréfringence, indiquant que le film est totalement amorphe.

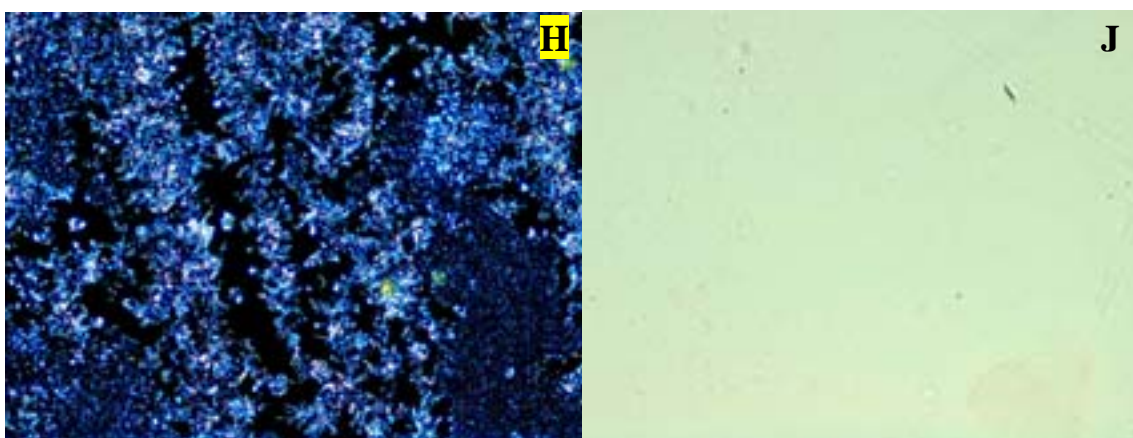


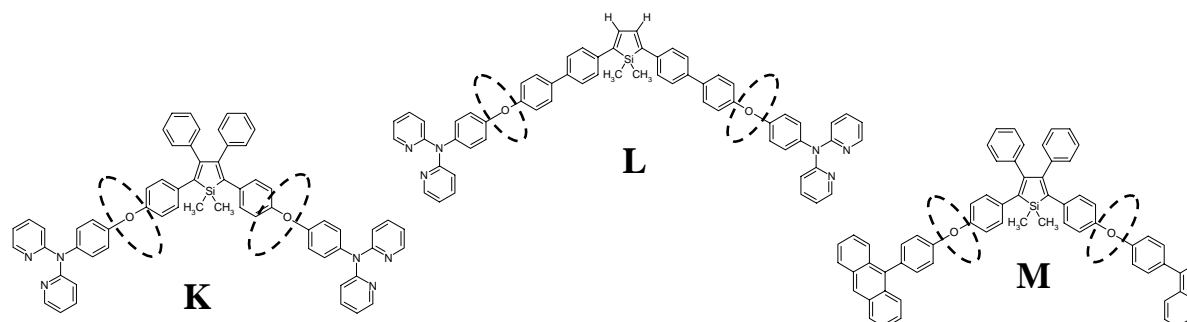
Figure 53 : Analyses des films minces en lumière polarisée des molécules **H** (à gauche) et **J** (à droite).

Les analyses DSC (non représentées) confirment cette tendance : le thermogramme du verre organique de **H** révèle seulement une transition du premier ordre à 260 °C correspondant au point de fusion du solide cristallin. Au contraire, celui de **J** montre une seule transition du second ordre à 98°C, correspondant à la température de transition vitreuse et indiquant un caractère amorphe.

Ainsi, l'introduction de chaînes hexyl induit l'apparition de degrés de liberté supplémentaires qui empêchent l'établissement de l'empilement moléculaire à longue distance observé dans le silole **H**, tout en conservant ses propriétés électroniques. En conséquence, les performances d'OLEDs sont nettement améliorées.

## II.3 INTRODUCTION D'UN PONT DIPHENYLETHER

Une autre alternative pour améliorer les propriétés filmogènes de molécules organiques consiste en l'insertion d'un pont diphenyléther, qui apporte une flexibilité significative [143]. Sur ce principe, trois molécules ont été synthétisées et sont représentées ci-dessous. Les molécules **K** et **L**, basées sur la dipyridylamine sont les dérivés silole analogues à **A** et **J** respectivement, tandis que la molécule **M**, basée sur l'anthracène, est à comparer à **B**.



### II.3.1 Modification des propriétés électroniques

Les propriétés optiques des trois molécules en solution et en film mince sont résumées dans le tableau 12. Contrairement à l'insertion de chaînes hexyl, il apparaît que le groupement éther modifie les propriétés électroniques des molécules.

	$E_{\max}$ absorption eV (nm)		E émission eV (nm)		Rendement quantique	HOMO (eV)	LUMO (eV)
	Liquide	solide	liquide	solide			
<b>K</b>	3,29 (378)	3,31 (375)	2,46 (505)	2,46 (505)	0,006	5,3	2,73
<b>L</b>	2,99 (415)	2,96 (420)	2,44 (509)	2,36 (526)	0,65	x	x
<b>M</b>	3,43 (362)	3,17 (392)	2,9 (428)	2,45 (507)	0,02	x	x

Tableau 12 : Propriétés optiques et électronique des molécules **K**, **L** et **M** en solution et en film mince.

L'insertion du groupement éther conduit à la rupture de conjugaison entre les deux chromophores [140] comme c'est mis en évidence par le décalage vers le bleu en absorption et en émission pour les trois molécules par rapport à leur analogue sans pont éther. De plus, les rendements quantiques en solution chutent, confirmant cette rupture au sein de la molécule.

### II.3.2 Propriétés structurale et agencement en film mince

Pour évaluer les propriétés filmogènes apportées par le groupement éther, des études de microscopie en lumière polarisée ont été réalisées sur **K**, **L** et **M**. Tout comme l'effet des chaînes hexyl, le pont éther a pour effet de rendre le film mince totalement amorphe, phénomène observé pour les trois molécules.

Des mesures complémentaires de DSC ont été réalisées. Les thermogrammes sont présentés sur la figure 54 et révèlent seulement une transition vitreuse à  $T_g = 98^\circ\text{C}$ ,  $96^\circ\text{C}$  et  $138^\circ\text{C}$  pour **K**, **L** et **M** respectivement confirmant la structure amorphe de ces trois matériaux.

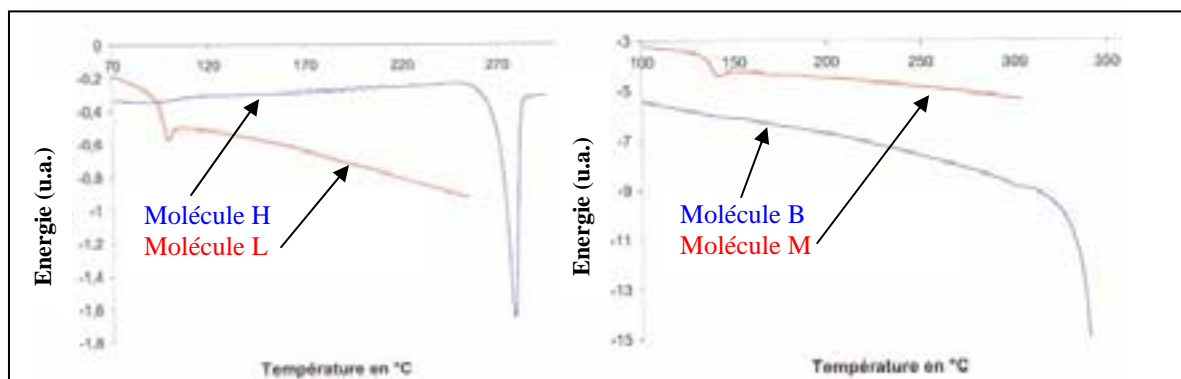


Figure 54 : Thermogrammes DSC des molécules H et L à gauche, et B et M à droite. Par rapport à H et B respectivement, les molécules L et M sont constituées d'un pont éther séparant les deux chromophores.

### II.3.3 Conséquence sur les performances de diode monocouches

Les valeurs pertinentes des caractéristiques intensité – tension et luminance - tension de diodes monocouches de structure ITO/PEDOT/**K**, **L** ou **M** 50 nm/Ca sont présentées dans le Tableau 13. Les coordonnées chromatiques et le maximum du spectre d'électroluminescence sont également reportés.

	EL (nm)	X ; Y (CIE 1964)	$V_{th}$ (V)	À 20 mA/cm <sup>2</sup>			À $V_{max} = 30, 10 \text{ et } 10V$		
				L (Cd/m <sup>2</sup> )	$L_e$ (Cd/A)	$R_e$ (Lm/W)	L (Cd/m <sup>2</sup> )	$L_e$ (Cd/A)	$R_e$ (Lm/W)
<b>K</b>	2,46	0,29 ; 0,52	18	5	0,03	0,003	5	0,03	0,003
<b>L</b>	2,35	0,35 ; 0,58	4,5	26	0,17	0,08	640	0,39	0,12
<b>M</b>	2,40	0,32 ; 0,55	4,2	21	0,14	0,06	290	0,19	0,06

Tableau 13 : Caractéristiques des OLEDs ITO/PEDOT/Silole (50nm)/Ca basées sur **K**, **L** et **M**.

Pour discuter de ces performances en OLED, analysons tout d'abord les molécules **K** et **L**, basées sur la dipyridylamine, puis la molécule **M** basée sur l'anthracène.

#### ➔ Silole et dipyridylamine (**K**, **L**)

L'électroluminescence des dispositifs basés sur ces deux molécules est décalée vers le bleu par rapport à leur analogue sans pont éther, du fait de la rupture de conjugaison.

Les performances obtenues avec la molécule **K** ne sont pas celles attendues : malgré des propriétés filmogènes plus adaptées, les rendements sont inférieurs et les tensions de fonctionnement plus élevées par rapport à **A**. L'insertion du pont éther modifie la structure moléculaire, mais aussi les propriétés électroniques de façon dramatique pour cette molécule.

A l'inverse, **L** présente des rendements près de 5 fois supérieurs ainsi qu'une tension de seuil  $V_{th}$  réduite de plus de la moitié par rapport au dispositif basé sur **H**. Malgré la diminution du rendement quantique en solution, la fonction éther engendre un empilement favorable aux recombinaisons radiatives. A la vue de ces observations, la molécule **L** semble intéressante pour réaliser un dispositif électroluminescent.

### ➔ Silole et anthracène (M)

Les caractéristiques d'électroluminescence de cette molécule sont très proches de celles du dérivé silole analogue sans pont éther (**B**), que ce soit du point de vue du spectre ou de celui des efficacités. Les angles de torsion mis en évidence au chapitre 3 pour **B** entre les deux chromophores, étaient déjà responsables d'une rupture de conjugaison. De plus, l'étude au microscope en lumière polarisée sur les films de **B** révélait déjà une structure amorphe. Ainsi, le pont éther ne semble pas jouer un rôle significatif en présence de l'anthracène.

Pour résumer, la fonction éther est adaptée dans le cas de la molécule **L** uniquement. Elle permet d'améliorer les propriétés filmogènes du matériau organique en empêchant un empilement défavorable aux recombinaisons radiatives, et en empêchant une éventuelle cristallisation réduisant considérablement les durées de vie des OLEDs.

Cette étude montre qu'il est important de trouver un **bon compromis entre les propriétés électroniques (rendement quantique) et l'arrangement supramoléculaire à l'état solide.**

### III. OLEDS A STRUCTURE BICOUCHE

Dans la première partie de ce chapitre 4, nous avons vu que la balance de charges au sein de la couche émissive dans un dispositif monocouche est un des facteurs majeurs limitant les efficacités lumineuses. Dans notre cas, il faut améliorer le courant de trous puisque les porteurs majoritaires sont les électrons. Outre l'approche chimique décrite auparavant, une autre solution pour améliorer la proportion trous / électrons dans la couche de dérivé silole, consiste à ajouter un transporteur de trous entre l'anode et le matériau émissif.

#### III.1 STRUCTURE ELECTRONIQUE DES DISPOSITIFS

Les dispositifs bicouches étudiés sont basés sur la structure ITO/PEDOT/TPD/Silole 50 nm/Ca. L'ajout du transporteur de trous, le TPD (figure 7) doit avoir deux effets : d'une part, selon la valeur de la barrière à l'interface  $\text{HOMO}_{\text{TPD}} / \text{HOMO}_{\text{Silole}}$ , l'injection des trous va être facilitée (ou pas), et une diminution (augmentation) des tensions de fonctionnement doit apparaître. De plus, il est couramment observé qu'avec une barrière énergétique à l'interface  $\text{LUMO}_{\text{silole}} / \text{LUMO}_{\text{TPD}}$  supérieure à environ 0,7 eV, les électrons peuvent être bloqués et confinés dans l'EML-ETL [31, 40]. D'autre part, l'insertion d'une couche de transporteur de trous permet d'éloigner la zone de recombinaisons de l'anode et donc de limiter les pertes non radiatives, non négligeables près des électrodes. La structure des dispositifs reportés dans ce paragraphe est schématisée ci-dessous. Les niveaux HOMO et LUMO du TPD sont relevés dans la littérature ainsi que les travaux de sortie des électrodes. [144].

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, les mesures de LUMO par voltampérométrie cyclique sont à prendre avec précaution puisque les mesures d'IPES, permettant d'obtenir le gap de transport en film mince sont, en général, inférieures.

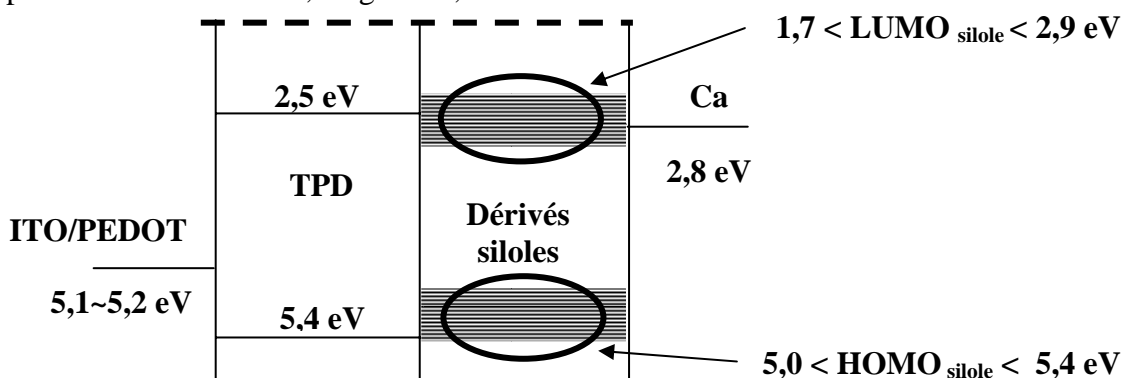


Figure 55 : Représentation des structures bicouches étudiées dans ce chapitre. Les valeurs HOMO et LUMO sont mesurées par électrochimie.

Parmi les précédentes molécules décrites en monocouche, nous avons sélectionné celles qui semblaient les plus pertinentes en fonction de leurs propriétés filmogènes et de leurs performances en diode monocouche. Les molécules étudiées en dispositif bicouche sont donc les molécules **B**, **F**, **J** et **L** (leurs structures sont représentées sur la figure 55). Nous analysons d'une part les spectres d'électroluminescence pour évaluer la position de la zone de recombinaison. D'autre part les caractéristiques électriques sont présentées.

### III.2 SPECTRES D'ELECTROLUMINESCENCE

Les spectres d'électroluminescence des dispositifs bicouches de structure ITO/PEDOT/TPD 20nm/Silole 50 nm/Ca sont présentés ci-dessous.

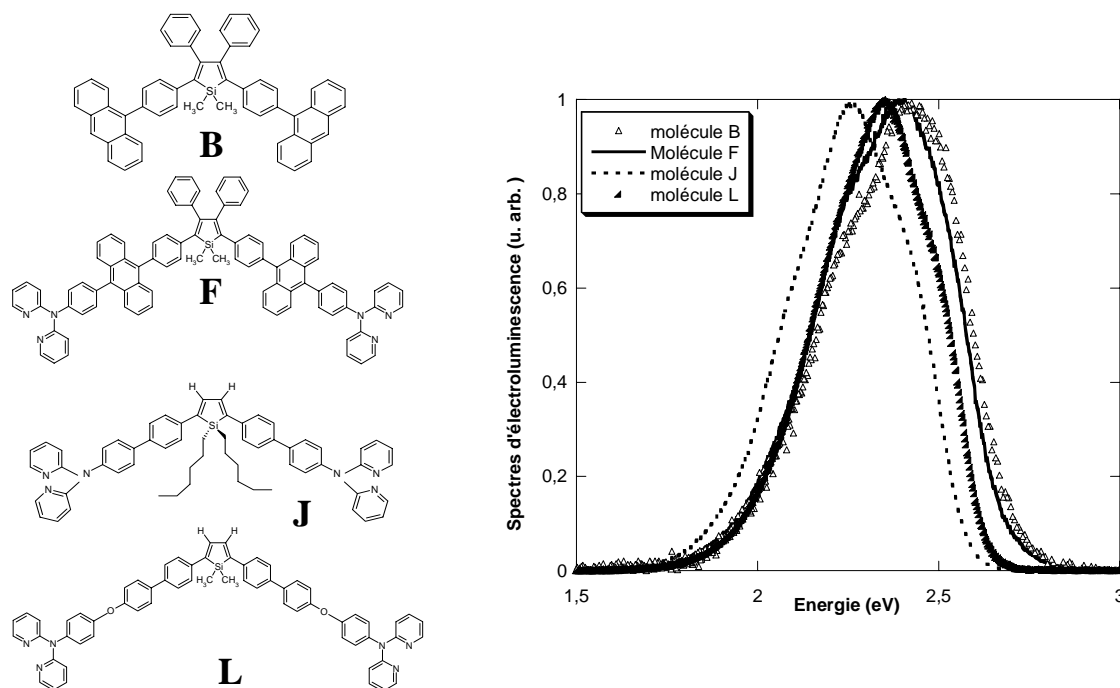


Figure 56: Spectre d'électroluminescence (à droite) d'OLED bicouche : ITO/PEDOT/TPD (20 nm)/Silole (50 nm)/Ca/Al

Les spectres montrent que les recombinaisons radiatives ont lieu uniquement dans la couche de dérivé silole. En effet, les émissions sont centrées à 2,41 ; 2,40 ; 2,25 et 2,35 eV pour **B**, **F**, **J** et **L** respectivement. Ces valeurs sont les mêmes que celles observées sur les spectres d'électroluminescence des diodes monocouches correspondantes. De plus, aucun élargissement de spectre n'apparaît aux faibles énergies, ce qui exclue la formation d'exciplexes à l'interface entre l'état excité du dérivé silole et l'état fondamental du TPD [145], [146, 147].

Nous avons étudié ces spectres en fonction de la tension appliquée pour vérifier que l'observation précédente est valable sur la gamme de tensions explorée : aucune variation n'apparaît. Cela peut avoir deux origines : soit les trous sont injectés dans le silole avant qu'il n'y ait recombinaison dans le transporteur de trous, soit la barrière à l'interface LUMO<sub>TPD</sub>/LUMO<sub>silole</sub> interdit le passage des électrons dans le TPD.

### III.3 INFLUENCE SUR LES PERFORMANCES DES OLEDs

Les caractéristiques *I-V-L* des dispositifs bicouches ont été mesurées pour évaluer l'effet du transporteur de trous. Les rendements  $L_e$  et  $R_e$ , calculés à partir de ces courbes, sont représentés sur la figure 57. Les rendements des dispositifs monocouches sont également représentés pour plus de clarté dans la comparaison.

