

N° d'ordre : 2906

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

par **Guillaume WANTZ**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : **Electronique**

ELABORATION, CARACTERISATION ET OPTIMISATION DE DIODES
ELECTROLUMINESCENTES A BASE DE POLYMERES CONJUGUES

Soutenue le 08 Décembre 2004 devant la commission d'examen :

M. S. Barrière, Professeur, Université Bordeaux I..... **Examineur**
M. P. Destruel, Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse..... **Rapporteur**
M. B. Geffroy, Ingénieur, Laboratoire Cellules et Composants, CEA/Saclay... **Invité**
M. L. Hirsch, Chargé de Recherche, Laboratoire IXL, Bordeaux..... **Invité**
M. J.P. Lère-Porte, Professeur à l'Université Montpellier II..... **Examineur**
M. J.P. Parneix, Professeur, ENSCPB, Bordeaux..... **Directeur de thèse**
M. J. Tardy, Directeur de Recherche, Ecole Centrale de Lyon..... **Rapporteur**
M^{me} L. Vignau, Maître de Conférences, ENSCPB, Bordeaux..... **Examineur**

Remerciements

Tout d'abord, je voudrais remercier les membres de mon jury et tout particulièrement Messieurs Tardy et Destruel d'avoir accepté le rôle de rapporteur. Leurs interrogations ont grandement contribué à améliorer ce manuscrit.

Cette thèse et son financement n'auraient jamais vu le jour sans l'appui de Jean-Paul Parneix et Valérie Vigneras-Lefebvre auprès du CNRS et de la Région Aquitaine. Je tiens également à les remercier pour, il y a trois ans, avoir trouvé les mots pour motiver l'étudiant que j'étais à se lancer dans cette grande aventure. De plus, j'ai eu la chance, depuis mon arrivée au laboratoire, de participer à de nombreux congrès et conférences scientifiques nationales et internationales. Ces missions ont permis d'améliorer significativement la qualité de mon travail et d'intensifier les échanges avec la communauté scientifique. Pour cela, je leur en suis reconnaissant. Enfin, grâce à eux et à Nathalie Labat, j'ai pu, au cours de ces trois années, goûter aux joies de l'enseignement supérieur via le monitorat.

La thématique de l'électroluminescence polymère a été introduite au laboratoire par Laurence Vignau. Suite à l'encadrement de mon stage de DEA au printemps 2001, elle a su me donner goût à cette activité de recherche. Elle m'a constamment soutenu et je la remercie chaleureusement. Mon encadrement a été complété par Lionel Hirsch tout au long de ces trois années. Ses compétences ont été essentielles à l'approfondissement du travail présenté ici. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour sa disponibilité et l'intérêt qu'il a porté à ces nouveaux matériaux "étranges". Je tiens également à remercier Albert Serge Barrière pour s'être engagé avec nous dans l'aventure ainsi que pour ses qualités d'enseignant qui ont permis d'appréhender plus sereinement la physique du composant. Mon manuscrit de thèse n'aurait jamais vu le jour sans l'aide précieuse de Laurence, Lionel et Serge.

Je tiens à remercier tout particulièrement Gilles Ruffié pour ses compétences en instrumentation et pour sa disponibilité sans faille au sein du laboratoire PIOM. Je remercie également Serge Destor pour la réalisation des pièces mécaniques indispensables aux montages expérimentaux. Je suis également reconnaissant envers Valérie Ravaine qui m'a permis à plusieurs reprises d'utiliser l'appareillage de spectroscopie de l'ENSCPB.

Enfin, j'en viens aux architectes des molécules sans qui rien n'est possible : nos chers collègues et amis chimistes. Je remercie donc Jean-Pierre Lère-Porte et Olivier Dautel de l'ENSCM pour m'avoir fourni des matériaux mais aussi pour avoir réalisé les analyses et caractérisations des dérivés de PPV, Philippe Gerbier et Laurent Aubouy (eux aussi de Montpellier) pour leurs molécules performantes, Harald Bock du CRPP pour l'approvisionnement en Pe_4C_2 , Thomas Olinga de la société *PANIPLAST* pour ses polyanillines variées et son savoir en chimie des polymères conducteurs et enfin Pierre Lebarny de *Thales TRT* et Christine Dagon-Lartigau du LPCP pour leurs polymères.