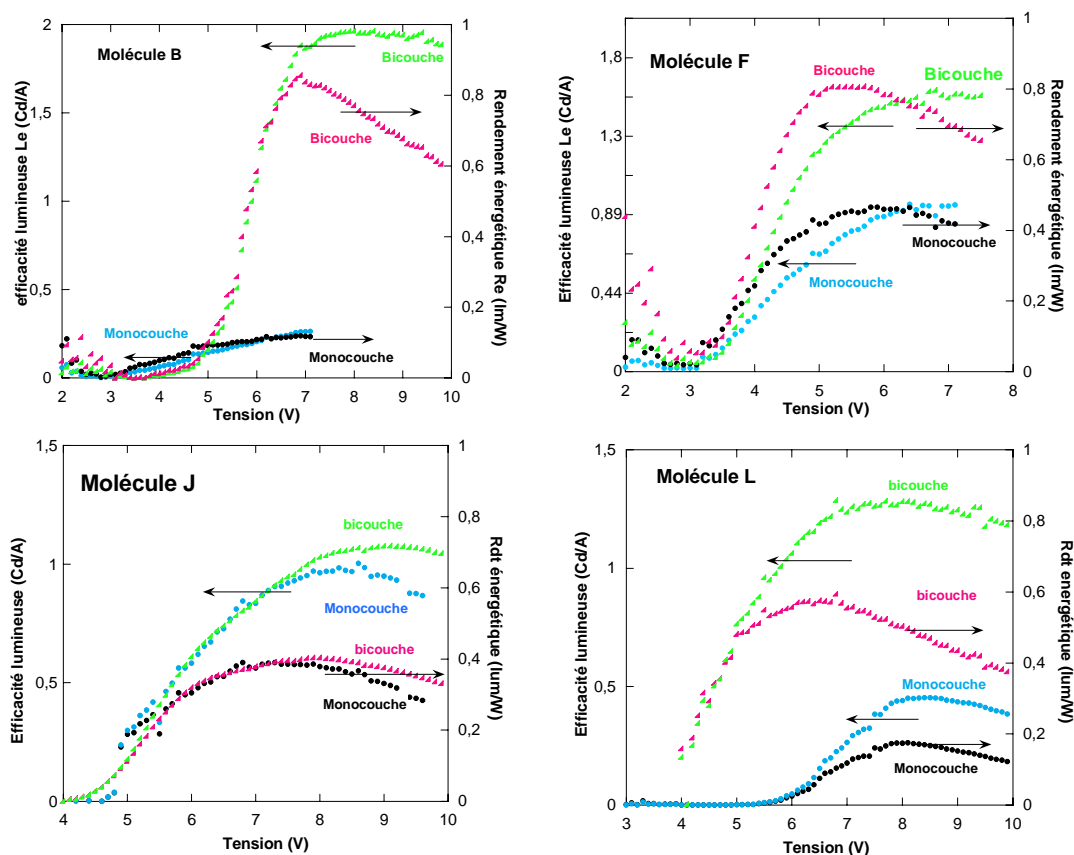


Figure 57 : Efficacités et rendements lumineux des dispositifs bicouches ITO/PEDOT/TPD/Silole (50 nm)/Ca basés sur les molécules B, F, J et L. Les courbes correspondant aux dispositifs monocouches sont également représentées pour comparaison.

L'ajout d'un transporteur de trous améliore les rendements pour chaque molécule. Cependant, celles-ci présentent des comportements différents :

#### ☛ Molécule B

La tension de seuil est légèrement supérieure avec le HTL, indiquant une moins bonne injection de trous due à une contrainte supplémentaire à l'interface TPD/B. Le courant traversant la diode bicouche est en outre moins élevé pour une tension donnée. Les rendements sont supérieurs pour la diode monocouche jusqu'à 5V. A partir de cette tension, les rendements  $L_e$  et  $R_e$  des diodes bicouches augmentent brutalement jusqu'à atteindre 1,96 Cd/A et 0,84 Lm/W respectivement. Ces valeurs, sept fois supérieures à celles des diodes monocouches, montrent qu'une fois que les trous sont injectés dans la couche émissive, la balance des charges et par conséquent les recombinaisons sont améliorées.

#### ☛ Molécule F

La tension de seuil est identique en monocouche ou en bicouche et les courants circulant dans la diode sont similaires. La luminance est par contre améliorée ce qui signifie que la balance des charges est améliorée puisque pour un même courant circulant dans la diode, les recombinaisons radiatives sont plus importantes. Cet effet est confirmé par les rendements qui sont doublés en diode bicouche.



☛ **Molécule J**

Avec cette molécule, la tension de seuil est légèrement améliorée et le courant traversant la diode est supérieur en bicouche à une tension fixée. Les recombinaisons radiatives sont également supérieures. En conséquence, les rendements ne sont que légèrement améliorés.

☛ **Molécule L**

La tension de seuil est ici nettement améliorée indiquant une meilleure injection de trous. Les courants traversant la diode sont légèrement supérieurs par rapport à celui traversant la diode monocouche. L'augmentation des luminances est plus marquée. En conséquence, les rendements sont augmentés d'un facteur 3 à des tensions de fonctionnement inférieures.

Ainsi, ces résultats de diodes bicouches montrent que confiner les porteurs dans la couche émissive s'avère efficace. L'importance de l'efficacité dépend de la balance de charge initiale dans la couche de dérivé silole. Il serait possible d'améliorer encore le système en réalisant des structures PIN, comme Novaled.

## IV. BILAN

---

Dans ce chapitre, grâce à une dizaine de molécules, nous avons tenté d'améliorer les performances d'OLEDs. Pour cela nous avons connecté les propriétés électroniques en solution, l'arrangement supramoléculaire en film mince et les performances d'OLEDs monocouches. Dressons un bilan des résultats importants de ce chapitre :

- Afin d'améliorer les performances des OLEDs sans multiplier les étapes de fabrication du dispositifs, une approche chimique a été réalisée pour améliorer les propriétés intrinsèques de la molécule. En modifiant le nombre de chromophores autour du noyau silole, il est possible de jouer sur la balance de charges au sien de la couche émissive. Ainsi, la molécule **F** offre des performances de 1 Cd/A et 0,4 Lm/W avec une tension de seuil de 2,9V.
- L'étude des groupements en positions 3 et 4 montre que le rendement quantique n'est qu'un indice pour juger de la performance d'une molécule émissive en OLED. En effet, en éliminant les mouvements de rotation des phényles induisant des désexcitations non radiatives et en augmentant la rigidité de la molécule, le rendement quantique en solution approche les 100 % (molécule **H**). Mais en contre partie, il se forme un empilement moléculaire en film mince résultant des interactions  $\pi$ - $\pi$ . Ce phénomène nuit clairement aux performances des diodes.
- Afin de conserver les bonnes propriétés de fluorescence obtenues mais en essayant d'éliminer l'empilement observé, deux solutions ont été étudiées :
  - ⌘ Le fait de substituer une chaîne hexyl à la place du groupement CH<sub>3</sub> en position 1 du silole empêche le  $\pi$ -stacking sans modifier les propriétés électroniques. Par conséquent, les efficacités des OLEDs gagnent un ordre de grandeur et atteignent 1000 Cd/m<sup>2</sup>, 0,77 Cd/A et 0,35 Lm/W à 9V.
  - ⌘ La fonction éther, insérée entre le noyau silole et les chromophores substitués en position 2 et 5, agit de façon différente mais se révèle également efficace lorsqu'elle est insérée dans la molécule **H**. En effet, les propriétés électroniques sont modifiées du fait de la rupture de conjugaison, mais, malgré un rendement quantique diminué, les performances des OLEDs sont nettement améliorées (molécule **L**).
- **Ces résultats nous enseignent que le rendement quantique des molécules émissives ne reflète pas à lui seul de comportement des diodes. L'arrangement supramoléculaire joue également un rôle fondamental car il influe notamment sur le transport des charges.**

## Tableau récapitulatif des données optiques, électriques et structurales

	$\Phi_{PL}$ (liquide)	HOMO /LUMO	$E_o$ (eV) (absorption en film mince)	$E_{max}$ (eV) (PL en film mince)	$E_{max}$ EL (eV)	DSC (°C)	Lumière polarisée
<b>A</b>	0,04	5,2/2,8	2,56	2,29	2,28	$T_g=171$ $T_f=240$	cristallisation
<b>B</b>	0,015	5,3/2,4	2,78	2,45	2,38	$T_f=345$	Amorphe
<b>E</b>	0,038	xx	xx	2,43	2,4	x	Xx
<b>F</b>	0,04	xx	2,82	2,47	2,4	$T_g=193$ $T_f=375$	Amorphe
<b>G</b>	0,18	5,04/2,78	2,44	2,28	2,28		Cristallisation
<b>H</b>	0,97	xx	2,45	2,30	2,24	$T_f=260$	Cristallisation
<b>I</b>	0,22	xx	2,58	2,39	2,25	$T_g=196$ $T_f=358$	Amorphe
<b>J</b>	0,97	xx	2,49	2,30	2,26	$T_g=98$	Amorphe
<b>K</b>	0,006	5,3/2,73	2,73	2,46	2,46	$T_g=98$	Amorphe
<b>L</b>	0,65	xx	2,53	2,36	2,35	$T_g=96$	Amorphe
<b>M</b>	0,02	xx	2,77	2,45	2,40	$T_g=138$	Amorphe

	$V_{th}$ (V)	A 20 mA/cm <sup>2</sup>			* à 100 ou 200 mA/cm <sup>2</sup>		
		L	$L_e$	$R_e$	L	$L_e$	$R_e$
<b>A</b>	3,5	26	0,17	0,095	370	0,20	0,06
<b>B</b>	3,1	25	0,16	0,1	350	0,18	0,09
<b>E</b>	9	8	0,05	0,012	74	0,036	0,015
<b>F</b>	2,9	80	0,52	0,32	1460	0,75	0,35
<b>G</b>	3,6	5	0,03	0,02	60	0,037	0,012
<b>H</b>	11	9	0,06	0,013	93	0,06	0,012
<b>I</b>	7,4	10	0,07	0,02	105	0,08	0,02
<b>J</b>	4	130	0,65	0,30	1000	0,75	0,27
<b>K</b>	18	5	0,03	0,003	5	0,03	0,003
<b>L</b>	4,5	26	0,17	0,08	640	0,39	0,12
<b>M</b>	4,2	21	0,14	0,06	290	0,19	0,06

Ces valeurs sont données pour des OLEDs ITO/PEDOT/silole 50 nm/Ca

\* E,F, J,L : à 100 mA/cm<sup>2</sup> pour les 2iemes valeurs

Les autres : a 200 mA/cm<sup>2</sup>



## ***Chapitre 5 : Les dérivés du butadiène : une approche aux diodes blanches monocouches***

Les dérivés du butadiène sont obtenus à partir des dérivés du silole en ouvrant le cycle central et en supprimant l'atome de silicium. Il était naturel de compléter l'étude des dérivés du silole en étudiant cette famille. Lorsque nous nous sommes penchés sur cette nouvelle famille de molécules, l'objectif était d'évaluer le rôle de l'atome de silicium en comparant les propriétés obtenues à celles des siloles exposées dans les deux chapitres précédents. Au fur et à mesure des différentes études réalisées, certaines propriétés se sont révélées particulièrement intéressantes.

Dans une première partie, les comportements optiques et électriques des deux molécules **N** et **O**, provenant des dérivés siloles **A** et **B**, sont exposés.

Ensuite, pour augmenter les performances des OLEDs, la structure moléculaire a été modifiée, sans changer l'architecture de l'OLED. Ainsi, de la même façon que pour les siloles, les **rendements quantiques, les propriétés filmogènes et donc les rendements d'électroluminescence ont été étudiés et corrélés**. Cela nous a permis de mettre en évidence des comportements particuliers qui nous ont conduit à réaliser des **diodes blanches monocouches non dopées**.

Enfin, cette émission étant particulièrement intéressante, nous avons essayé d'améliorer ses caractéristiques, d'une part en modifiant la structure du dispositif et d'autre part en ayant recours à l'ingénierie moléculaire



## I. GENERALITES

La famille de molécules basées sur le 2,5-Diphénylsilole est connue pour donner une famille de dérivés butadiène correspondants [99]. Comme le montre la figure 58, les *trans*-butadiènes ont été synthétisés par une dégradation nucléophile du silole à l'aide d'anions fluorures avec des rendements de réaction entre 64 % et 84%.

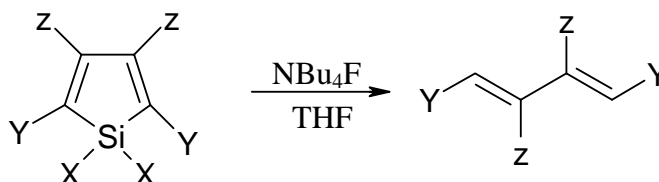


Figure 58 : Voie de synthèse pour obtenir les *trans*-butadiènes à partir des siloles.

Ces molécules sont très peu étudiées en électronique organique, principalement du fait de leur structure *trans* particulière. Yamaguchi *et al.* [100, 148] ont résolu la structure RX du composé 2,3-diphényl-1,4-bis(*p*-méthoxyphényl)-1,3-butadiène, noté **BPOMe** sur la Figure 59. Le squelette butadiène est en position *trans* contrairement aux dérivés siloles. La structure se révèle complètement plane, ce qui devrait avoir pour conséquence une meilleure conjugaison pi entraînant un décalage vers le rouge. Pourtant, le spectre d'absorption de cette molécule montre un maximum décalé vers le bleu d'une trentaine de nanomètres par rapport à son silole analogue. L'absence de silicium et la configuration *trans* conséquente ont donc des effets significatifs sur les propriétés électroniques de ces molécules. Le décalage du spectre d'absorption vers les grandes énergies signifie que le gap de la molécule est plus grand, autrement dit, que le niveau LUMO, particulièrement influencé par la présence de l'atome de silicium, est plus haut dans le cas des butadiènes. Cela montre bien le rôle de l'atome de silicium qui engendre une configuration *cis* de la molécule, sans pour autant former un noyau aromatique comme cela a été discuté précédemment.



Figure 59: Dérivés butadiènes rencontrés dans la littérature.

Par ailleurs, la structure *trans* est beaucoup moins rigide et est source de recombinaisons non radiatives. En effet, B. Z. Tang *et al.* ont observé de faibles rendements de photoluminescence en solution avec la molécule 1,2,3,4-Tetraphénylbutadiène [148], notée **TPB** sur la Figure 59. Ils les attribuent à une conjugaison inefficace due aux rotations de la structure. Cette molécule a été utilisée dans des diodes électroluminescentes en tant que dopant du PVK (poly(*N*-vinylcarbazole)) [149, 150]. Les butadiènes n'ont pas été exploités en OLED à cause du rendement quantique trop faible en solution.

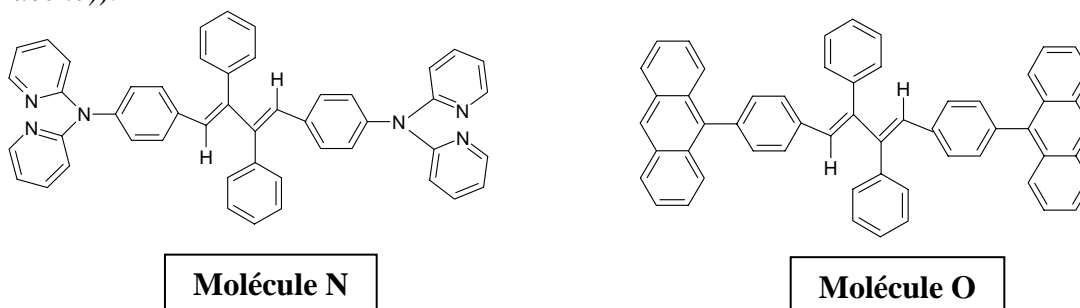
Les techniques développées au chapitre 1 pour obtenir une émission blanche se révèlent efficaces mais présentent toutes un inconvénient d'un point de vue de fabrication et de durée de vie. Tous ces problèmes pourraient être résolus si l'émission provenait d'une seule couche non dopée. Théoriquement, il faudrait que la molécule contienne un chromophore émettant dans chacune des trois couleurs primaires. Seules quelques études récentes ont montré une émission blanche venant d'une molécule fluorescente [151]. Mazzeo *et al.* utilisent une molécule qui, en solution, fluoresce dans le bleu, alors qu'à l'état solide, une contribution supplémentaire apparaît dans le rouge. Ainsi, la formation de complexes à transfert de charge ou d'agrégats [47] dans une couche de molécule fluorescente non dopée permet l'obtention d'un spectre couvrant le domaine du visible. Les coordonnées chromatiques sont  $X=0,31$  et  $Y=0,42$ . En terme de performances, l'OLED atteint  $3800 \text{ Cd/m}^2$  à  $18\text{V}$  et  $\eta = 0,35 \%$ .



## II. ROLE DE L'ATOME DE SILICIUM

### II.1 MOLECULES DE REFERENCE (N ET O)

Pour analyser le rôle du silicium dans la molécule, nous avons commencé par étudier les molécules représentées ci-dessous. Elles sont synthétisées à partir des dérivés silole de référence **A** et **B**. La molécule **N** (*[4-((1E,3E)-2,3-Diphényl-buta-1,3-dien-1,4-yl)-phényl]-bis-(di-pyridin-2-yl-amine)*) est constituée du segment butadiène aux extrémités duquel un groupement dipyridylamine est fonctionnalisé. Ce chromophore est remplacé par l'anthracène dans la molécule **O** (*9,9'[4-((1E,3E)-2,3-Diphényl-buta-1,3-dien-1,4-yl)-phényl]-di-anthracène*)).



Les propriétés optiques en solution et en film mince sont tout d'abord exploitées pour appréhender le comportement moléculaire de ces nouvelles molécules destinées à former la couche émissive dans les dispositifs électroluminescents. Les diodes monocouches sont ensuite étudiées afin de corréler les performances et la structure moléculaire.

#### II.1.1 Propriétés optiques et filmogènes

La Figure 60 présente les spectres d'absorption et de fluorescence des deux butadiènes en film mince.

##### ➤ Caractéristiques d'émission et d'absorption

Le spectre d'absorption de la molécule **O** présente la structure vibronique caractéristique de l'anthracène, tandis que celui de **N** est constitué par deux contributions mal définies. Les spectres d'émission, proches pour les deux molécules, sont constitués d'une bande centrée à 2,6 eV (478 nm). En solution (les mesures ne sont pas présentées), l'émission de **N** (impossible à réaliser avec **O** car la molécule est peu soluble) montre une contribution centrée à 3,05 eV (407 nm). **Ce décalage de 0,4 eV vers le rouge en film mince révèle un arrangement particulier à l'état solide.** Le rendement de photoluminescence en solution est de 3% pour la molécule **N**.

Les mesures de voltampérométrie cyclique donnent pour la molécule **N** :  $E_{HOMO} = -5,2$  eV et  $E_{LUMO} = -2,76$  eV, et pour **O** :  $E_{HOMO} = -5,6$  eV  $E_{LUMO} = -2,75$  eV.

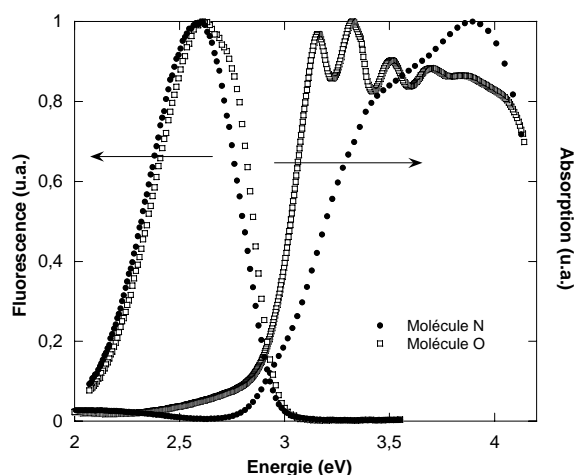


Figure 60 : Propriétés optiques en film mince des molécules N et O.

#### ➤ Comparaison avec les dérivés siloles

L'absence de silicium induit deux effets opposés : D'une part, la configuration *trans* des butadiènes leur confère une **structure plus plane que le silole**. Par conséquent, une meilleure conjugaison intervient et devrait engendrer un décalage vers le rouge. D'autre part, **l'hyperconjugaison  $\sigma^*$ - $\pi^*$  de la liaison Si-C a disparu**. Elle est responsable de la LUMO particulièrement basse dans les siloles. Cet aspect doit induire un décalage vers le bleu.

Les spectres d'absorption et d'émission montrent un décalage vers le bleu pour N et O, comparé à A et B, indiquant la prépondérance du second effet décrit ci-dessus.

#### ➤ Morphologie des films minces

Les analyses DSC réalisées sur des verres organiques des deux molécules montrent seulement la présence d'une transition vitreuse ( $T_g = 97^\circ\text{C}$  pour N). De plus, les analyses de microscopie optique en lumière polarisée montrent un film mince amorphe sans zone cristallisée pour les deux molécules. Ces observations laissent envisager un comportement stable du film mince dans le dispositif.

### II.1.2 Propriétés d'électroluminescence

Ces deux molécules ont été testées en diode monocouche de structure ITO/PEDOT/butadiène/Ca/Al. La Figure 61 présente les caractéristiques *J-V-L* ainsi que les spectres d'électroluminescence pour les deux structures d'OLED basées sur 50nm de N et 80nm de O.

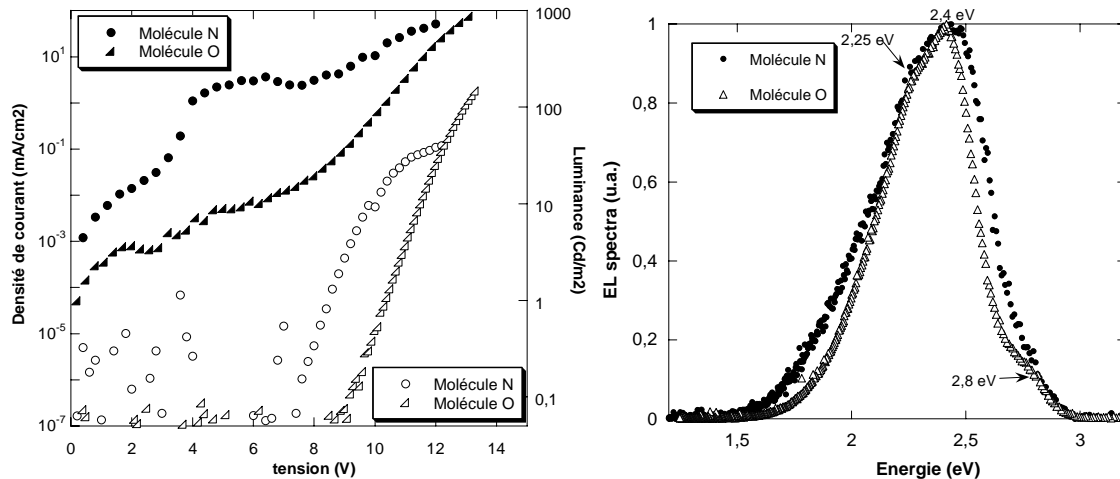
#### ➤ Caractéristiques électriques

Les caractéristiques *J-V-L* montrent des comportements différents par rapport aux siloles : Pour une même épaisseur, les tensions de seuil sont plus élevées, indiquant une moins bonne injection et un transport de charges moins efficace qu'avec les siloles.

De plus, à un courant fixé, la luminance est inférieure pour les dérivés butadiènes. Cela peut venir de deux effets : soit le transfert énergétique des dipyridylamines vers le chromophore

central observé pour le siloles **A** et à l'origine de sa forte luminance, n'a pas lieu dans les dérivés butadiènes, soit la balance des charges au sein de la couche émissive est affectée par l'injection moins efficace.

Les rendements d'électroluminescence, proches pour les deux molécules présentées ici, sont par conséquent divisés par deux: **A** 20 mA/cm<sup>2</sup>, **N** atteint 0,08 Cd/A et 0,026 Lm/W et la molécule **O** 0,09 Cd/A et 0,034 Lm/W.



**Figure 61 :** Caractéristiques I-V-L de ITO/PEDOT/N (50nm) ou O (80nm)/Ca à gauche. Les spectres d'électroluminescence correspondants sont présentés à droite.

### ☛ Spectres d'électroluminescence

Les spectres d'électroluminescence, similaires pour les deux molécules, sont plus larges que les spectres de fluorescence et montrent une bande centrée à 2,4 eV (518 nm). La présence d'un champ électrique décale le spectre d'émission de 0,2 eV vers le rouge tout en l'élargissant. Deux autres contributions apparaissent à 2,25 eV (552 nm) et 2,8 eV (444 nm).

Les spectres varient légèrement avec la tension appliquée. Lorsque la tension augmente, la contribution à 2,25 eV (552 nm) diminue au profit des deux autres pour **O**, alors que pour **N**, le spectre s'élargit du côté des faibles énergies. Les coordonnées chromatiques correspondantes varient entre (X=0,37 ; Y=0,52) et (X=0,34 ; Y=0,51) pour **O** et entre (X=0,32 ; Y=0,49) et (X=0,34 ; Y=0,48) pour **N**.

### II.1.3 Bilan

Ces deux premières molécules permettent de faire quelques conclusions quand au rôle joué par l'atome de silicium et son influence sur les propriétés électroniques des molécules:

- ☛ Sa présence confère aux siloles des propriétés moléculaires particulières : la configuration cisoidé du segment butadiène est moins plane que la configuration trans observée dans les dérivés butadiènes. Le système  $\pi$  conjugué est alors modifié, ce qui est observable par le décalage vers le bleu des spectres d'émission et d'absorption des dérivés butadiènes.
- ☛ Quel que soit le chromophore fonctionnalisé autour du segment butadiène central (anthracène ou dipyridylamine), les spectres d'électroluminescence (et de fluorescence en

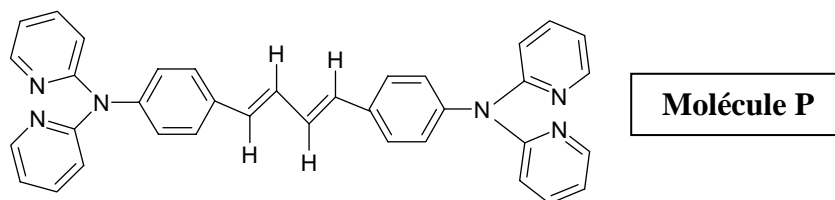
film mince) sont similaires. Ils correspondent à un vert pâle, décalé vers le centre du diagramme de chromaticité par rapport aux siloles.

- Les performances des diodes monocouches sont inférieures à celles des dérivés siloles analogues du fait des propriétés diminuées de transport et d'injection, et du fait de l'absence dans les butadiènes du transfert d'énergie des antennes vers le centre de la molécule.

## II.2 MODIFICATION DE LA STRUCTURE MOLECULAIRE (MOLECULE P)

Les investigations sur l'empilement moléculaire, exposées au chapitre quatre, ont conduit à la synthèse et à l'étude du dérivé silole **G**. Il est basé sur la structure de **A**, mais des hydrogènes sont fonctionnalisés à la place des phényles en positions 3,4 du cycle silole. Cela a permis d'augmenter fortement le rendement quantique de la molécule, tout en favorisant le pi-stacking à l'état solide.

A partir de **G**, et pour compléter l'étude du rôle du silicium, le dérivé butadiène présenté ci-dessous (*[4-((1E,3E)-buta-1,3-dien-1,4-yl)-phényl]-bis-(di-pyridin-2-yl-amine)*) et noté **P** a été synthétisé. Nous allons voir que pour cette famille de molécules aussi, une simple modification moléculaire a des effets dramatiques sur son comportement en film mince.



### II.2.1 Caractérisations optiques et électriques

#### ➤ Caractéristiques optiques

Le rendement quantique mesuré en solution témoigne de l'influence des hydrogènes : il est multiplié par 30 ( $\Phi_{PL} = 0,86$ ) par rapport à **N**. Il est également supérieur au rendement de son analogue silole **G** ( $\Phi_{PL} = 0,18$ ). Comme pour les siloles, la présence des hydrogènes ou des phényles semble jouer un rôle important : la rotation et la vibration des phényles engendrent des désexcitations non radiatives [152, 153], inexistantes avec les hydrogènes, et faisant chuter l'efficacité quantique. Des explications supplémentaires concernant l'arrangement intermoléculaire seront données dans la discussion.

Les spectres d'absorption en film mince et d'émissions (fluorescence en film mince et électroluminescence de diode monocouche) sont présentés figure 62.

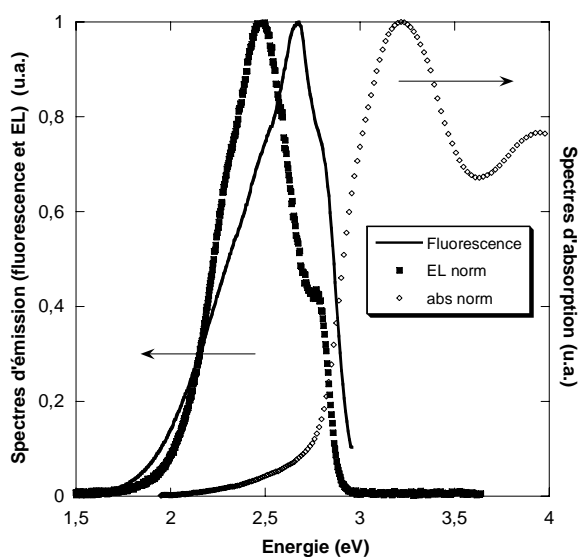


Figure 62 : Spectres d'absorption, de fluorescence en film mince. Le spectre d'électroluminescence de ITO/PEDOT/P (60nm)/Ca est également représenté.

Par rapport à la fluorescence en solution, la molécule **P** à l'état solide montre un décalage vers le rouge ( $\Delta E = 50$  meV) beaucoup moins important que pour les deux molécules précédentes ( $\Delta E = 400$  meV). La structure du spectre n'est plus constituée par une seule bande large. **La présence des hydrogènes semble induire une organisation supramoléculaire différente en film mince**, objet de la discussion suivante.

Sous l'effet du champ électrique, on observe un décalage vers le rouge de la bande principale d'émission de 0,2 eV, comme pour **N** et **O**. Tout comme en fluorescence, le spectre diffère de celui des dérivés butadiène avec des phényles : la contribution à 2,8 eV est mieux définie tandis que le spectre est aminci aux faibles énergies. Les coordonnées chromatiques mesurées sont par conséquent décalées vers le bleu et varient avec la tension croissante entre ( $X = 0,18$  ;  $Y = 0,40$ ) et ( $X = 0,23$  ;  $Y = 0,43$ ).

#### ➤ Propriétés électriques des diodes monocouches

Le tableau 14 résume les principales caractéristiques des courbes  $I$ - $V$ - $L$ , pour une diode monocouche ITO/PEDOT/**P** 50nm/Ca dont le spectre est présenté ci-dessus. Les valeurs pour **N** sont également reportées pour comparaison.

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$V_{th}$ (V)	$L$ (à 8V) ( $Cd/m^2$ )	$J$ (à 8V) ( $mA/cm^2$ )	$L_e$ max ( $Cd/A$ )	$R_e$ max ( $Lm/W$ )
<b>P</b>	5,3	2,7	3,8 V	160	140	0,11 (à 8V)	0,05 (à 8V)
<b>N</b>	5,2	2,76	7,3	0,3	3	0,08 (à 10V)	0,026 (à 10V)

Tableau 14 : Principales caractéristiques des dispositifs ITO/PEDOT/**P** (50nm)/Ca/Al. Les niveaux HOMO et LUMO sont mesurés par voltampérométrie cyclique en solution.

Deux observations apparaissent immédiatement :

- ☞ D'une part, les tensions de seuil et de fonctionnement sont améliorées avec les hydrogènes autour du butadiène. Le rendement  $R_e$  est d'ailleurs accru. Pour une même tension, le courant et la luminance sont beaucoup plus élevés

- ⌘ D'autre part, l'efficacité lumineuse est légèrement supérieure avec **P**. Malgré la luminance plus importante, le courant élevé traversant la diode semble déséquilibrer la balance de charges.

## II.2.2 Discussion : arrangement moléculaire

Des études morphologiques et structurales ont été réalisées afin de comprendre les résultats exposés préalablement.

### ➤ Analyses structurales par diffraction de RX

Les structures de cristaux de **P** et **N** ont été résolues par diffraction de RX par Arie van der Lee de l'Institut Européen des Membranes de Montpellier. La structure du motif butadiène pour **P** apparaît bien plane, tandis que celle de **N** montre un angle de torsion de  $16^\circ$  dû à la gêne stérique des phényles. Cette planéité est à l'origine du grand pouvoir émetteur de **P** puisque cela favorise une meilleure délocalisation du système  $\pi$  au sein de la molécule.

Les deux figures suivantes (figures 63 et 64) représentent l'arrangement supramoléculaire de **P** et **N** ainsi que les contacts courts intermoléculaires de type Van der Waals. Ceux-ci sont présents lorsque la distance entre les atomes est inférieure à la somme des rayons de Van der Waals. Dans ces molécules, les contacts courts sont formés par des liaisons hydrogènes N---H.

Dans le cas de **N**, chaque molécule possède trois interactions fortes avec deux autres molécules voisines, ce qui forme un arrangement de chaînes linéaires. Pour **P**, chaque molécule en possède 4 avec 4 molécules adjacentes, formant un arrangement tridimensionnel.

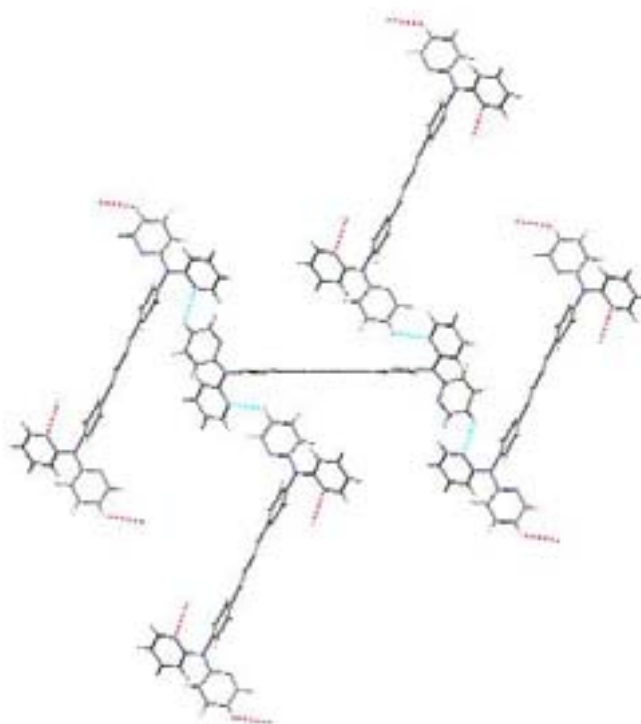


Figure 63 : Structures RX de l'arrangement intra et intermoléculaire de **P**.

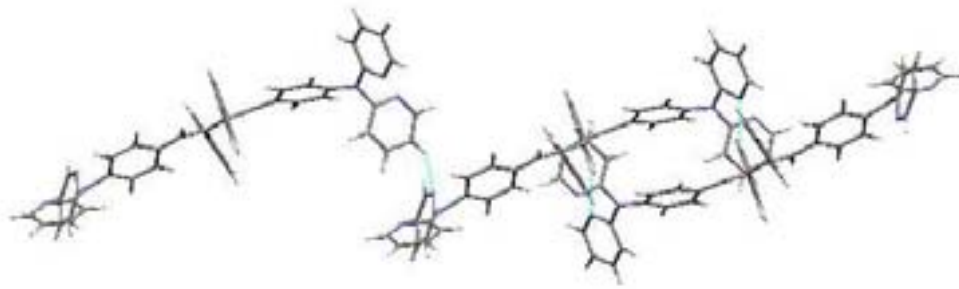


Figure 64 : Structures RX de l'arrangement intra et intermoléculaires de N.

Bien que les phényles présents dans la molécule **N**, et remplacés par des hydrogènes dans **P**, ne participent pas à la conjugaison, leur rôle est important dans l'arrangement supramoléculaire. Les mesures des niveaux HOMO et LUMO ainsi que les études de DSC permettent de mettre cela en évidence:

☞ En mesure DSC, il apparaît que **N** possède seulement une transition vitreuse  $T_g = 97^\circ\text{C}$ , caractéristique d'un verre amorphe, tandis que **P** présente une zone supplémentaire correspondant à la formation ( $T_c = 215^\circ\text{C}$ ) et à la fusion de cristallites ( $T_f = 225^\circ\text{C}$ ). Ces valeurs dévoilent un arrangement supramoléculaire différent pour **N** et **P**.

☞ Les niveaux HOMO et LUMO de **N** et **P** sont proches, indiquant une injection similaire pour les diodes basées sur ces deux molécules. Or les caractéristiques  $J$ - $V$ - $L$ , représentées sur la Figure 65, montrent des comportements différents. Les tensions de fonctionnement sont nettement plus élevées pour la molécule **N**. Si les niveaux d'injection sont similaires, cela implique que le transport est facilité par l'arrangement supramoléculaire de **P** grâce aux contacts courts plus nombreux.

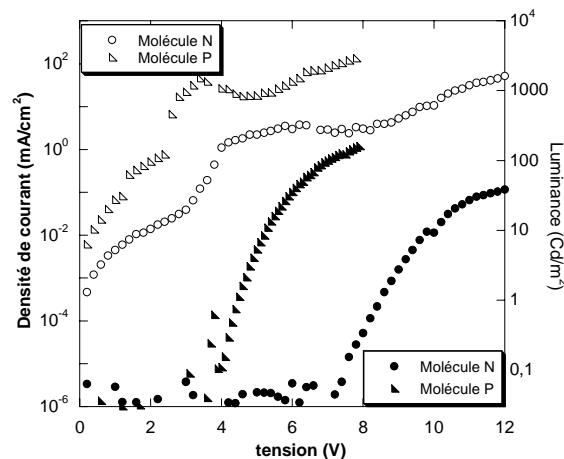


Figure 65 : Caractéristiques  $J$ - $V$ - $L$  pour des dispositifs ITO/PEDOT/N ou P (50nm)/Ca.

#### ☛ Structure des films minces

Les études des films minces par microscopie en lumière polarisée révèlent des zones de forte cristallisation au sein de la couche de **P** comme le montrent les photos ci-dessous. Les films évaporés de **N** montrent une surface caractéristique d'un film amorphe, ce qui confirme la différence d'interactions intermoléculaires lorsque des phényles ou des hydrogènes sont fonctionnalisés autour du segment butadiène.



Figure 66 : Film mince de la molécule **P** en lumière polarisée (à gauche : polariseurs parallèles, à droite : polariseurs croisés).

### II.3 BILAN

Les analyses optiques, structurales et électriques réalisées sur la molécule **P**, comparées avec celles des deux premières molécules (**N** et **O**), nous ont permis de mettre en évidence certaines propriétés de cette famille de molécules :

- ☞ La molécule **P**, avec deux hydrogènes à la place des deux phényles en position 2,3 du segment butadiène, voit ses propriétés optiques décalées vers le bleu par rapport aux butadiènes avec un phényle. Tout comme **O** et **N**, son spectre d'EL est décalé vers le bleu par rapport à son analogue silole.
- ☞ En terme de propriétés électriques, une forte amélioration est observée. **Les tensions de fonctionnement sont réduites de moitié** pour atteindre le même courant, comparé à la molécule **N**. Les niveaux d'injection étant similaires, cela s'explique par l'arrangement supramoléculaire qui favorise le transport de charges dans **P** :
  - Les structures cristallines et les études de DSC et de microscope en lumière polarisée montrent deux arrangements intermoléculaires différents suivant la présence des phényles ou des hydrogènes : les **hydrogènes (P)** favorisent un **arrangement cristallin** tridimensionnel, tandis que la présence des **phényles (N et O)** conduit à la formation de chaînes.
  - L'arrangement tridimensionnel observé pour **P**, et à l'origine des zones cristallisées, favorise la conduction de charges à travers la couche émissive.
- ☞ Malgré ce transport favorisé, les rendements sont peu améliorés pour **P**. A l'origine de ce phénomène, soit ce courant plus important déséquilibre la balance de charges, soit le rendement quantique en film mince chute par rapport à **N**. En outre, cette cristallisation va augmenter les centres de recombinaisons non radiatives [154], et diminuer l'efficacité lumineuse et la durée de vie des dispositifs.