Je remercie également le personnel de l'ICMCB et plus précisément Jean-François Silvain pour les images d'AFM, Jean-François Létard pour les mesures de fluorescence en film et Jean-Pierre Manau pour l'accès au profilomètre. Je remercie Jean-Luc Bruneel du LPCM pour les mesures de spectroscopie RAMAN.

Je voudrais également remercier les doctorants : Marie-Béatrice Dufourg qui a soutenu sa thèse en 2002 pour m'avoir aidé à démarrer mes recherches et Nolwenn Huby qui soutiendra en 2006 pour avoir contribué aux travaux présentés ici.

De nombreux stagiaires ont également apporté leur pierre à l'édifice : merci donc à Nicolas Mériquand, Cédric Bissuel, Mohamed Bouhrra, Emilien Bouyssou, Wouter Tack, Tom Vermeersch et Leander Vanhulle.

Je tiens pour finir à remercier l'ensemble du personnel des laboratoires PIOM et IXL ayant participé de près ou de loin à ce travail de thèse et/ou pour leur convivialité.

Enfin, un grand merci à ma famille et à Céline pour m'avoir soutenu tout au long des ces trois années.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	11
1. L'ELECTROLUMINESCENCE ORGANIQUE	15
1.1. GENERALITES	15
1.1.1. Définition de l'électroluminescence	15
1.1.2. Les sources solides de lumière	15
1.1.3. L'avènement de l'électroluminescence organique	16
1.1.4. Structure des diodes électroluminescentes organiques	18
1.1.5. Application des OLEDs: la visualisation	19
1.2. LES MATERIAUX ORGANIQUES POUR L'OPTOELECTRONIQUE	21
1.2.1. Concepts des semi-conducteurs et conducteurs organiques	21
1.2.1.1. Molécules organiques et polymères conjugués	21
1.2.1.2. Structure de bande des solides organiques	23
1.2.1.3. Dopage chimique des polymères conducteurs	26
1.2.1.4. Porteur de charge libre	27
1.2.2. Les familles de polymères électroluminescents	29
1.2.3. Matériaux choisis	30
1.3. MECANISMES ELECTRONIQUES – CONCEPTS ET ETAT DE L'ART	32
1.3.1. Injection de porteurs de charges aux interfaces	32
1.3.1.1. Le contact métal/semi-conducteur inorganique	33
1.3.1.2. Le contact métal/semi-conducteur organique	34
1.3.1.3. Zone de déplétion dans les semi-conducteurs organiques	34
1.3.1.4. Les différents mécanismes d'injection électronique	35
1.3.1.4.1. L'émission thermo-ionique	35
1.3.1.4.2. L'émission par effet Schottky	35
1.3.1.4.3. L'émission par effet tunnel	36
1.3.1.5. L'injection dans les diodes organiques	36
1.3.2. Transport des charges	37
1.3.2.1. Notion de mobilité	37
1.3.2.2. Limitation par la charge d'espace	38
1.3.2.3. La conduction par effet Poole-Frenkel	39
1.3.2.4. Etat de l'art sur le transport dans les polymères électroluminescents	39
1.3.3. Recombinaison et émission lumineuse	40
1.3.3.1. Formation d'exciton	40
1.3.3.2. Le rapport singulet/triplet	41
1.3.3.3. Les mécanismes de pertes d'efficacité	41
2. ELABORATION DES PLEDS, CARACTERISATIONS DES MATERIAUX ET DES COMPOSANTS	45
2.1. FABRICATION DES DISPOSITIFS	45
2.1.1. Préparation du substrat	45
2.1.2. Dépôt d'une couche de polymère conducteur: le PEDOT-PSS	46
2.1.3. Dépôt du polymère électroluminescent	46
2.1.3.1. Solubilisation du polymère	46
2.1.3.2. L'enduction centrifuge (spin-coating)	47
2.1.4. Evaporation sous vide de la cathode	48
2.1.5. Les contacts électriques	49
2.1.6. L'encapsulation	50
2.2. ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES MATERIAUX	51
2.2.1. Spectroscopies optiques	51
2.2.1.1. Spectroscopie d'absorption optique	51
2.2.1.2. Spectroscopie d'émission ou de photoluminescence (PL)	51
2.2.1.3. Spectroscopie d'électroluminescence (EL)	51
2.2.1.4. Les spectres des polymères étudiés	52
2.2.2. Voltampérométrie cyclique: une méthode de mesure des niveaux HOMO et LUMO	54
2.2.2.1. Principe et descriptif expérimental	54
2.2.2.2. Analyse des voltamogrammes: obtention des niveaux HOMO et LUMO	55
2.2.2.3. Résultats	56
2.2.2.4. Bilan	57