### III. INTRODUCTION D'UN PONT DIPHENYLETHER (MOLECULE Q)

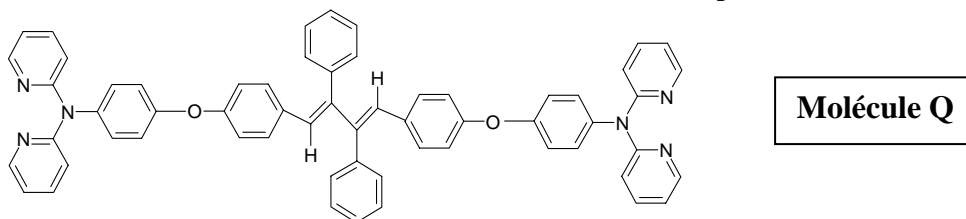
Nous avons vu dans le chapitre concernant les dérivés silole que le pont diphenyléther a deux effets :

D'une part il permet d'obtenir un film amorphe et rompt la conjugaison au sein de la molécule, engendrant une chute du rendement quantique en solution.

D'autre part, la modification de la structure moléculaire (molécules **K/L**) a montré que ce pont éther pouvait favoriser l'électroluminescence.

Dans le but d'améliorer les propriétés moléculaires, nous avons donc choisi d'étudier la molécule ci-dessous (*[4-((1E,3E)-2,3-Diphényl-buta-1,3-dien-1,4-yl)-phénoxy-phényl]-bis-(dipyridin-2-yl-amine)*), notée **Q**. Elle a été synthétisée à partir de la molécule **K** et est basée sur un coeur diphenylbutadiène séparé de son antenne dipyridylamine par le pont éther.

A l'origine, l'objectif de cette molécule était de confirmer le rôle de l'atome de silicium et d'optimiser les propriétés moléculaires. Cependant, les études optiques en solution et en film mince, puis l'étude de l'influence de l'épaisseur de **Q** dans les OLEDs, nous ont permis prendre une autre direction : celle des diodes blanches monocouches non dopées.



#### III.1 PROPRIETES OPTIQUES EN SOLUTION ET EN FILM MINCE

Le tableau 15 résume les principales caractéristiques optiques en solution et en film mince, ainsi que les niveaux HOMO et LUMO mesurés par électrochimie en phase liquide.

	$\Phi_{pl}$	$E_{max}$ Emission eV (nm)		$E_o$ absorption eV (nm)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
	<i>solution</i>	<i>solution</i>	<i>Film mince</i>	<i>Film mince</i>	<i>solution</i>	
<b>Q</b>	0,003	2,99 (415)	2,89 (430)	3,2 (388)	5,3	2,73
<b>N</b> (rappel)	0,03	3,05 (407)	2,6 (478)	2,8 (444)	5,2	2,76

**Tableau 15 : Caractéristiques optiques en solution et en film mince ainsi que les niveaux HOMO et LUMO du Q. Les données de la molécule N sont données pour comparaison.**

Le rendement quantique  $\Phi_{pl}$  en solution est très faible et témoigne de la rupture de conjugaison au sein de la molécule, tout comme le décalage vers le bleu des spectres d'absorption et d'émission par rapport à **N** (même molécule sans pont éther).

De plus, le spectre d'émission en film mince diffère de celui de **N** par sa largeur. En effet, à mi hauteur, la largeur est de 630 meV, alors que pour le **N** elle est de 480 meV.

Les niveaux énergétiques ne sont pas affectés par cette rupture et sont proches des valeurs des précédents dérivés butadiène.

## III.2 COMPORTEMENT EN DIODES MONOCOUCHE

### III.2.1 Comportement électrique

Afin de tester cette molécule en couche émissive, des diodes monocouches ITO/PEDOT/ Q /Ca/Al ont été réalisées pour plusieurs épaisseurs de matériau organique  $e = 30, 60, 90$  et  $120$  nm. Les principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau 16.

$e(Q)$ en nm	Coord. Chrom.	Vth (V)	L max (Cd/m <sup>2</sup> )	L <sub>e</sub> (Cd/A)
<b>30 nm</b>	0,33 ; 0,46	5,3	14	0,020
<b>60 nm</b>	0,36 ; 0,42	9,4	15	0,018
<b>90 nm</b>	0,34 ; 0,43	11,4	32	0,021
<b>120 nm</b>	0,33 ; 0,38	15	5	0,025

Tableau 16 : Résumé des coordonnées chromatiques et des caractéristiques I-V-L des diodes ITO/PEDOT/ Q /Ca pour 4 épaisseurs de Q.

Les performances de ces diodes sont faibles. Les tensions de seuil et de fonctionnement sont fortement dépendantes de l'épaisseur et sont élevées par rapport aux siloles. Cela indique une injection difficile et/ou un transport peu efficace. L'efficacité lumineuse  $L_e$  est environ 4 fois moins bonne que pour les dérivés butadiène précédents.

### III.2.2 Influence de l'épaisseur de Q sur le spectre EL

Malgré les faibles performances, les coordonnées chromatiques mesurées sont intéressantes : avec  $0,33 < X < 0,37$  et  $0,38 < Y < 0,46$ , elles se situent dans la zone d'émission blanche définie par la CIE (figure 21). Les spectres d'électroluminescence correspondants sont présentés dans la Figure 67 ci-dessous.

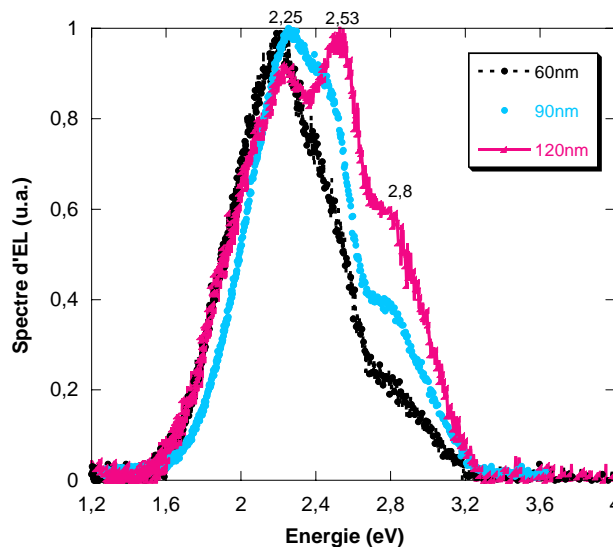


Figure 67 : Spectres d'électroluminescence de ITO/PEDOT/ Q /Ca pour 60, 90 et 120 nm de Q.

Les spectres varient avec l'épaisseur de **Q** et **leur largeur est remarquable** : elle varie entre 650 meV et 980 meV entre 60 nm et 120 nm d'épaisseur de **Q**.

La composante principale, présente pour chaque épaisseur de **Q**, est centrée à 2,25 eV (552 nm). Elle est fortement décalée vers le rouge par rapport au pic de fluorescence ( $\Delta E = 640$  meV). L'intensité relative des deux autres contributions, à 2,5 eV (497 nm) et 2,8 eV (444 nm), croit lorsque l'épaisseur augmente.

Une variation avec la tension appliquée est également observée sur la gamme de tension explorée (de  $V_{th}$  à  $V_{max}$ ). En effet, les coordonnées chromatiques varient de ( $X = 0,36$  ;  $Y = 0,42$ ) à ( $X = 0,35$  ;  $Y = 0,42$ ) pour 60 nm de molécule émissive, et de ( $X = 0,36$  ;  $Y = 0,45$ ) à ( $X = 0,34$  ;  $Y = 0,43$ ) pour 90 nm. Aucune variation n'apparaît pour 120 nm. En plus de l'arrangement supramoléculaire de **Q**, la variation des spectres avec l'épaisseur peut provenir d'effets de microcavités.

Ces différentes contributions permettent d'obtenir un spectre particulièrement large [149] couvrant tout le domaine du visible puisque le spectre apparaît à 3,2 eV (388 nm) et termine à 1,6 eV (776 nm). Pour une épaisseur de 120 nm, les proportions de rouge, vert et bleu conduisent à des coordonnées chromatiques ( $X = 0,33$  ;  $Y = 0,38$ ) proches du blanc pur, mais les performances sont faibles.

Une **telle différence de largeur entre les spectres de fluorescence et ceux d'électroluminescence impliquent un comportement particulier de la molécule au sein du dispositif**. Une hypothèse pour expliquer ce phénomène serait la modification chimique des molécules **Q** par les atomes de calcium. Des études complémentaires sont nécessaires pour expliquer ce phénomène.

## IV. OPTIMISATION DES DIODES BLANCHES

Pour améliorer les rendements des diodes blanches, deux voies ont été choisies et font l'objet de ce paragraphe : la première a consisté à améliorer la structure du dispositif en gardant la molécule **Q** et en insérant une couche de transporteur de trous. Pour la seconde, une approche chimique a été tentée pour améliorer les propriétés intrinsèques à la molécule émissive, tout en conservant le pont diphényléther qui sépare les deux chromophores.

### IV.1 OLEDS BICOUCHES BASEES SUR LA MOLECULE Q

Les niveaux HOMO estimés à partir des analyses de voltampérométrie cyclique montrent une barrière non négligeable pour l'injection des trous. Nous avons ajouté un transporteur de trous (HTL) couramment utilisé, le TPD. Nous avons fait varier son épaisseur ainsi que celle de la couche émissive de **Q** pour optimiser le dispositif. Les structures des dispositifs étudiés ici sont schématisées dans la figure 68.

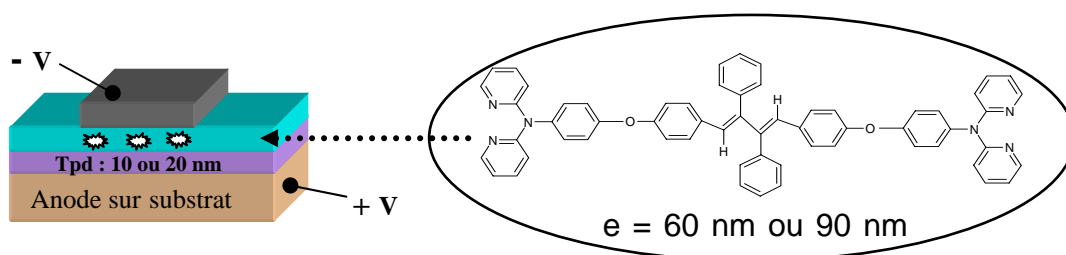


Figure 68 : Structures des diodes bicouches basées sur **Q**.

Après avoir analysé la nature des contributions apparaissant en électroluminescence, nous avons étudié la position de la zone de recombinaisons radiatives en faisant varier les épaisseurs de HTL et de **Q**. Enfin, nous présentons les courbes I-V-L et les rendements.

#### IV.1.1 Spectres d'électroluminescence : nature des contributions

Le spectre d'électroluminescence d'une OLED de structure ITO/PEDOT/TPD 20/**Q** 90nm/Ca est représenté figure 69. Comme pour les spectres monocouches étudiés précédemment, on observe un spectre très large avec les contributions à 2,2 eV et 2,5 eV. Ces émissions correspondent aux recombinaisons radiatives ayant lieu dans la couche de **Q**.

**Une contribution supplémentaire apparaît à 3,1 eV (401 nm).** Etant donné le comportement singulier de cette molécule, des études supplémentaires ont été réalisées. En effet, l'arrangement moléculaire peut donner lieu à la formation d'agrégats H (Figure 6, chapitre 1), identifiables par leur spectre étroit et décalé vers le bleu.

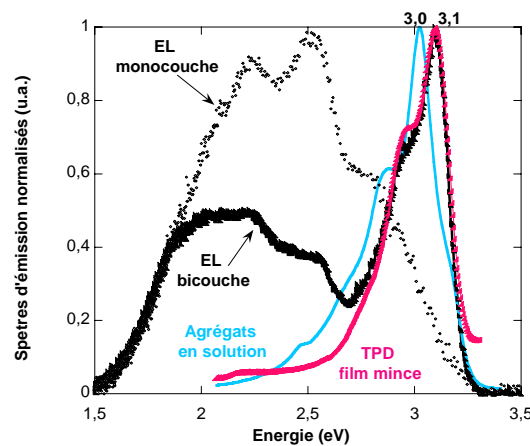
Pour attribuer le pic aux grandes énergies à des agrégats ou à des recombinaisons radiatives dans le TPD, des spectres de fluorescence en excitations continue et pulsé ont été réalisés.

➤ Etude des spectres de fluorescence en excitation continue :

La Figure 69 représente, en plus du spectre d'EL de la diode bicouche, l'émission en excitation continue du TPD en film mince et des flocules. Les flocules ont été formées dans une solution saturée en molécule Q.

Les flocules présentent un pic d'émission à 3 eV, qui peut être le résultat de la formation d'agrégats H. Une autre contribution, plus faible, est observable à 2,8 eV et est également présente sur les spectres d'électroluminescence des diodes monocouches (Figure 67) et de fluorescence en film mince.

Le TPD émet à 3,1 eV. D'après ces observations il apparaît que la contribution supplémentaire aux fortes énergies dans le spectre d'électroluminescence des diodes bicouches est attribuée au TPD. Aux faibles énergies, il semble qu'aucune contribution supplémentaire due à la formation d'exciplexes à l'interface TPD/Q n'apparaisse [155].



**Figure 69 : Fluorescence du TPD en film mince et des flocules de Q en solution. Les spectres d'électroluminescence de diodes bicouche et monocouche sont également représentés.**

➤ Spectre de fluorescence en excitation pulsée

Pour valider ces observations et confirmer la participation du TPD à 3,1 eV, les lames de diodes monocouches et bicouches ainsi que les flocules et le TPD en film mince ont été étudiés en fluorescence pulsée. Les temps de déclin de chaque contribution citée ci-dessus (3,1 eV, 3 eV, 2,9 eV et 2,6 eV) ont été mesurés et sont représentés sur la Figure 70. Ces mesures ont été réalisées au Groupe d' Etude des Semi-conducteurs à Montpellier par Thierry Guillet.

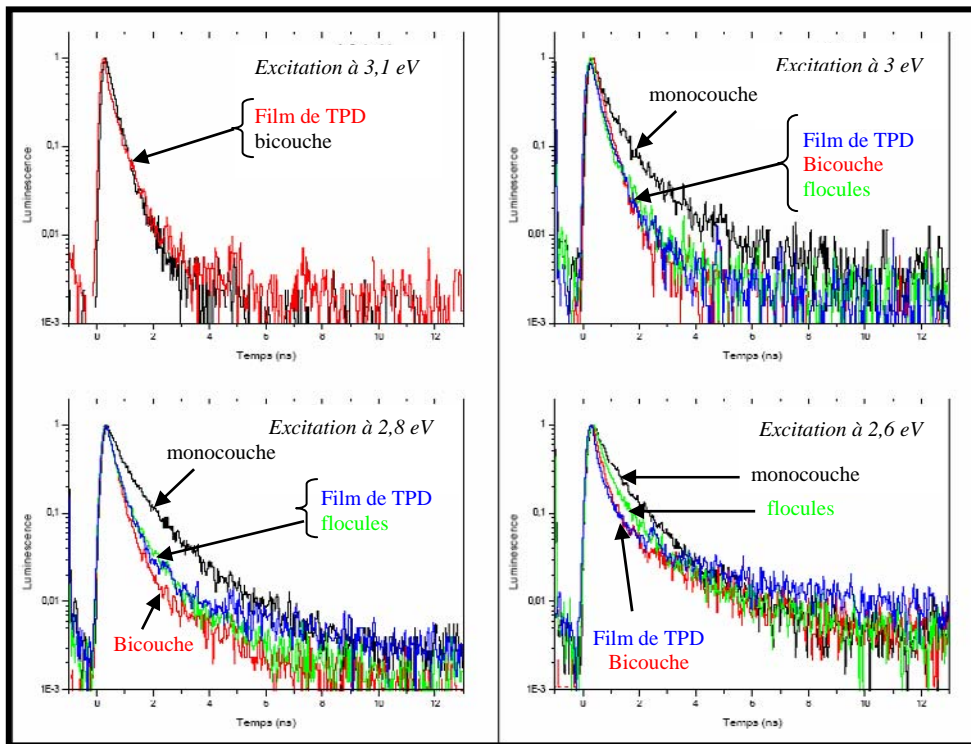


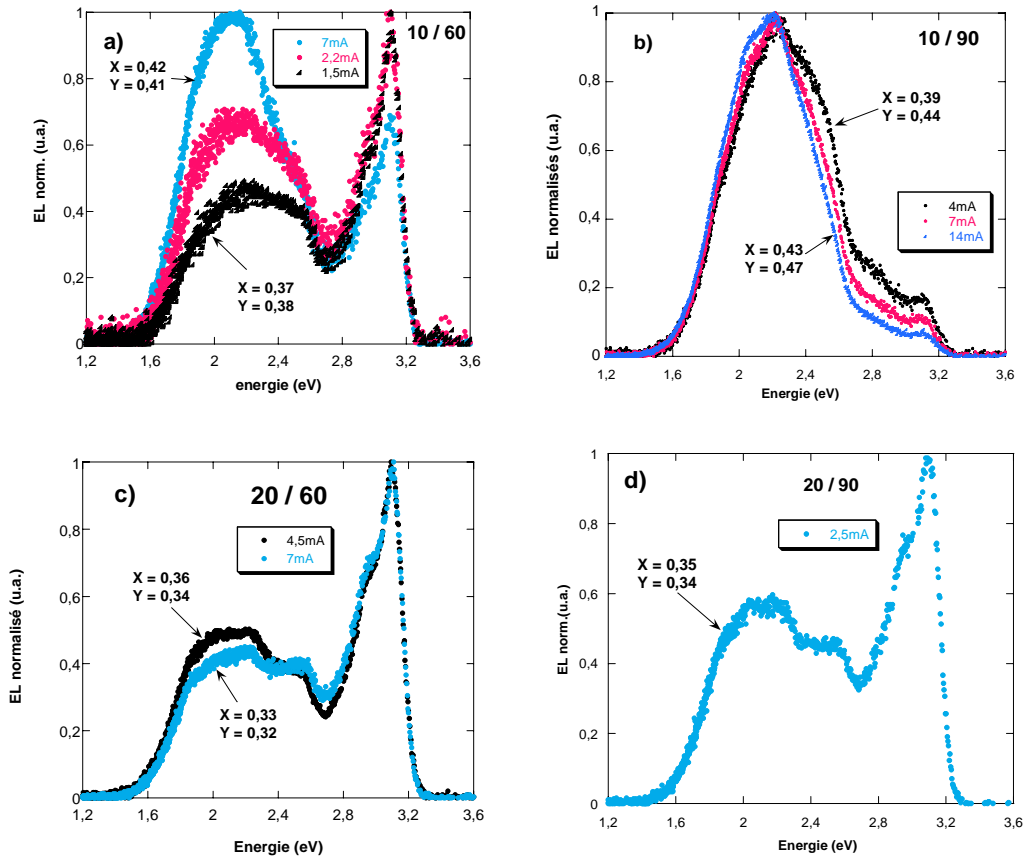
Figure 70 : Temps de déclin des différentes énergies repérées sur les spectres de fluorescence en excitation continue.

Les déclin de la diode monocouche sont plus lents que les autres et cela pour toutes les énergies. Aux premiers instants, le signal est divisé par presque 100 en 250-300 ps pour la diode bicouche, les focules et le TPD, et en 400 ps pour la diode monocouche. Les déclin sont plus rapides sur les parties haute énergie des spectres qu'à basse énergie. Cela est en accord avec le fait que l'émission aux faibles énergies est due à des complexes à transfert de charge. Les porteurs relaxent progressivement vers les états de plus basse énergie, et restent donc moins longtemps sur ceux de haute énergie. Il est cependant difficile de séparer les effets de la relaxation des porteurs, de leur recombinaison radiative et des effets non radiatifs.

En résumé, les spectres de fluorescence tout comme les temps de déclin, associent l'émission du TPD à celles des diodes bicouches aux hautes énergies.

#### IV.1.2 Effet de l'épaisseur de TPD et de Q sur la zone de recombinaison

Les spectres d'EL de différentes structure de diodes bicouches (TPD/Q: 10 nm/60 nm, 10 nm/90 nm, 20 nm/60 nm et 20 nm/90 nm) sont représentés figure 71. Les spectres d'électroluminescence dépendent à la fois de l'épaisseur de TPD et de celle de Q. Autrement dit, les épaisseurs des différentes couches affectent la distribution des porteurs dans la structure [155]. Comme nous venons de le montrer, les porteurs se recombinent dans le TPD et dans la molécule Q. En conséquence, les coordonnées chromatiques observées en monocouches sont modifiées pour le dispositif bicouche.



**Figure 71 : Spectres d'électroluminescence pour des dispositifs bicouches ITO/PEDOT/TPD/ Q/Ca pour les épaisseurs TPD / Q suivantes : a) 10 nm / 60 nm, b) 10nm / 90nm, c) 20nm / 60nm et d) 20nm / 90nm**

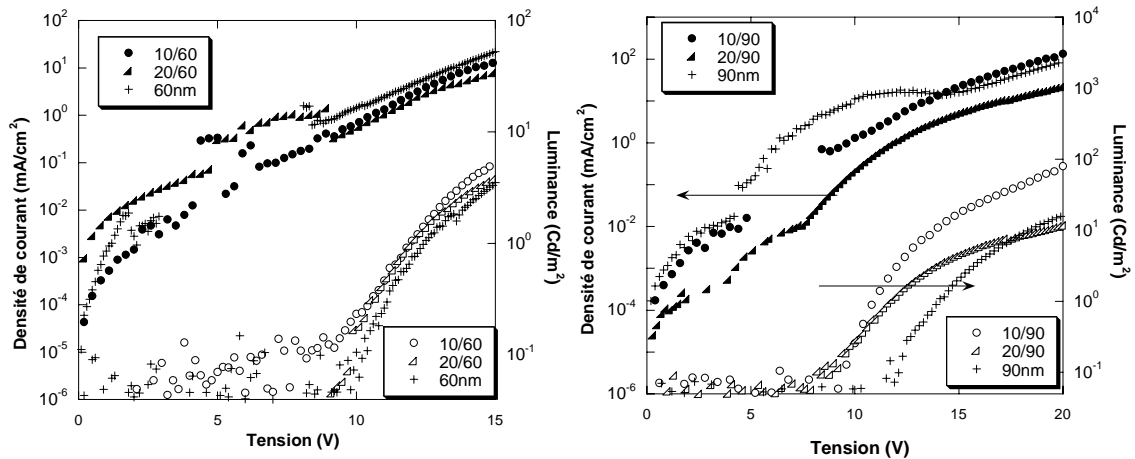
Pour une épaisseur de 10 nm de TPD, plus on augmente la tension aux bornes de la diode, plus les recombinaisons ont lieu dans Q. Ce phénomène est observable pour les deux épaisseurs de Q étudiées. Pourtant, en augmentant l'épaisseur de Q, les spectres divergent : pour 60 nm, l'intensité de l'émission vient majoritairement du TPD aux basses tensions, et s'inverse à plus fortes tensions. Pour 90 nm, les spectres sont moins dépendants de la tension et les recombinaisons se font principalement dans Q, sur toute la gamme de tension appliquée.

Pour une épaisseur de 20 nm de TPD, le comportement est différent. Les spectres sont moins dépendants de la tension, et les coordonnées chromatiques varient peu. Pour 90 nm, la proportion de recombinaisons dans Q est plus importante et aucune variation avec la tension n'est visible. Quelle que soit l'épaisseur de Q, les recombinaisons ont lieu dans le TPD (contribution majoritaire) et dans le dérivé butadiène. Pour ces deux structures (20/60 et 20/90), les coordonnées chromatiques correspondent à un blanc pur

### IV.1.3 Caractéristiques I-V-L

Les caractéristiques  $J-V-L$  correspondant aux différents spectres d'électroluminescence décrits ci-dessus sont présentées dans la figure 72. Les caractéristiques de diodes monocouches pour les deux épaisseurs de Q sont également exposées pour comparaison.

Les diodes basées sur 60 nm de **Q** montrent peu d'amélioration avec un transporteur de trous. Les tensions de fonctionnement sont similaires, et la densité de courant aussi. L'efficacité lumineuse maximale est de 0,05 Cd/A.



**Figure 72 : Caractéristiques I-V-L de diodes bicouches ITO/PEDOT/TPD/ Q /Ca/Al pour deux épaisseurs de TPD (10 nm et 20 nm), pour 60 nm de Q à gauche et 90 nm à droite. Les courbes correspondant aux diodes monocouches sont également représentées pour comparaison.**

Pour une plus forte épaisseur de **Q**, les tensions de fonctionnement sont inférieures. La structure de diodes avec des épaisseurs 20/90 nm pour TPD/**Q** offre les meilleures caractéristiques. La balance des charges semble meilleure puisque par rapport à la diode monocouche, le courant est similaire mais la luminance est supérieure d'un ordre de grandeur. Par conséquent, l'efficacité lumineuse  $L_e$  pour le dispositif bicouche atteint 0,1 Cd/A. Néanmoins, cela ne peut être précisé : les recombinaisons ayant lieu aussi dans le TPD, il ne joue pas (ou peu) le rôle de bloqueur d'électrons.

#### IV.1.4 Bilan

L'insertion d'une couche de transporteur de trous modifie le comportement du dispositif de façon significative. Pour la structure optimisée, le rendement lumineux est amélioré d'environ un ordre de grandeur par rapport à la diode monocouche. De même, les tensions de fonctionnement sont réduites.

La zone de recombinaisons radiatives, et donc les coordonnées chromatiques, peuvent être contrôlés par l'épaisseur des deux couches organiques. Ainsi, la diode constituée de 20 nm de TPD et 90 nm de **Q** nous permet d'obtenir des coordonnées chromatiques pures et assez stables avec la polarisation.

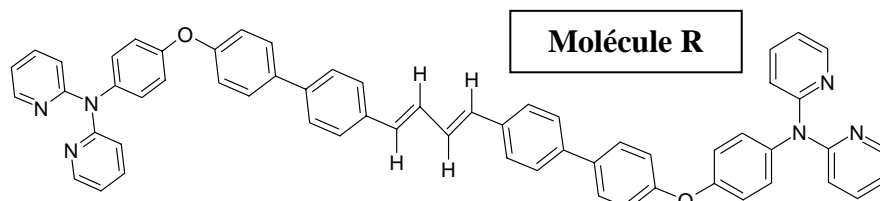
### IV.2 MODIFICATION DE L'AGENCEMENT MOLECULAIRE (PH REMPLACES PAR H)

La seconde voie suivie pour améliorer les rendements des diodes blanches consiste en une modification chimique de la molécule. Pour cela, les synthèses ont été guidées par les résultats obtenus jusqu'ici avec les précédents dérivés butadiènes étudiés. Dans ce paragraphe, les phényles en position 2,3 du segment butadiène dans la molécule précédente **Q** ont été



remplacés par des hydrogènes. Le paragraphe suivant (IV.3), décrit la deuxième approche chimique étudiée.

La molécule représentée ci-dessous a été synthétisée à partir de la molécule **L**, et permet d'obtenir une molécule proche de la précédente mais avec des hydrogènes fonctionnalisés sur le butadiène. Nous espérons ainsi, comme nous l'avons observé entre **N** et **P**, améliorer la conjugaison au sein de la molécule et par conséquent augmenter le pouvoir émetteur de la molécule.



### IV.2.1 Propriétés optiques

Les principales caractéristiques optiques en solution et en film mince sont résumées dans le tableau 17.

	$\Phi_{PL}$	$E_{max}$ émission eV (nm)	$E_{max}$ émission eV (nm)	$EL_{max}$ eV (nm)	Coord. Chrom. en EL
	<i>solution</i>	<i>solution</i>	<i>solide</i>	$e_R = 100nm$	$e_R = 100nm$
<b>R</b>	0,98	2,82 (440)	2,7 (460)	2,5 (497)	0,23 ; 0,37
<b>Q</b> (rappel)	0,003	2,99	2,89	Varie avec $e$	Varie avec $e$

Tableau 17 : Propriétés optiques de **R** en solution et en film mince

Dans le paragraphe I.2, nous avons montré que les hydrogènes rendaient la molécule plus plane et permettaient ainsi une meilleure conjugaison. Le fort rendement quantique en solution observé ici ( $\Phi_{PL} = 0,98$ ), confirme cet effet. En outre, il n'y a plus les phényles qui induisent des recombinaisons non radiatives.

Les spectres d'émission (EL et PL) de **R** montrent le même comportement que les dérivés butadiènes précédents, c'est-à-dire un décalage vers le rouge à l'état solide par rapport à la phase liquide en fluorescence, ainsi qu'un décalage vers le rouge supplémentaire sous l'effet du champ électrique.

### IV.2.2 OLEDs monocouches

#### IV.2.2.1 Ordre/désordre : influence sur les spectres d'électroluminescence

Le spectre de fluorescence de **R** en film mince ainsi que les spectres d'électroluminescence de diodes monocouches basées sur **R** et **Q** (pour comparaison) sont présentés ci-dessous.

En fluorescence, deux contributions principales apparaissent, d'intensités proches, à 2,7 eV et 2,5 eV. Sous l'effet du champ électrique, on observe « un inversement » de population puisque

les deux contributions sont présentes mais la principale est centrée à 2,5 eV alors que la contribution à 2,7 eV « se devine » seulement.

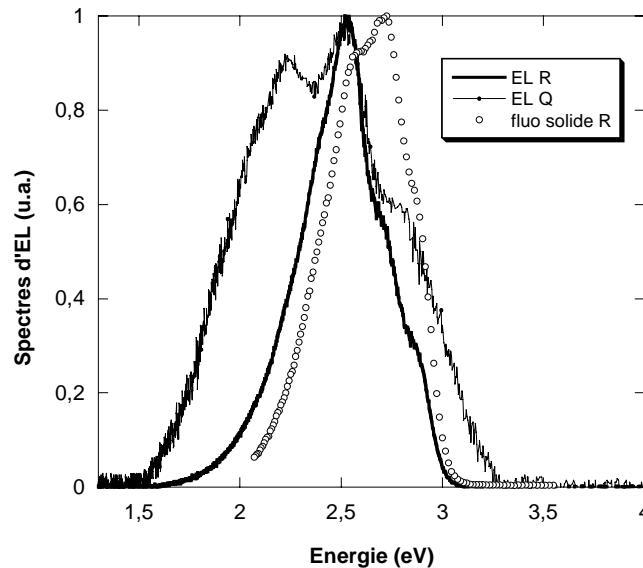


Figure 73 : Spectres d'électroluminescence des diodes ITO/PEDOT/ Q (120nm) ou R (100nm)/Ca/Al.

Le spectre d'électroluminescence peu dépendant de l'épaisseur de **R** et de la tension appliquée, conduit à des coordonnées chromatiques ( $X = 0,21$  ;  $Y = 0,37$ ). La coordonnée chromatique  $X$  est décalée vers le bleu par rapport aux coordonnées chromatiques observées pour **Q**. Cette variation vient de l'affinement du spectre d'électroluminescence de **R**. Le pic de plus grande intensité (à 2,5 eV) coïncide bien pour les deux molécules mais la contribution dans le rouge (2,25 eV) a disparu pour **R**, réduisant considérablement sa largeur dans les basses énergies. La largeur du spectre est également affectée par la diminution des contributions aux hautes énergies.

Malgré le pont éther entre les deux chromophores, on retrouve une émission plus proche de **P** que de **Q** : la présence des atomes d'hydrogène favorise une organisation moléculaire cristalline au détriment du désordre qui permettait d'obtenir un spectre large. Les analyses DSC confirment l'arrangement supramoléculaire de **R** : les verres organiques de **R** présentent une température de cristallisation ( $T_c = 242$  °C) et de fusion de cristallites ( $T_f = 272$ °C), laissant envisager une tendance à cristalliser en film mince.

#### IV.2.2.2 Amélioration des performances

Les performances de diodes monocouches ITO/PEDOT/**R** 50nm/Ca sont résumées dans le tableau 18. La luminance  $L$ , l'efficacité  $L_e$  et le rendement quantique  $R_e$  sont donnés à 20 mA/cm<sup>2</sup> et à 10V (*i.e.* 110 mA/cm<sup>2</sup>).

Pour 20 mA/cm<sup>2</sup> à V<sub>max</sub> = 10 et 15V pour R et S

	V <sub>th</sub> (V)	L (Cd/m <sup>2</sup> )	L <sub>e</sub> (Cd/A)	R <sub>e</sub> (Lm/W)	L (Cd/m <sup>2</sup> )	L <sub>e</sub> (Cd/A)	R <sub>e</sub> (Lm/W)
<b>R</b>	4,3	32	0,18	0,08	223	0,2	0,065
<b>Q (rappel)</b>	9,4	2	0,02	0,01	20	0,03	0,01

Tableau 18 : Performances des OLEDs monocouches ITO/PEDOT/R ou S (50nm)/Ca/Al

Les luminances et rendements observés avec cette molécule sont légèrement supérieurs à ceux obtenus avec la molécule identique sans pont éther (**P**) et sont améliorés d'un ordre de grandeur par rapport à **Q**. L'objectif attendu en insérant les groupements hydrogène est donc atteint d'un point de vue des performances des OLEDs, même si celles-ci restent encore assez faibles. Cependant, l'amélioration des rendements a été obtenue au détriment des coordonnées chromatiques.

### IV.2.3 Diodes bicouches

La figure 74 présente les spectres d'électroluminescence pour deux épaisseurs de **R**. Les caractéristiques *J-V-L* sont également présentées, pour l'épaisseur optimisée de **R**.

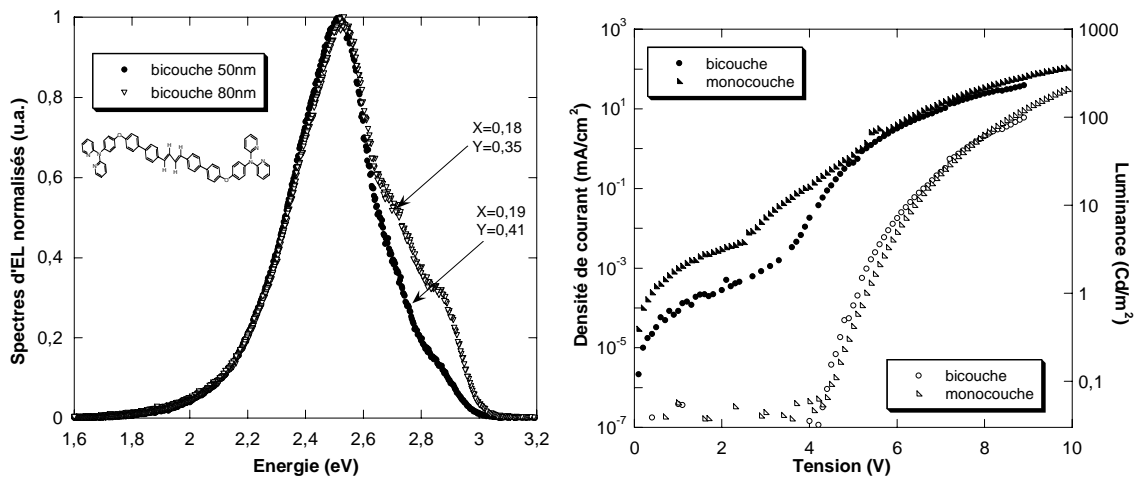


Figure 74 : Spectres d'électroluminescence de **R** (à gauche) et caractéristiques *J-V-L* des diodes bicouches ITO/PEDOT/TPD 40nm/R 50nm/Ca/Al. Les courbes *I-V-L* des diodes monocouches sont également représentées.

#### ☛ Spectre d'électroluminescence

Pour 50 nm de couche émissive (**R**), le spectre est peu dépendant de la tension et les coordonnées chromatiques évoluent de (X = 0,20 ; Y = 0,44) et (X = 0,19 ; Y = 0,41) entre 6V et 10V respectivement. Le spectre est très proche du spectre correspondant au dispositif monocouche présenté précédemment. Aucune contribution supplémentaire due à des recombinaisons radiatives dans le TPD n'apparaît.

Pour 85 nm, aucune variation de spectre avec la tension appliquée n'est observée et les coordonnées chromatiques sont (X = 0,18 ; Y = 0,35).

### ➤ Caractéristiques électriques

Les caractéristiques présentées sur la figure 74 correspondent au dispositif avec 50 nm de **R**. L'insertion du transporteur de trous affecte peu les performances des diodes. En effet, les tensions de seuil, les courants et les luminances sont proches pour les deux structures d'OLEDs et les efficacités lumineuses sont faiblement améliorées ( $L_e = 0,28 \text{ Cd/A}$  et  $R_e = 0,1 \text{ Lm/W}$ ).

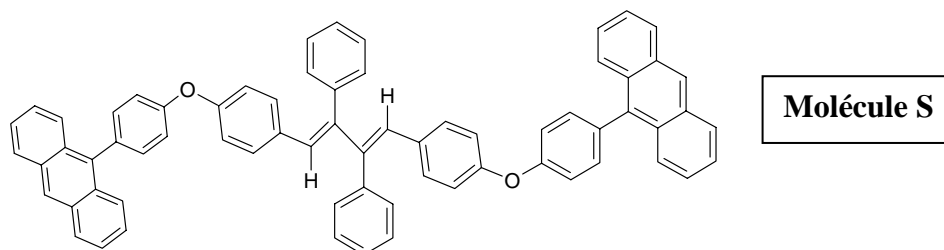
#### IV.2.4 Bilan

La fonctionnalisation des hydrogènes autour du segment butadiène (à la place des phényles) avait pour but d'améliorer les performances des diodes. Cet objectif est atteint puisque par rapport à **Q**, les rendements sont meilleurs d'un ordre de grandeur et les tensions de fonctionnement nettement diminuées.

Quelle que soit l'épaisseur de **R**, les dispositifs monocouches montrent une émission plus proche du bleu-vert que du blanc. Les contributions dans le rouge ont disparu réduisant de façon significative la largeur du spectre. Ces résultats confirment qu'un arrangement moléculaire cristallin induit par la présence des hydrogènes est néfaste à la formation d'un spectre large.

### IV.3 CHANGEMENT DU CHROMOPHORE AUTOUR DU DIPHENYLETHERBUTADIENE

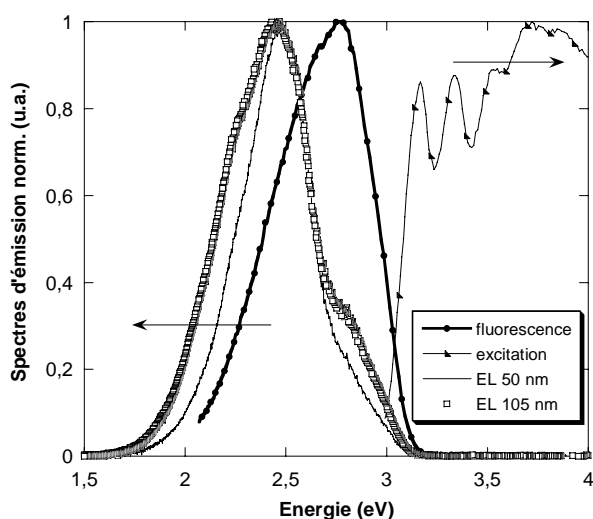
La seconde modification chimique a consisté à garder la structure centrale diphenylbutadiène de **Q** en remplaçant des groupements dipyridylamine par des entités anthracène. Ainsi, à partir du dérivé silole **B**, la molécule **S** (9,9-(4-[3-((1E,3E)-2,3-Diphényl-buta-1,3-dien-1,4-yl)-phénoxy]phényl)-di-anthracène), représentée ci-dessous a pu être synthétisée.



#### IV.3.1 Caractéristiques optiques et filmogènes

Les spectres d'excitation, et d'émission en film mince sont représentés sur la Figure 75 ainsi que le spectre d'électroluminescence de diodes monocouches pour deux épaisseurs de **R** : 50 nm et 100 nm.

Le rendement quantique en solution,  $\Phi_{PL} = 0,31$ , est meilleur qu'avec les groupements dipyridylamine, sûrement du fait du meilleur pouvoir émetteur de l'anthracène. Le spectre de fluorescence en film mince, centré à 2,77 eV, est décalé de 130 meV par rapport à la fluorescence en solution.