2.2.3.	<i>Analyses chimiques par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)</i>	57
2.2.4.	<i>Comportement en température par analyses thermiques (ATG/ATD)</i>	59
2.2.4.1.	Analyse thermo-gravimétrique (ATG)	59
2.2.4.2.	Analyse thermique différentielle (ATD).....	60
2.2.5.	<i>Mesures profilométriques</i>	61
2.2.6.	<i>Microscopie à force atomique (AFM)</i>	62
2.2.6.1.	Notions de rugosité.....	62
2.2.6.2.	Image de l'ITO.....	62
2.2.7.	<i>Mesures "quatre pointes" de conductivité de surface</i>	63
2.2.8.	<i>Spectroscopie RAMAN</i>	64
2.3.	CARACTERISATIONS ELECTRO-OPTIQUES DES OLEDS.....	66
2.3.1.	<i>Courbes courant-tension et luminance-tension (I-V et L-V)</i>	66
2.3.1.1.	Photométrie	66
2.3.1.1.1.	Sensibilité spectrale de l'œil humain	66
2.3.1.1.2.	Définition de la luminance	67
2.3.1.1.3.	Méthode de calcul au laboratoire	67
2.3.1.2.	Les rendements.....	69
2.3.1.2.1.	Rendement énergétique η_e	69
2.3.1.2.2.	Rendements quantiques externe et interne η_q	69
2.3.1.3.	Exemples de courbes	70
2.3.2.	<i>Reproductibilité, effet du "run"</i>	71
2.3.3.	<i>Mesures en mode pulsé / mesures en mode échelon</i>	72
2.3.4.	<i>Colorimétrie</i>	73
2.3.5.	<i>Spectres de photoconduction</i>	75
2.3.5.1.	Principe et théorie de la photoconductivité.....	75
2.3.5.2.	Montage expérimental	76
2.3.5.3.	Calibrage de la lampe au Xénon.....	77
2.3.6.	<i>Mesures des durée de vie</i>	77
3.	ETUDES DE STRUCTURES A MONOCOUCHE ACTIVE	83
3.1.	L'ANODE: INJECTION DE TROUS.....	83
3.1.1.	<i>Effets d'une couche de PEDOT-PSS</i>	83
3.1.1.1.	Caractéristiques électriques d'une structure ITO/PEDOT-PSS/Ca/Al	84
3.1.1.2.	Effets de la présence de PEDOT-PSS sur les courbes I-V-L des PLEDs	84
3.1.2.	<i>Effet de la rugosité de l'ITO</i>	87
3.1.2.1.	Traitement des substrats d'ITO à l'acide dilué	87
3.1.2.2.	Topologie des couches d'ITO	87
3.1.2.3.	Analyses nucléaires RBS et PIXE des couches d'ITO	89
3.1.2.3.1.	La diffusion Rutherford (RBS).....	89
3.1.2.3.2.	Emissions X induites par particules (PIXE)	90
3.1.2.3.3.	Résultats.....	91
3.1.2.4.	Topologie des anodes avec PEDOT-PSS	93
3.1.2.5.	Effets du traitement d'ITO sur les courbes I-V-L des PLEDs.....	94
3.1.2.5.1.	Résultats sans PEDOT-PSS	94
3.1.2.5.2.	Résultats avec PEDOT-PSS	97
3.1.2.6.	Effet du temps de traitement sur les durées de vie des PLEDs	98
3.1.3.	<i>Anode en calcium: structures "tous électrons"</i>	99
3.2.	LA CATHODE: INJECTION D'ELECTRONS	100
3.2.1.	<i>Etat de l'art</i>	100
3.2.2.	<i>Choix du métal</i>	101
3.2.2.1.	Résultats	102
3.2.2.2.	Modélisation de la luminance par effet tunnel.....	105
3.2.3.	<i>Cathode du type LiF/Al</i>	106
3.3.	ANALYSE DES SPECTRES DE PHOTOCONDUCTION.....	108
3.3.1.	<i>Mécanisme de photoconduction dans les polymères conjugués</i>	108
3.3.2.	<i>Résultats expérimentaux</i>	109
3.4.	EVALUATION EXPERIMENTALE DU "BUILT-IN POTENTIAL"	112
3.4.1.	<i>Définition</i>	112
3.4.2.	<i>Zone de charge d'espace</i>	112
3.4.3.	<i>Evaluation de la tension de bande plate par photoconduction</i>	114
3.4.3.1.	Principe	114
3.4.3.2.	Résultats	115
3.5.	EFFETS DE L'ÉPAISSEUR DE POLYMERE ELECTROLUMINESCENT	117