**Figure 75 : Spectres d'excitation et de fluorescence de S en film mince et d'électroluminescence de diodes ITO/PEDOT/S/Ca/Al pour 50 nm et 100 nm de S.**

Les spectres d'électroluminescence présentent un décalage vers le rouge et sont centrés à 2,5 eV, comme la majorité des dérivés butadiène étudiés. On observe avec cette molécule les contributions à 2,25 eV et 2,8 eV, pour lesquelles les intensités augmentent avec l'épaisseur de la couche émissive. En conséquence, les coordonnées chromatiques résultant de ces spectres varient avec l'épaisseur de (X = 0,24 ; Y = 0,44) à (X = 0,29 ; Y = 0,43) pour 50 et 100 nm respectivement. Comme pour **Q**, la plus forte épaisseur conduit à des coordonnées chromatiques plus proches de celles du blanc. Les spectres varient très peu avec la tension appliquée.

Les analyses DSC et de microscopie en lumière polarisée montrent une seule transition vitreuse ainsi que des films amorphes. Ces observations, ajoutées aux propriétés optiques observées, valident les propriétés d'émission différentes associées aux phényles et aux hydrogènes fonctionnalisés aux butadiènes.

### IV.3.2 Caractéristiques électriques

Le tableau 19 résume les principales caractéristiques des courbes *J-V-L* de diodes monocouches ITO/PEDOT/S 50nm/Ca/Al. La présence de l'antracène au lieu de la dipyridylamine induit un transport de charges électriques différent à température ambiante. Les tensions de fonctionnement sont inférieures par rapport à celles de **Q** avec une tension de seuil réduite de plus de la moitié. Le courant circulant dans la diode est supérieur de plus de deux ordres de grandeur : à  $V = 9V$ , on mesure  $1 \text{ mA/cm}^2$  pour l'OLED basée sur **Q** et  $440 \text{ mA/cm}^2$  pour **S**. Cependant, on observe le même ordre de grandeur d'efficacité lumineuse,  $L_e \approx 0,02 \text{ Cd/A}$ . Cela indique une mauvaise balance de charges au sein de la couche émissive. Tout comme dans les dérivés silole, l'antracène doit favoriser le courant d'électrons.

S	$V_{th}$ (V)	Pour $20 \text{ mA/cm}^2$			Pour $V_{max} = 9 \text{ V}$		
		L ( $\text{Cd/m}^2$ )	$L_e$ ( $\text{Cd/A}$ )	$R_e$ ( $\text{Lm/W}$ )	L ( $\text{Cd/m}^2$ )	$L_e$ ( $\text{Cd/A}$ )	$R_e$ ( $\text{Lm/W}$ )
S	4,2	3	0,01	0,012	103	0,02	0,015

Tableau 19 : Résumé des caractéristiques de diodes monocouches ITO/PEDOT/S (50 nm)/Ca/Al.

### IV.3.3 Diodes bicouches

Des dispositifs bicouches (ITO/PEDOT/TPD/S/Ca/Al) ont été réalisés de la même façon que pour la molécule précédente, afin de voir l'effet d'une couche de transporteur de trous. Les spectres d'électroluminescence pour deux épaisseurs de S sont présentés ainsi que les performances des diodes pour l'épaisseur optimisée de dérivé butadiène.

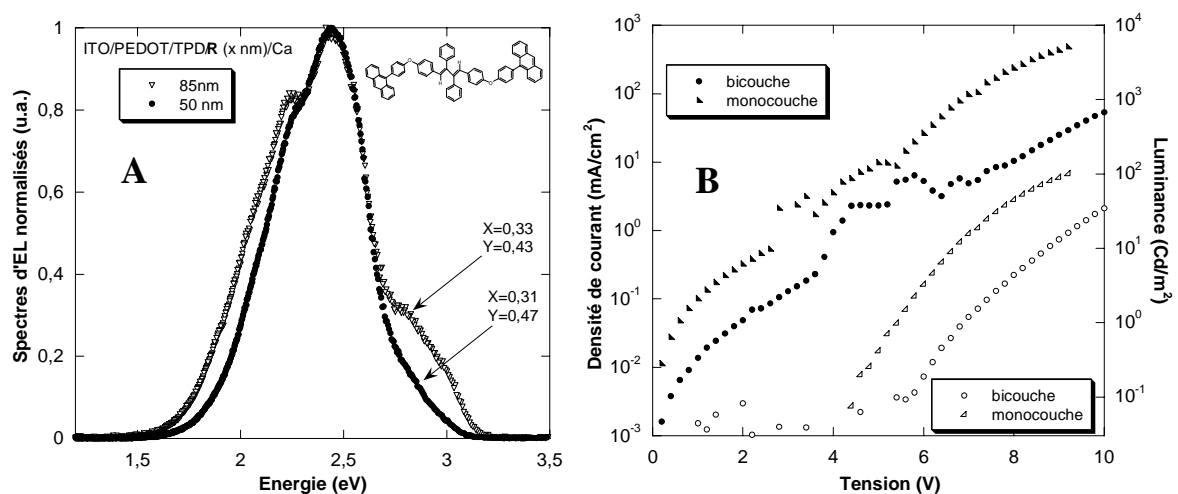


Figure 76 : A) Spectres d'EL des diodes bicouches pour 50nm et 80 nm de S. B) Caractéristiques I-V-L pour des dispositifs bicouches ITO/PEDOT/TPD (25 nm)/S (50nm)/Ca. Les caractéristiques de la diode monocouche (S : 50 nm) sont également représentées pour comparaison.

#### ☛ Spectres d'électroluminescence

Pour 50 nm de S, le spectre est indépendant de la tension appliquée et diffère de celui de la diode monocouche. En effet, la contribution à 2,2 eV est plus intense pour le dispositif bicouche, ce qui permet d'obtenir des coordonnées chromatiques plus proches du blanc que celles mesurées avec le dispositif monocouche.

Pour 85 nm de molécule émissive, le spectre est modifié et dépend de la tension appliquée. Sur la gamme de tension étudiée, les coordonnées varient entre (X = 0,34 ; Y = 0,44) et (X = 0,33 ; Y = 0,41).

#### ☛ Caractéristiques J-V-L

L'insertion d'une couche HTL modifie le comportement électrique du dispositif de façon significative. La tension de seuil est plus élevée ( $\Delta V = 1 \text{ V}$ ) et à une tension donnée, les courants sont plus faibles d'un ordre de grandeur par rapport à la diode monocouche. Il semble qu'une contrainte supplémentaire à l'injection des trous soit apportée par la présence du TPD.

En terme de rendements, l'efficacité lumineuse est triplée et atteint  $L_e = 0,08$  Cd/A. La balance des charges doit sûrement être améliorée. Des études complémentaires doivent être menées pour préciser ce phénomène.

#### **IV.3.4 Bilan**

L'efficacité lumineuse des diodes monocouches est du même ordre de grandeur que celles de **Q**. Par contre, les tensions de fonctionnement sont bien meilleures, sûrement du à une injection facilitée pour les électrons. En effet, l'antracène joue un rôle particulier pour les électrons comme cela a été mis en évidence avec l'étude les dérivés silole **A** et **B**. Il est fort probable que cet effet soit également présent dans les dérivés butadiène.

L'insertion du TPD ne semble pas un choix judicieux dans le cas de cette molécule. Les courants inférieurs et les tensions de fonctionnement plus élevées par rapport à la diode monocouche indiquent une contrainte supplémentaire à l'injection des trous. Cependant, une fois les trous injectés, les rendements lumineux sont améliorés.



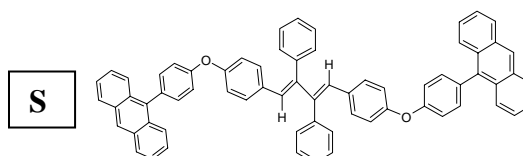
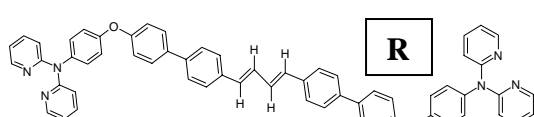
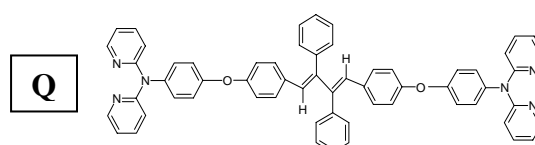
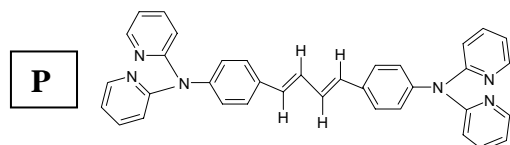
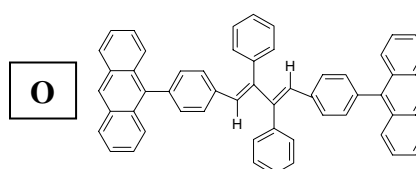
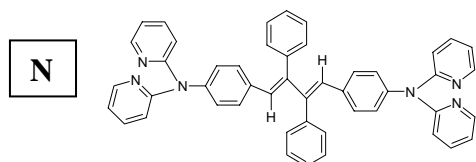


## Tableau récapitulatif des données optiques électriques et structurales

	N	O	P	Q	R	S
$\Phi_{PL}$	0,03	xx	0,86	0,003	0,98	0,31
HOMO	5,2	5,6	5,3	5,3	xx	xx
LUMO	2,76	2,75	2,70	2,73	xx	xx
DSC	$T_g = 97^\circ\text{C}$ pas de $T_f$	Xx	$T_g = 93^\circ\text{C}$ $T_f = 225^\circ\text{C}$	$T_g = 93^\circ\text{C}$ Pas de $T_f$	Pas de $T_g$ $T_f = 272^\circ\text{C}$	$T_g = 133^\circ\text{C}$ pas de $T_f$
lumière polarisée	amorphe	amorphe	Zones cristallisées	xx	xx	Amorphe
$E_{max} PL$	3,05	xx	2,72	2,99	2,64	2,9
$E_{max} PL$ (film mince)	2,6	2,6	2,67	2,89	2,7	2,77
$E_{max} EL$	2,4	2,4	2,47	2,25 / 2,5	2,5	2,5
X ; Y** (CIE)	de 0,32 ; 0,49 à 0,34 ; 0,48	de 0,37 ; 0,52 à 0,34 ; 0,51	de 0,37 ; 0,52 à 0,34 ; 0,51	0,33 < X < 0,37 0,38 < Y < 0,46 (varie avec $e_0$ )	0,21 ; 0,37	de 0,24 ; 0,44 à 0,29 ; 0,43
$V_{th}^*$	7,3	9	3,8	9,4	4,3	4,2
$L^*$ à 20 mA/cm <sup>2</sup>	18	25	10	15	32	3
$L_e^*$ à 20 mA/cm <sup>2</sup>	0,08	0,09	0,11	0,02	0,18	0,01
$R_e^*$ à 20mA/cm <sup>2</sup>	0,026	0,034	0,05	< 10 <sup>-2</sup>	0,08	0,012

\* : Pour une diode monocouche ITO/PEDOT/ molécule 50 nm/Ca. Sauf pour la molécule O pour laquelle l'épaisseur est 80 nm.

\*\* : variation des coordonnées chromatiques sur la gamme de tension étudiée.





## ***Bilan général et perspectives***

Les études menées durant cette thèse ont été facilitées par les échanges fructueux avec les chimistes de Montpellier Philippe Gerbier et Laurent Aubouy. Le but était de corréler les propriétés moléculaires et supramoléculaires aux performances des OLEDs.

Les molécules **A→M** sont basées sur un noyau silole tandis que les molécules **N→S**, synthétisées à partir des dérivés silole sont basées sur un centre butadiène. Le groupement silole étant connu comme bon transporteur d'électron en électronique organique, la stratégie était d'y associer par liaison covalente un groupement transporteur de trous : la dipyridylamine ou l'anthracène.

Nous avons tenté, grâce à cette famille de nouveaux dérivés silole, de corréler les propriétés moléculaires au comportement en film mince et par conséquent aux propriétés optoélectroniques dans les OLEDs. Pour cela, **chaque molécule a été l'objet de plusieurs études** :

- ☞ Etude des propriétés optiques en solution et en film mince
- ☞ Etude de la morphologie et de l'arrangement supramoléculaire des films minces
- ☞ Etude du comportement électrique en diode monocouche ITO/PEDOT/silole/Ca
- ☞ Etude en diode bicouche avec ajout d'un transporteur de trous.

Pour comprendre **les mécanismes d'injection et de transport** à l'origine des différences dans les comportements en diode, des études supplémentaires ont été réalisées sur certaines molécules :

- ☞ Diodes « tout trous », basées sur une structure ITO/PEDOT/silole/Au.
- ☞ Etude en température des *I-V-L-T*

Grâce à ces études, les modifications moléculaires des matériaux émissifs nous ont permis d'analyser **les facteurs essentiels et indissociables pour la réalisation d'OLED**, *i.e.* :

- ☞ Le rendement quantique en solution ≠ à l'état solide
- ☞ La balance de charges au sein de la couche émissive de l'OLED
- ☞ L'arrangement supramoléculaire en film mince.

**Le chapitre trois** nous enseigne que le chromophore fonctionnalisé autour du silole joue un rôle important sur les propriétés électriques. C'est notamment le cas des groupements anthracènes. Grâce aux études en températures sur les diodes tout-trous et bipolaires, nous avons pu étudier les courants de trous et d'électrons indépendamment.

- ☞ La molécule **A**, basée sur la dipyridylamine, montre un courant de trous inférieur de trois ordres de grandeurs au courant d'électrons. Ce dernier est limité dans le volume par la présence de pièges dans un dispositif bipolaire (ITO/PEDOT/A/Ca).
- ☞ La molécule **B** présente un comportement différent du à la présence de l'anthracène. La structure moléculaire fortement distordue à l'état solide se relaxe vers son état d'équilibre dans le vide lorsque la température augmente. Les études montrent de plus que l'anthracène permet de mieux transporter les trous mais aussi les électrons. La balance des charges n'est pas mieux équilibrée que pour **A**.

Enfin, il semble que la limitation intervienne à l'injection des électrons dans le dispositif bipolaire.

Au **chapitre quatre**, nous avons essayé d'améliorer les rendements des dispositifs en jouant sur :

☞ **La structure moléculaire** : le chapitre précédent nous a montré que la balance de charges n'était pas optimisée. La molécule **F** a donc été synthétisée dans le but de la rééquilibrer. Le nombre de chromophores transporteurs de trous est doublé par rapport aux molécules **A** et **B**. Les rendements des diodes monocouches sont ainsi triplés.

☞ **L'arrangement supramoléculaire** : afin d'empêcher la cristallisation et le « pi-stacking », des chaînes hexyl (molécule **J**) et des ponts éther (molécule **L**) ont été fonctionnalisés. Les performances d'OLEDs voient leurs performances augmentées d'un ordre de grandeur.

☞ **L'architecture du dispositif** : en insérant une couche de transporteur de trous, le but est d'améliorer l'injection des trous et de confiner les porteurs de charges dans la zone émissive. Les molécules **B** et **F** permettent d'atteindre **2 Cd/A** et **0,8 Lm/W**.

Le **chapitre cinq** est relatif à la famille des dérivés butadiène. Ce sont des dérivés silole pour lesquels l'atome de silicium a été supprimé. Les effets sont dramatiques et nous ont conduit à des propriétés d'OLED intéressantes :

☞ **Les spectres d'électroluminescence sont larges** et les coordonnées chromatiques décalées vers le centre du diagramme chromatique par rapport aux dérivés silole.

☞ La rupture de conjugaison par le pont éther au sein du dérivé butadiène conduit à la molécule **Q** qui nous permet d'obtenir une **OLED blanche monocouche et non dopée**. Le spectre couvrant le domaine du visible n'est obtenu qu'en électroluminescence, et non en fluorescence. Des études complémentaires sont nécessaires pour expliquer le phénomène intervenant au sein du dispositif et modifiant le spectre d'émission de la molécule.

\*\*\*\*\*

Bien que les performances de diodes basées sur les dérivés siloles aient été améliorées au cours de nos études, elles ne sont pas suffisantes pour des applications. Pourtant, la molécule **F** possède des propriétés séduisantes en tant que couche émissive. Maintenant que celles-ci sont connues, il serait intéressant de modifier la structure du dispositif. Par exemple en réalisant des structures dopées ou des multicouches avec bloqueur d'électrons.

Certaines molécules ont présenté des propriétés pauvres en tant que couche émissive en OLED. Cependant, leur structure moléculaire semble adaptée pour réaliser d'autres types de dispositifs. La molécule **K**, basée sur l'accepteur silole et le donneur dipyridylamine, serait à tester en cellule photovoltaïque. Les molécules **H** et **P** présentent un fort « pi-stacking » et pourraient être testées en transistor.

Utiliser une molécule émettant à elle seule une émission blanche (molécule **Q**) est une approche prometteuse pour réduire les inconvénients des dopants et des hétérogénéités structurales dues aux architectures de diodes multicouches. Malheureusement, les rendements d'électroluminescence atteints ne sont pas suffisants. Etant données les bonnes coordonnées chromatiques obtenues, il serait intéressant de continuer dans cette voie.





## Index de figures

Figure 1: Prototypes d'émetteur OLED récemment présentés. A gauche, le prototype Samsung OLED de 40 pouces. Au centre : prototype d'écran enroulable (Philips), et à gauche : panneau lumineux (UDC). .....	14
Figure 2 : Formation des orbitales moléculaires $\sigma$ et $\pi$ (à droite) par hybridation des orbitales atomiques de deux atomes de carbone (à gauche). .....	15
Figure 3 : Analogie Inorganique / Organique [5].....	16
Figure 4 : Schéma d'une OLED (à gauche) et représentation énergétique correspondante (à droite).....	17
Figure 5 : a) Formation de dipôles à l'interface métal/organique. b) Formation du niveau de neutralité de charges (CNL). .....	18
Figure 6 : Schéma énergétique de l'éclatement des bandes du à la formation de dimères ou d'agrégats [36]. ....	21
Figure 7: Formule chimique des principales molécules utilisées dans des dispositifs multicouches, ainsi que dans nos études.....	25
Figure 8 : Exemple de structure multicouche pour obtenir du blanc [78]. .....	27
Figure 9: Représentation schématique de la structure électronique de cycles comprenant un atome des groupes d'éléments 14, 15 et 16. ....	31
Figure 10 : Diagramme orbitalaire théorique pour 1,1-diméthylsilole [92].....	32
Figure 11: Exemples de dérivés siloles décrits dans la littérature.....	33
Figure 12 : Représentation du noyau silole à gauche. A droite, les groupements RI sont représentés : a) anthracène, b) dipyridylamine. ....	35
Figure 13 : Synthèse de Tamao pour obtenir les 3,4-diphényl-2,5-diarylsiloles. ....	37
Figure 14: Synthèse des 2,5-diarylsiloles. ....	38
Figure 15 : Synthèse des transbutadiènes.....	38
Figure 16 : Schéma récapitulatif des données obtenues par les techniques d'UPS et d'IPES. ....	41
Figure 17 : Exemple de caractéristiques obtenues par la mesure DSC.....	42
Figure 18: Schéma de la technique de dépôt par spin-coating.....	43
Figure 19: A) Bâti d'évaporation sous vide. B) Photos des différents creusets utilisés pour évaporer les métaux et les molécules organiques. C) Echantillon terminé. La zone d'ITO qui a été gravée est visible sur la partie supérieure. ....	44
Figure 20 : Dispositif pour les mesures IVL en température à gauche. Schéma du cryostat à droite. ....	45
Figure 21 : a) Diagramme de chromaticité de 1931 de la CIE. b) Même diagramme complété par le rayonnement du corps noir.....	47
Figure 22 : Spectres d'absorption et de fluorescences des molécules A et B en film mince.....	54
Figure 23 : Spectres UPS et IPES de la molécule B sur substrat d'or. ....	55
Figure 24 : Voltamogrammes des molécules A et B en solution à droite et à gauche respectivement. ....	56
Figure 25 : Représentation schématique du diagramme énergétique des molécules A et B.....	56
Figure 26 : Spectres DSC des molécules A et B. ....	57
Figure 27 : Films des molécules A (en haut) et B (en bas) en lumière polarisée à gauche. A droite, une image MEB montre la forme des cristallites. ....	57
Figure 28 : Spectre d'électroluminescence des OLEDs ITO/PEDOT/A (50 nm)/Ca/Al et ITO/PEDOT/B (50 nm)/Ca/Al.....	58
Figure 29 : Caractéristiques I-V-L des OLEDs ITO/PEDOT/A/Ca/Al et ITO/PEDOT/B/Ca/Al pour plusieurs épaisseurs de molécule émissive. Les symboles pleins et ouverts correspondent au courant et à luminance respectivement. ....	59
Figure 30 : Spectres d'absorption (à gauche) et de fluorescence (à droite) des molécules A et B en film minces (80 nm).....	60
Figure 31 : Caractéristiques I-V et L-V(à droite) obtenues pour des structures ITO/PEDOT-PSS/A (80 nm)/métal (à gauche). ....	61
Figure 32 : A) Schéma énergétique d'une diode tout trous ITO/PEDOT/ A (80nm) /Au. B) Densité de courant et luminance vs. $(V-V_{bi})$ correspondants entre 90K et 235 K.....	62
Figure 33 : Caractéristiques I-V pour le domaine I du dispositif ITO/PEDOT/A (80 nm)/Au en double échelle logarithmique pour $89 K < T < 236 K$ . La ligne pointillée correspond à une pente = 1 .....	63