3.6.	EFFETS DE LA TEMPERATURE SUR LES COURBES <i>I-V-L</i>	119
3.6.1.	<i>Résultats expérimentaux sur une structure "mixte"</i>	119
3.6.2.	<i>Effets de la température sur les rendements</i>	121
3.6.3.	<i>Courbes d'Arrhénius et énergies d'activation</i>	122
3.7.	DISCUSSION DES MECANISMES DE TRANSPORT DE CHARGES.....	124
3.7.1.	<i>Préliminaires</i>	124
3.7.2.	<i>Domaine I</i>	124
3.7.3.	<i>Domaine II</i>	125
3.7.3.1.	1 ^{er} cas: présence de barrières de potentiel.....	127
3.7.3.2.	2 ^{ème} cas: présence de puits Coulombiens.....	128
3.7.3.3.	Discrimination entre puits et barrières.....	131
3.7.4.	<i>Domaine III</i>	132
3.7.5.	<i>Comparaison entre polymères: effets des chaînes latérales</i>	133
3.7.6.	<i>Validation des mécanismes par modélisation</i>	135
3.7.6.1.	Domaine III : modèle SCLC.....	135
3.7.6.2.	Domaine II : modèle Poole-Frenkel.....	136
3.8.	EFFETS DE LA TEMPERATURE SUR LES SPECTRES D'ELECTROLUMINESCENCE.....	138
3.8.1.	<i>Résultats expérimentaux</i>	138
3.8.1.1.	Spectres d'électroluminescence.....	138
3.8.1.2.	Spectres d'absorption optique.....	140
3.8.2.	<i>Méthode de déconvolution des spectres d'EL</i>	141
3.8.3.	<i>Analyse des résultats</i>	142
3.8.3.1.	Structure vibronique de l'électroluminescence.....	142
3.8.3.2.	Effet de la température sur le facteur de Huang-Rhys S.....	143
3.8.3.2.1.	Cas du BDMO-PPV.....	143
3.8.3.2.2.	Cas du MEH-PPV.....	145
3.8.3.3.	Effet de la température sur la position du pic 0 d'EL.....	146
3.8.4.	<i>Modélisation du blue-shift</i>	147
3.8.4.1.	Etude de l'effet du confinement.....	147
3.8.4.2.	Statistique d'occupation.....	149
3.8.5.	<i>Effet de la température sur les coordonnées chromatiques</i>	152
3.9.	BILAN SUR LE TRANSPORT DE CHARGES DANS LES DIALKOXY-PPVS.....	153
4.	ETUDES DE STRUCTURES HYBRIDES POLYMERE/PETITES MOLECULES A HETEROJONCTION	157
4.1.	EVAPORATION DE MATERIAUX ORGANIQUES.....	157
4.2.	AJOUT D'UNE COUCHE DE DERIVE DE SILOLES.....	157
4.2.1.	<i>Les dérivés de siloles</i>	157
4.2.2.	<i>Résultats</i>	159
4.3.	AJOUT D'UNE COUCHE DE DERIVE DE PERYLENE.....	161
4.3.1.	<i>Les dérivés de pérylène</i>	161
4.3.2.	<i>Résultats</i>	162
4.4.	AJOUT D'UNE COUCHE DE TRIS(8-HYDROXYQUINOLINE) ALUMINIUM.....	164
4.4.1.	<i>Molécule d'Alq₃</i>	164
4.4.2.	<i>Résultats</i>	166
4.5.	AJOUT D'UNE COUCHE DE BATHOCUPROÏNE.....	168
4.5.1.	<i>Molécule de BCP</i>	168
4.5.2.	<i>Résultats</i>	169
4.6.	AJOUT D'UNE COUCHE D'OLIGO-PHENYLENEETHYNYLENE.....	171
4.6.1.	<i>Molécule d'oligo-phénylèneéthynylène</i>	171
4.6.2.	<i>Résultats</i>	173
4.7.	BILAN SUR L'ETUDE DE STRUCTURES POLYMERE/PETITES MOLECULES.....	176
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	181
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	185
	PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES	197
	ABREVIATIONS	201
	PRINCIPALES CONSTANTES PHYSIQUES	203