Figure 34 : Courbes Fowler-Nordheim pour $25 \text{ V} < V_{ap} - V_{bi} < 40 \text{ V}$ , soit $(2 \times 10^9 \text{ m.V}^{-1} < F^{-1} < 3,2 \times 10^9 \text{ m.V}^{-1})$ , pour ITO/PEDOT/A (80nm)/Au pour plusieurs températures. La barrière à l'injection des électrons est estimée à partir de la pente des droites. ....	64
Figure 35 : Caractéristiques J-F des dispositifs ITO/PEDOT/A/ Ca/Al pour plusieurs épaisseurs de A. ....	66
Figure 36 : Densité de courant et luminance vs. $(V - V_{bi})$ pour des dispositifs bipolaires de structure ITO/PEDOT/A (80 nm)/Ca entre 90K et 260 K. ....	66
Figure 37 : Caractéristiques J-V (échelle double-logarithmique) pour ITO/PEDOT/A (80nm)/Ca. Les droites se rencontrent toutes en un point $V_c$ , pour lequel tous les pièges sont remplis. ....	68
Figure 38 : Caractéristiques I-V-L pour des diodes ITO/PEDOT/B (80 nm)/Ca ou Au. ....	69
Figure 39 : Caractéristiques J-V-L pour un dispositif IT/PEDOT/B (80 nm)/Au entre 90 K et 286 K. ....	70
Figure 40 : Variation de la hauteur et de l'épaisseur de la barrière à l'interface Au/LUMO <sub>B</sub> en fonction de la température. L'épaisseur de B est 80 nm et la tension $V_{ap} - V_{bi} = 20\text{V}$ . ....	71
Figure 41 : Courbes expérimentales (points) et modélisation (lignes) des courbes I-V à gauche et du diagramme d'Arrhénius à droite pour un dispositif ITO/PEDOT/B (80 nm)/Au. ....	72
Figure 42 : Courbes J-V-L entre 90 K et 240 K pour ITO/PEDOT/Silole I ou L (80 nm)/Au. La molécule I est constituée d'anthracènes associés au noyau silole, alors que pour L, ce sont des dipyridylamines. ....	73
Figure 43 : Structure moléculaire de B à l'état solide obtenue par diffraction RX et calculée dans le vide en phase gazeuse. ....	74
Figure 44 : Maille élémentaire du cristal de molécule B et contacts courts représentés par des tirets bleus. Les flèches montrent ceux qui contribuent à la contrainte des anthracènes. ....	74
Figure 45 : Répartition électronique des orbitales moléculaires HOMO et LUMO sur la molécule B à l'état solide et gazeux. ....	76
Figure 46 : Courbes J-V-L pour les dispositifs monocouches basés sur les deux dérivés anthracène C et D (65 nm). Les courbes I-V-L de ITO/PEDOT/Silole A (50nm)/Ca sont également représentées. ....	78
Figure 47 : Caractéristiques I-V-L pour deux structures de dispositif basés sur D : tout trous (ITO/PEDOT/D (140nm/Au) et bipolaire (ITO/PEDOT/D (140nm)/Ca). ....	79
Figure 48 : Modélisation moléculaire de la HOMO du tétraphénylsilole. ....	84
Figure 49 : Structures cristallines des molécules B et F. Les angles de torsion entre le silole et le phényle le séparant de l'anthracène sont plus grands pour la molécule B. ....	84
Figure 50 : Spectres d'électroluminescence des diodes ITO/PEDOT/E ou F (50nm)/Ca à 15V et 17V pour E et 6V pour F. ....	85
Figure 51 : Caractéristiques I-V-L pour des diodes ITO/PEDOT/E, F ou B (50 nm)/Ca/Al. Les courbes de la molécule B sont représentées pour comparaison. ....	86
Figure 52 : Caractéristiques I-V-L pour ITO/PEDOT/ F (60nm)/Au entre 90K et 214 K. ....	87
Figure 53 : Analyses des films minces en lumière polarisée des molécules H (à gauche) et J (à droite). ....	92
Figure 54 : Thermogrammes DSC des molécules H et L à gauche, et B et M à droite. Par rapport à H et B respectivement, les molécules L et M sont constituées d'un pont éther séparant les deux chromophores. ....	94
Figure 55 : Représentation des structures bicouches étudiées dans ce chapitre. Les valeurs HOMO et LUMO sont mesurées par électrochimie. ....	96
Figure 56: Spectre d'électroluminescence (à droite) d'OLED bicouche : ITO/PEDOT/TPD (20 nm)/Silole (50 nm)/Ca/Al. ....	97
Figure 57 : Efficacités et rendements lumineux des dispositifs bicouches ITO/PEDOT/TPD/Silole (50 nm)/Ca basés sur les molécules B, F, J et L. Les courbes correspondant aux dispositifs monocouches sont également représentées pour comparaison. ....	98
Figure 58 : Voie de synthèse pour obtenir les trans-butadiènes à partir des siloles. ....	105
Figure 59: Dérivés butadiènes rencontrés dans la littérature. ....	105
Figure 60 : Propriétés optiques en film mince des molécules N et O. ....	108
Figure 61 : Caractéristiques I-V-L de ITO/PEDOT/N (50nm) ou O (80nm)/Ca à gauche. Les spectres d'électroluminescence correspondants sont présentés à droite. ....	109
Figure 62 : Spectres d'absorption, de fluorescence en film mince. Le spectre d'électroluminescence de ITO/PEDOT/P (60nm)/Ca est également représenté. ....	111
Figure 63 : Structures RX de l'arrangement intra et intermoléculaire de P. ....	112
Figure 64 : Structures RX de l'arrangement intra et intermoléculaires de N. ....	113
Figure 65 : Caractéristiques J-V-L pour des dispositifs ITO/PEDOT/N ou P (50nm)/Ca. ....	113
Figure 66 : Film mince de la molécule P en lumière polarisée (à gauche : polariseurs parallèles, à droite : polariseurs croisés). ....	114
Figure 67 : Spectres d'électroluminescence de ITO/PEDOT/ Q /Ca pour 60, 90 et 120 nm de Q. ....	116
Figure 68 : Structures des diodes bicouches basées sur Q. ....	118



Figure 69 : Fluorescence du TPD en film mince et des floccules de Q en solution. Les spectres d'électroluminescence de diodes bicouche et monocouche sont également représentés. ....	119
Figure 70 : Temps de déclin des différentes énergies repérées sur les spectres de fluorescence en excitation continue.....	120
Figure 71 : Spectres d'électroluminescence pour des dispositifs bicouches ITO/PEDOT/TPD/ Q /Ca pour les épaisseurs TPD / Q suivantes : a) 10 / 60, b) 10 / 90, c) 20 / 60 et d) 20 / 90.....	121
Figure 72 : Caractéristiques I-V-L de diodes bicouches ITO/PEDOT/TPD/ Q /Ca/Al pour deux épaisseurs de TPD (10 nm et 20 nm), pour 60 nm de Q à gauche et 90 nm à droite. Les courbes correspondant aux diodes monocouches sont également représentées pour comparaison. ....	122
Figure 73 : Spectres d'électroluminescence des diodes ITO/PEDOT/ Q (120nm) ou R (100nm)/Ca/Al.....	124
Figure 74 : Spectres d'électroluminescence de R (à gauche) et caractéristiques J-V-L des diodes bicouches ITO/PEDOT/TPD 40nm/R 50nm/Ca/Al. Les courbes I-V-L des diodes monocouches sont également représentées. ....	125
Figure 75 : Spectres d'excitation et de fluorescence de S en film mince et d'électroluminescence de diodes ITO/PEDOT/S/Ca/Al pour 50 nm et 100 nm de S.....	127
Figure 76 : A) Spectres d'EL des diodes bicouches pour 50nm et 80 nm de S. B) Caractéristiques I-V-L pour des dispositifs bicouches ITO/PEDOT/TPD (25 nm)/S (50nm)/Ca. Les caractéristiques de la diode monocouche (S : 50 nm) sont également représentées pour comparaison.....	128

## Index des tableaux

Tableau 1 : Métaux matériaux les plus fréquemment utilisés à la cathode. ....	23
Tableau 2 : Comparaison des différentes techniques utilisées pour obtenir du blanc.....	24
Tableau 3 : Performances actuelles obtenues pour des structures PHOLED. ....	27
Tableau 4: Exemples de performances obtenues dans la littérature pour des dispositifs basés sur les dérivés siloles représentés sur la figure 11 .....	34
Tableau 5 : Rendements des diodes monocouches ITO/PEDOT/ A ou B /CA/Al à 20 et 200 mA/cm <sup>2</sup> pour les différentes épaisseurs de molécule organique. ....	59
Tableau 6 : Propriétés optiques des deux dérivés anthracène C et D. ....	77
Tableau 7 : Propriétés optiques des molécules E et F.....	83
Tableau 8 : Performances des OLEDs basées sur les molécules E et F de structure ITO/PEDOT/E ou F (50nm)/Ca. ....	87
Tableau 9 : Propriétés optiques des molécules G, H et I en solution et en film mince.....	89
Tableau 10 : Performances des OLEDs basées sur G, H et I : ITO/PEDOT/Silole (50 nm)/Ca.....	90
Tableau 11 : Résumé des principales propriétés optiques en solution et en film mince ainsi que des performances en diode monocouche ITO/PEDOT/ J ou H (50nm)/Ca. Les valeurs de la molécule H sont reportées pour comparaison pour la même structure. ....	91
Tableau 12 : Propriétés optiques et électronique des molécules K, L et M en solution et en film mince. ....	93
Tableau 13 : Caractéristiques des OLEDs ITO/PEDOT/Silole (50nm)/Ca basées sur K, L et M.....	94
Tableau 14 : Principales caractéristiques des dispositifs ITO/PEDOT/P (50nm)/Ca/Al. Les niveaux HOMO et LUMO sont mesurés par voltampérométrie cyclique en solution.....	111
Tableau 15 : Caractéristiques optiques en solution et en film mince ainsi que les niveaux HOMO et LUMO du Q. Les données de la molécule N sont données pour comparaison. ....	115
Tableau 16 : Résumé des coordonnées chromatiques et des caractéristiques I-V-L des diodes ITO/PEDOT/ Q /Ca pour 4 épaisseurs de Q. ....	116
Tableau 17 : Propriétés optiques de R en solution et en film mince.....	123
Tableau 18 : Performances des OLEDs monocouches ITO/PEDOT/R ou S (50nm)/Ca/Al.....	125
Tableau 19 : Résumé des caractéristiques de diodes monocouches ITO/PEDOT/S (50 nm)/Ca/Al.....	128



## ***Liste de publications & actes de conférences***

### ➤ Publications dans des revues

P. Gerbier, L. Aubouy, N. Huby, L. Hirsch, L. Vignau

*Silole derivatives: relationships between molecular arrangement and OLED efficiency*  
**Proc. SPIE Vol. 6192**, p. 631 (2006)

N. Huby, G. Wantz, L. Hirsch, L. Vignau, L. Aubouy, P. Gerbier and A. S. Barrière

*Injection and Transport Processes in Organic Light Emitting Diodes based on a silole derivative*  
**Journal of applied Physics 99**, 084907 (2006)

G. Wantz, L. Hirsch, N. Huby, L. Vignau, A.S. Barrière, J.P.Parneix

*Temperature dependent electroluminescent spectra of PPV derivatives-based polymer light emitting diodes*  
**Journal of Applied Physics 97**, 034505 (2005)

L. Guerin, N. Huby, E. Collet, L. Toupet, H. Cailleau, and K. Tanaka

*Structural investigation of the Photoinduced spin transition in the three states molecular system [Fe(2-pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> EtOH.*  
**Journal of Physics : Conference series 21**, p. 136 (2005)

G. Wantz, L. Hirsch, N. Huby, L. Vignau, J.F. Silvain, A.S. Barrière and J.P. Parneix,  
*Correlation between the Indium Tin Oxide morphology and the performances of polymer light-emitting diodes.*

**Thin solid films 485**, p. 247 (2005)

L. Aubouy, P. Gerbier, N. Huby, G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, J-M. Janot

*Synthesis of new dipyridylaminosiloles for highly organic electroluminescent devices*  
**New Journal of Chemistry 28**, p. 1086 (2004)

N. Huby, L. Guérin, E. Collet, L. Toupet, J.C. Ameline, H. Cailleau, T. Roisnel, T. Tayagaki, K. Tanaka,

*Photoinduced spin transition proved by x-ray diffraction.*  
**Physical Review B 69** 020101 R (2004)

J.B.A. Mitchell, C. Rebrion-Rowe, J-L. Legarrec, G. Taupier, N. Huby & W. Wulff

*Nanoparticles destruction by X ray absorption*  
**Astronomy & Astrophysics 386**, p. 743 (2002)

### ➤ Conférences internationals avec comité de lecture

**Photonics Europe 2006**, Strasbourg, France

P. Gerbier, L. Aubouy, N. Huby, L. Hirsch, L. Vignau

Poster : *Silole derivatives: relationships between molecular arrangement and OLED efficiency*

**Photo-Induced Phase Transition 2005**, Rennes, France.

L. Guérin, N. Huby, E. Collet, L. Toupet, H. Cailleau and K. Tanaka

Poster: *Structural investigation of the photoinduced spin transition in a molecular system: [Fe(pic)3], Cl2, EtOH*

**EURODISPLAY 2005**, Edinburgh, Scotland.

N. Huby, L. Aubouy, G. Wantz, L. Hirsch, P. Gerbier, L. Vignau, J.P. Parneix

Poster: *New Silole derivatives family to connect molecular properties and OLEDs performances.*

**8th European Conference on Accelerators in Applied Research and Technology 2004**, Paris, France

L. Hirsch, P. Tardy, G. Wantz, N. Huby, P. Moretto, L. Serani, F. Natali, B. Damilano, J. Y. Duboz and J. L. Reverchon

*Light-ion beam analysis for microelectronic applications*

Nucl. Instr. and Meth. B, **240**, (1-2), p. 265-270 (2005)

✦ Conférences internationales et nationales sans comité de lecture

**Journées de Nano, Micro et d'Optoélectronique 2006**, Aussois, France.

N. Huby, L. Hirsch, L. Vignau, P. Tardy, L. Aubouy, P. Gerbier

Poster : *Effet de la diminution des contraintes moléculaires sur les mécanismes d'injection dans les OLEDs.*

**15th Meeting of the Caribbean Academy of Sciences 2006**, Guadeloupe, France.

L. Hirsch, G. Wantz, N. Huby, M. Urien, L. Vignau and J. P. Parneix

*Organic electronics: from molecules to devices*

**European Conference of Molecular Electronic 2005**, Bologna, Italy.

N. Huby, L. Aubouy, G. Wantz, L. Hirsch, P. Gerbier, L. Vignau, A. Touboul, J.P. Parneix

Poster: *Transport and injection mechanisms in a novel and efficient silole derivative.*

**Journées Nationales du Réseau Doctoral de Microélectronique 2005**, Paris, France.

N. Huby, L. Aubouy

Communication orale : *Diodes organiques électroluminescentes blanches.*

**Dispositifs Electroniques Organiques 2004**, Limoges, France.

N. Huby, L. Aubouy, G. Wantz, P. Gerbier, L. Vignau, L. Hirsch, A.S. Barrière, J.P. Parneix

Communication Orale : *Synthèse, réalisation et étude de dispositifs électroluminescents.*

**Journées Nationales de Micro et d'Optoélectronique 2004**, La grande Motte, France.

N. Huby, G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, S. Barrière, L. Aubouy, P. Gerbier

Poster : *Nouveaux composés moléculaires pour diodes électroluminescentes organiques.*

## Bibliographie

1. Pope, M. and C.E. Swenberg, 1982.
2. Helfrich, W. and W.G. Schneider, *Phys. Rev.Lett.*, 1965. **14**: p. 229.
3. Su, W.P., J.R. Schrieffer and A.J. Heeger, *Phys. Rev.Lett.*, 1979. **42**: p. 1698.
4. *OLED-Info.com*. 2004.
5. Ishii, H. and K. Seki, in *Conjugated polymers and molecular interfaces*, W. R. Salaneck, et al., Editors. 2002, Dekker, Inc: New-York.
6. Braun, D., *J. of Polymer Sci.: Part B*, 2003. **41**: p. 2622-2629.
7. Simmons, J.G., *J. of Appl. Phys.*, 1963. **34**(6): p. 1793-1803.
8. Barth, S., U. Wolf, H. Bässler, P. Müller, H. Riel, H. Vestweber, P.F. Seidler and W. Riess, *Phys. Rev. B*, 1999. **60**: p. 8791.
9. Sze, S.M., ed. n. edition. 1981, New York: Wiley Interscience.
10. Wolf, U., V.I. Arkhipov and H. Bässler, *Phys. Rev.B*, 1999. **59**: p. 7507.
11. Hill, I.G., A. Rajagopal, A. Kahn and Y. Hu, *appl. Phys. Lett.*, 1998. **73**: p. 662.
12. Narioka, S., H. Ishii, D. Yoshimura, M. Sei, Y. Ouchi, K. Seki, S. Hasegawa, T. Miyazaki, Y. Harima and K. Yamashita, *Appl. Phys. Lett.*, 1995. **67**(13): p. 1899-1901.
13. Shen, C., A. Kahn and I. Hill, in *Conjugated polymers and molecular interfaces*, W. R. Salaneck, et al., Editors. 2002, Dekker, Inc: New-York. p. 351-400.
14. Amy, F., C. Chan and A. Kahn, *Organic Electronics*, 2002. **6**: p. 85.
15. Shen, C. and A. Kahn, *J. App. Physics*, 2001. **89**: p. 449.
16. Tersoff, J., *Phys. Rev. Lett.*, 1984. **52**: p. 465.
17. Louie, S.G. and M.L. Cohen, *Phys. Rev.B*, 1976. **13**: p. 2461.
18. Ishii, H. and K. Seki, *IEEE Transactions Electron Devices*, 1997. **44**: p. 1295.
19. Vázquez, H., R. Oszwaldowski, P. Pou, J. Ortega, R. Pérez, F. Flores and A. Kahn., *Europhys. Lett.*, 2004. **65**: p. 802.
20. Podzorov, V., E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukhin, J.A. Rogers and M.E. Gershenson, *Phys. Rev.Lett.*, 2004. **93**: p. 086602.
21. Dunlap, D.H., P.E. Parris and V.M. Kenkre, *Phys. Rev. Lett.*, 1996. **77**: p. 542.
22. Bässler, H., *Phys. Stat. Solidi (b)*, 1993. **175**: p. 15.
23. Moliton, A., ed. Springer. 2003, Paris.
24. Lampert, A. and P. Mark, ed. A. Press. 1970, New York.
25. Mott, N.F. and R.W. Gurney. 1940, Oxford: Clarendon Press.
26. Brütting, W., S. Berleb and A.G. Mückl, *Organic Electronics*, 2001. **2**(1): p. 1-36.
27. Abkowitz, M., J.S. Facci and M. Stolka, *Chem. Phys.*, 1996. **177**: p. 783.
28. Meyer, H., D. Haarer, H. Naarmann and H.H. Horhold, *Phys. Rev. B*, 1995. **52**: p. 2587.
29. Jain, S.C., W. Geens, A. Mehra, V. Kumar, T. Aernouts, J. Poortmans, R. Mertens and M. Willander, *J. App. Physics*, 2001. **89**: p. 3804.
30. Kao, K.C. and W.H. Wang. 1981, Oxford: pergamon press.
31. Kawabe, Y. and J. Abe, *Appl. Phys. Lett.*, 2002. **81**: p. 493.
32. Lakowicz, J.R. *KA/PP*, second ed. 1999.
33. Kasha, R., H.R. Rawls and M.A. El-Bayoumi, *pure Appl. chem*, 1965. **11**: p. 371.
34. Kasha, M., ed. B.D.-. Bartolo. 1976, Plenum, New York.
35. Prochazkova, K., Z. Zelinger, K. Lang and P. Kubat, *J. Phys. Org. Chem.*, 2004. **17**: p. 890.

36. Baldo, M.A., D.F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M.E. Thompson and S.R. Forrest, *Nature*, 1998. **395**: p. 151.
37. Tang, C.W. and S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 1987. **51**: p. 913.
38. Kim, J.S., R.H. Friend and F. Cacialli, *Appl. Phys. Lett.*, 1999. **74**(21): p. 3084-3086.
39. Burrows, P.E., V. Bulovic, S.R. Forrest, L.S. Sapochak, D.M.M. Carty and M.E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, 1994. **65**: p. 2922.
40. Campbell, I.H. and D.L. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, 1999. **74**(4): p. 561-563.
41. Brettignies, R.D., J. Leroy, M. Firon and C. Sentein. in *XIème Journées Polymères Conducteurs*. 2005. Batz sur mer.
42. Hung, L.S., C.W. Tang and M.G. Mason, 1997. **70**(2): p. 152.
43. Mason, M.G., C.W. Tang, L.-S. Hung, P. Raychaudhuri, J. Madathil, D.J. Giesen, L. Yan, Q.T. Le, Y. Gao, S.-T. Lee, L.S. Liao, L.F. Cheng, W.R. Salaneck, D.A.d. Santos, and J.L. Brédas, *J. App. Physics*, 2001. **89**(5): p. 2756.
44. Baigent, D.R., R.N. Marks, N.C. Greenham, R.H. Friend, S.C. Moratti and A.B. Holmes, *Appl. Phys. Lett.*, 1994. **65** (21): p. 2636.
45. Adamovich, V., J. Brooks, A. Tamayo, A.M. Alexander, P.I. Djurovich and B.W. D'Andrade, *New J. Chem.*, 2002. **26**: p. 1171.
46. D'Andrade, B. in *SPIE*. 2005. San Diego.
47. Mazzeo, M., D. Pisignano, F.D. Sala, J. Thompson, R.I.R. Blyth, G. Gigli, R. Cingolani, G. Sotgiu and G. Barbarella, *Appl. Phys. Lett.*, 2003. **82**: p. 334.
48. Cha, S.W. and J.I. Jin, *J. Mater. Chem.*, 2003. **13**: p. 479.
49. Fang, Y., S. Gao, X. Yang, Z. Shuai, D. Beljonne and J.L. Bredas, *Synthetic Metals*, 2004. **141**: p. 43.
50. Blyth, R.I.R., J. Thompson, M. Mazzeo, G. Gigli and R. Cingolani, *synthetic Metals*, 2003. **137**: p. 1053.
51. Li, G. and J. Shinar, *Appl. Phys. Lett.*, 2003. **83**: p. 5359.
52. Chuen, C.H. and Y.T. Tao, *Appl. Phys. Lett.*, 2002. **81**: p. 4499.
53. Shiga, T., H. Fujikawa and Y. Taga, *Journal of Applied Physics*, 2003. **93**: p. 19.
54. Feng, J., Y. Liu, F. li, Y. Wang and S. Liu, *Opt. Quant. Electron.*, 2003. **35**: p. 259.
55. Mentley, D.E., *proc. IEEE*, 2002. **90**: p. 453.
56. Dijken, A.V., A. Perro, E.A. Meulenkaamp and K. Brunner, *Organic Electronics*, 2003. **4**: p. 131-141.
57. Wantz, G., L. Hirsch, N. Huby, L. Vignau, J.F. Silvain, A.S. Barrière and J.P. Parneix, *Thin Solid Film*, 2005: p. In press.
58. Chung, J., B. Choi and H.H. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 1999. **74**(24): p. 3645.
59. Adamovich, V.I., S.R. Cordero, P.I. Djurovich, A. Tamayo, M.E. Thompson, B.W. D'Andrade and S.R. Forrest, *Organic Electronics*, 2003. **4**: p. 77.
60. Fischer, A., S. Chénais, S. Forget, M.-C. Castex, D. Adès, A. Siove, C. Denis, P. Maise and B. Geffroy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006. **39**: p. 917.
61. Gu, G., G. Parthasarathy and S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 1999. **74**: p. 305.
62. D'Andrade, B.W., M.E. Thompson and S.R. Forrest, *Adv. Mat.*, 2002. **14**: p. 147.
63. Tsuji, T., S. Naka, H. Okada and H. Onnagawa, *Appl. Phys. Lett.*, 2002. **81**: p. 3329.
64. Doi, H., M. Kinoshita, K. Okumoto and Y. Shirota, *Chem. Mat.*, 2003. **15**: p. 1080.
65. Lee, S.S., T.J. Song and S.M. Cho, *Mat. Sci. and Eng. B*, 2002. **95**: p. 24.
66. Tokito, S., T. Ijima, T. Tsuzuki and F. Sato, *Appl. Phys. Lett.*, 2003. **83**: p. 2459.
67. Cheon, K.O. and J. Shinar, *Appl. Phys. Lett.*, 2002. **81**: p. 1738.
68. Huang, J., M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, S. Liu and K. Leo, *Appl. Phys. Lett.*, 2002. **80**: p. 139.

69. Pfeiffer, M., S.R. Forrest, K. Leo and M.E. Thompson, *Adv. Mat.*, 2002. **14**): p. 1633.
70. Birnstock, J., J. Blochwitz-Nimoth, M. Hofmann, M. Vehse, G. He, P. Wellmann, M. Pfeiffer and K. Leo, *IDW Proceedings*, 2004: p. 1265.
71. Weaver, M.S., R.C. Kwong, V.A. Adamovich, M. Hack and J.J. Brown, *Proceedings of the 25th International Display Research Conference*, 2005: p. 188.
72. Cheng, G., F. Li, Y. Duan, J. Feng, S. Liu, S. Qiu, D. Lin, Y. Ma and S.T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 2003. **82**: p. 4224.
73. Deshpande, R.S., V. Bulovic and S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 1999. **75**: p. 888.
74. Kido, J., H. Shionoya and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, 1995. **67**: p. 2281.
75. Kim, J.-S., B.-W. Seo and H.-B. Gu, *Synthetic Metals*, 2003. **132**: p. 285.
76. Kamata, N., R. Ishi, S. Tonsyo and D. Terunuma, *appl. Phys. Lett.*, 2002. **81**: p. 4350.
77. Lei, G., L. Wang and Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.*, 2006. **88**: p. 103508.
78. Schubert, E.F., N.E.J. Hunt, M. Micovic, R.J. Malik, D.L. Sivco, A.Y. Cho and G.J. Zydzik, *Phys. Rev. Lett.*, 1994. **265**: p. 943.
79. Neyts, K., *J. Opt. Soc. Am. A*, 1998. **15**: p. 962.
80. So, S.K., W.K. Choi, L.M. Leung and K. Neyts, *Appl. Phys. Lett.*, 1999. **74**: p. 1939.
81. Cimrova, V. and D. Neher, *J. App. Physics*, 1996. **79**: p. 3299.
82. Neyts, K., *Appl. Surf. Sc.*, 2005. **244**: p. 517.
83. Dodabalapur, A., L.J. Rothberg and T.M. Miller, *appl. Phys. Lett.*, 1994. **65**: p. 2308.
84. Dubac, J., A. Laporterie and G. Manuel, *Chem. Rev.*, 1990. **90**: p. 215.
85. Tamao, K., S. Yamaguchi and M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994. **116**: p. 11715.
86. Janzen, E.G., J.B. Pickette and W.H. Atwell, *J. Organomet. Chem.*, 1967. **10**: p. 6.
87. O'Brien, D.H. and D.L. Breeden, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981. **103**: p. 3237.
88. Goldfuss, B. and P.v.R. Schleyer, *Organometallics*, 1995. **14**: p. 1553.
89. Goldfuss, B., P.v.R. Schleyer and F. Hampel, *Organometallics*, 1996. **15**: p. 1755.
90. Yamaguchi, S. and K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1996. **69**: p. 2327.
91. Yamaguchi, S. and K. Tamao, in *Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Z. Rappoport and Y. Apeloig, Editors. 2001, John Wiley & Sons: Chichester. p. 641-694.
92. Yamaguchi, S., R.-Z. Jin and K. Tamao, *J. Organomet. Chem.*, 1998. **559**: p. 73.
93. Zhan, X., C. Risko, F. Amy, C. Chan, W. Zhao, S. Barlow, A. Kahn, J.-L. Bredas and S.R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005. **127**: p. 9021.
94. Gao, W.Y. and A. Kahn, *Journal of Applied Physics*, 2003. **94**: p. 359.
95. Cahen, D. and A. Kahn, *Adv. Mat.*, 2003. **15**: p. 271.
96. J. Lee, Q.-D.L., D-R. Bai, Y. Kang, Y. Tao, S. Wang, *Organometallics*, 2004. **23**: p. 6205.
97. Lee, J., Q.-D. Liu, M. Motala, J. Dane, J. Gao, Y. Kang and S. Wang, *Chem. Mat.*, 2004. **116**(10): p. 1869-1877.
98. Tamao, K., M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa and S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996. **118**: p. 11974.
99. Yamaguchi, S., T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa and K. Tamao, *Chem. Eur. J.*, 2000. **6**(9): p. 1683-1692.
100. Tang, B.Z., X. Zhan, G. Yu, P.P.S. Lee, T. Liu and D. Zhu, *Journal of Materials Chemistry*, 2001. **11**: p. 2974.
101. Boydston, A.J. and B.L. Pagenkopf, *Angewandte Chem. Int. Ed*, 2004. **43**: p. 6336.
102. Murata, H., G.G. Malliaras, M. Uchidac, Y. Shenb and Z.H. Kafafi, *Chem. Phys. Lett.*, 2001. **339**(3-4): p. 161-166.
103. Yamaguchi, S., T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa and K. Tamao, *Chemistry Letters*, 2001: p. 98.

104. Chen, H.Y., W.Y. Lam, J.D. Luo, Y.L.Ho, B.Z. Tang, D.B. Zhu, M. Wong and H.S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.*, 2002. **81**: p. 574.
105. Murata, H., Z.H. Kafafi and M. Uchida, *Appl. Phys. Lett.*, 2002. **80**: p. 189.
106. Palilis, L.C., A.J. Mäkinen, M. Uchida and Z.H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.*, 2003. **82**(14): p. 2209-2211.
107. Uchida, M., T. Izumizawa, T. Nakano, S. Yamaguchi, K. Tamao and K. Furukawa, *Chem. Mater*, 2001. **13**: p. 2680.
108. L. C. Palilis, H.M., M. Uchida, Z. H. Kafafi, *Organic Electronics*, 2003. **4**: p. 113.
109. Kondakov, D.Y., *Journal of Applied Physics*, 2005. **97**(024503).
110. Mi, B., Y. Dong, Z. Li, J.W.Y. Lann, M. Häussler, H.H.Y. Sung, H.S. Kwok, Y. Dong, I.D. Williams, Y. Liu, Y. Luo, Z. Shuai, D. Zhu, and B.Z. Tang, *Chem. Commun.*, 2005: p. 3583.
111. Gong, J.R., L.J. Wan, S.B. Lei, C.L. Bai, X.H. Zhang and S.T. Lee, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(5): p. 1675.
112. Wang, S., *Coord. Chem. Reviews*, 2001. **215**: p. 79.
113. Ashenurst, J., L. Brancalion, S. Gao, W. Liu, H. Schmider, S. Wang, G. Wu and Q.G. Wu, *Organometallics*, 1998. **17**: p. 5334.
114. Pang, J., Y. Tao, S. Freiberg, X.-P. Yang, M. D'Iorio and S. Wang, *J. Mater. Chem.*, 2002. **12**: p. 206.
115. Helfrich, W., *Phys. Rev.Lett.*, 1965. **14**: p. 229.
116. Kokoï, K., *Phys. Rev. B*, 1992. **45**(11): p. 5919.
117. Danel, K., T.H. Huang, J.T. Lin, Y.T. Tao and C.H. Chuen, *Chem. Mat.*, 2002. **14**: p. 3860.
118. Raghunath, P., M.A. Reddy, C. Gouri, K. Bhanuprakash and V.J. Rao, *J. Phys. Chem. A*, 2006. **110**: p. 1152.
119. Aubouy, L., *Synthèse et étude de systèmes moléculaires pour la réalisation de diodes électroluminescentes organiques*, in *Chimie minérale, organique et industrielle*. 2005, Université de Montpellier 2.
120. D'andrade, B.W., S. Datta, S.R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov and M.E. Thompson, *Organic Electronics*, 2005. **6**: p. 11.
121. Shao, Y. and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, 2005. **86**(073510).
122. Grell, M., D.D.C. Bradley, M. Inbasekaran and E.P. Woo, *Adv. Mat.*, 1997. **9**: p. 798.
123. Campbell, I.H., D.L. Smith, C.J. Neef and J.P. Ferraris, *appl. Phys. Lett.*, 1998. **72**: p. 2565.
124. Forrest, S.R., D.D.C. Bradley and M.E. Thompson, *Adv. Mat.*, 2003. **15**(13): p. 1043.
125. Wyszecski, G. and W.S. Stiles, 1982. **2nd éd. 3<sup>ed</sup>**.
126. Palilis, L.C., A.J. Makinen, H. Murata, M. Uchida and Z.H. Kafafi, *Proceedings of SPIE*, 2003. **4800**: p. 256.
127. Aubouy, L., P. Gerbier, N. Huby, G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch and J.M. Janot, *New J. Chem.*, 2004. **28**: p. 1086-1090.
128. Koch, N., A. Kahn, J. Ghijsen, J.-J. Pireaux, J. Schwartz, R.L. Johnson and A. Elschner, *Appl. Phys. Lett.*, 2003. **82**(1): p. 70-72.
129. Arkhipov, V.I., E.V. Emelianova and G.J. Adriaenssens, *Phys. Rev. B*, 2002. **65**: p. 165110.
130. Fishchuk, I.I., D. Hertel, H. Bässler and A.K. Kadashchuk, *Phys. Rev. B*, 2002. **65**: p. 125201.
131. Miller, A. and E. Abrahams, *Phys. Rev.*, 1960. **120**: p. 745.
132. Parker, I.D., *J. of Appl. Phys.*, 1994. **75**(3): p. 1656-1666.



133. Campbell, A.J., M.S. Weaver, D.G. Lidzley and D.D.C. Bradley, *J. App. Physics*, 1998. **84**: p. 6737.
134. Davids, P.S., I.H. Campbell and D.L. Smith, *J. of Appl. Phys.*, 1997. **82**(12): p. 6319-6325.
135. Blom, P.W.M. and M.C.J.M. Vissenberg, *Mat. Sci. and Eng.: R: Reports*, 2000. **27**(3-4): p. 53-94.
136. Chiguvare, Z. and V. Dyakonov, *Phys. Rev. B*, 2004. **70**: p. 235207.
137. Niu, Y.-H., B. Chen, T.-D. Kim, M.S. Liu and A.K.-Y. Jen, *Appl. Phys. Lett.*, 2004. **85**(22): p. 5433.
138. Berlman, I.B. second edition, ed. a. press. 1971, Nex York.
139. Helfrich, W. and W.G. Schneidere, *Phys. Rev. Lett.*, 1965. **14**: p. 229.
140. Yang, J. and J. Shen, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2000. **33**: p. 1768.
141. Mitschke, U. and P. Bäurle, 2000, *J. Mater. Chem.* **10**: p. 1471.
142. Nandan, B., L.D. Kandpal and G.N. Mathur, *J. Polymer. Sci.: Part B: Polymer Physics*, 2002. **40**: p. 1407.
143. Chen, Y., S.W. Hwang and S.H. Chen, *J. Polymer. Sci.: Part B: Polymer Physics*, 2004. **42**: p. 333.
144. Itano, K., H. Ogawa and Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.*, 1998. **72**: p. 636.
145. Giebler, c., H. Antoniadis, D.D.C. Bradley and Y. Shirota, *J. App. Physics*, 1999. **85**: p. 608.
146. Curtis, M.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1969. **91**: p. 6011.
147. Balasubramanian, R. and M.V. Georges, *J. Organomet. Chem.*, 1975. **85**: p. 311.
148. Kim, J.-H., S. Noh, K. Kim, S.-T. Lim and D.-M. Shin, *Synthetic Metals*, 2001. **117**: p. 227.
149. Mazzeo, M., V. Vitale, F.D. Sala, M. Anni, G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, R. Cingolani and G. Gigli, *Adv. Mat.*, 2005. **17**: p. 34.
150. Li, B.J.Y., D. Liu, C. Ma, O. Lengyel, C.-S. Lee, C.-H. Tung and S. Lee, *Adv. Mat.*, 2004. **16**: p. 1538.
151. Tsai, M.L., C.Y. Liu, M.A. Hsu and T.J. Chow, *appl. Phys. Lett.*, 2003. **82**: p. 550.
152. Destri, S., M. Pacini, C. Botta, W. Pazio, F. Bertini and L. Marchio, *Journal of Materials Chemistry*, 2002. **12**: p. 924.
153. Huser, T. and M. Yan, *Synthetic Metals*, 2001. **116**: p. 333.
154. Singh, S.P., Y.N. Mohapatra, M. Qureshi and S.S. Manoharan, *Appl. Phys. Lett.*, 2005. **86**(113505).
155. Feng, J., Y. Liu, Y. Wang and S. Liu, *Synthetic Metals*, 2003. **137**: p. 1101.



## Résumé

Ce travail porte sur la réalisation et l'étude de diodes électroluminescentes organiques (OLED). La couche émissive, au centre de nos investigations, est constituée par une nouvelle famille de molécules fluorescentes basées sur le groupement silole transporteur d'électrons autour duquel ont été fonctionnalisés deux ou quatre transporteurs de trous (dipyridylamine et/ou anthracène). La quinzaine de molécules a été synthétisée en modifiant chimiquement plusieurs facteurs essentiels : le rendement quantique à l'état solide, la balance de charges au sein de la couche émissive et l'arrangement supramoléculaire. Les propriétés optiques et structurales de chaque molécule en solution et en film mince ainsi que le comportement en couche émissive dans des OLEDs monocouche ont été caractérisés. L'étude des mécanismes d'injection et de transport de charges a permis de clarifier le comportement électrique associé à la structure amoléculaire du dérivé silole. En parallèle, la suppression de l'atome de silicium conduit à une nouvelle famille de molécules basées sur le segment butadiène. Les propriétés moléculaires de ces composés induisent un comportement particulier au sein des dispositifs à l'origine d'un spectre d'émission remarquablement large. Des diodes blanches monocouches non dopées ont alors été réalisées.

*Mots-clé* : Diodes Organiques Electroluminescentes, noyau silole, balance de charges, arrangement moléculaire, rendement quantique.

## Summary

The realization and investigation of Organic Light-Emitting Diodes (OLED) is reported. The emissive layer is made of a new family of fluorescent molecules based on the silole ring which has the capability to transport electrons. Two or four hole transporting groups (dipyridylamine and/or anthracen) are functionalized around it. About fifteen molecules have been synthesized by modifying chemically some fundamental feature: the quantum efficiency in solid state, the balance of charge carriers in the emissive layer and the supramolecular organisation. The optical and structural properties of each molecules in solution and in thin film have been investigated, so as their behaviour as emissive layer in single-layer OLED. The study of the injection and transport mechanisms of charge carriers has allowed a better understanding of the relation between electrical behaviour and molecular structure of the silole derivatives. Moreover, the suppression of the silicon atom creates a new family of molecules based on the butadiene moiety. The molecular properties of these compounds lead to a unusual behaviour in the devices, which is the cause of a noticeable wide emission spectrum. White undoped single-layer OLED have been realized.

*Keywords*: Organic Light-Emitting Diodes, silole ring, balance of charge carrier, molecular organization, quantum efficiency