Table des illustrations

Figure 1 Chronologie des performances (en lm/W) des sources solides de lumière inorganiques et organiques, source: Forrest ⁷	16
Figure 2 Structure typique d'une diode électroluminescente à base de polymère	18
Figure 3 Appareil photo numérique Kodak LS-633	20
Figure 4 Téléphone Samsung SGH-E700	20
Figure 5 Afficheur de rasoir Philishave de type PLED	20
Figure 6 Représentation des orbitales π de délocalisation électronique (exemple du PPV)	22
Figure 7 Exemples de polymères conjugués	22
Figure 8 Diagramme schématique de l'évolution des orbitales moléculaires (niveaux π) avec l'accroissement de la taille du polyène, AE: affinité électronique, PI: potentiel d'ionisation.....	24
Figure 9 Schéma de bande d'un polymère π conjugué.....	25
Figure 10 Exemple de polymères conducteurs dopés chimiquement.....	26
Figure 11 Variation de l'énergie totale d'un système non dégénéré en fonction de la déformation structurelle (cas du PPP).....	27
Figure 12 Description des défauts chargés dans le cas d'un système non dégénéré (exemple du PPP)	28
Figure 13 Description des défauts chargés dans le cas d'un système dégénéré (exemple du PA).....	28
Figure 14 Principaux dérivés du PPV choisis	31
Figure 15 Principe de fonctionnement simplifié d'une PLED.....	32
Figure 16 Diagramme de bande du contact métal/semi-conducteur de type n ($V_{appliqué} = 0$)	33
Figure 17 Différents mécanismes d'injection possibles: (a) émission thermo-ionique, (b) émission par effet Schottky, (c) émission par effet tunnel.....	35
Figure 18 Photographie de la tournette.....	47
Figure 19 (a) Effet de la concentration sur l'épaisseur d'un film de MEH-PPV ou de BDMO-PPV pour une vitesse de 1000 tr.min^{-1} , (b) Effet de la vitesse de rotation sur l'épaisseur d'un film de MDMO-PPV pour une solution à 6 g.L^{-1}	48
Figure 20 Photographie de l'évaporateur Edwards Auto 306	49
Figure 21 Photographie d'un échantillon sous pointes.....	50
Figure 22 Photographie de la boîte à gants à atmosphère d'azote.....	50
Figure 23 Spectres EL, PL et Abs normalisés du MEH-PPV.....	53
Figure 24 Spectres EL, PL et Abs normalisés du MDMO-PPV.....	53
Figure 25 Spectres EL, PL et Abs normalisés du BDMO-PPV.....	53
Figure 26 Montage expérimental de voltampérométrie cyclique.....	54
Figure 27 Voltamogrammes d'oxydation du MDMO-PPV	56
Figure 28 Spectres RMN (H^+) du MEH-PPV, du BDMO-PPV et du MDMO-PPV.....	58
Figure 29 Graphes d'ATG du MEH-PPV et du BDMO-PPV (sous air et sous azote).....	60
Figure 30 Courbes d'ATD du MEH-PPV et du BDMO-PPV.....	61
Figure 31 Image AFM d'une couche d'ITO, échelle verticale: 50 nm/div , échelle horizontale: $1 \mu\text{m/div}$	63
Figure 32 Spectre RAMAN du BDMO-PPV.....	65
Figure 33 Spectre RAMAN du MEH-PPV	65
Figure 34 Fonction d'efficacité lumineuse spectrale photonique $V(\lambda)$ (1924) et scotopique $V'(\lambda)$ (1951) normalisées.....	66
Figure 35 Réponse spectrale du capteur Thales Optronics 10535DAL.....	68
Figure 36 Courbes I-V-L en échelle linéaire (à gauche) ou en échelle semi-logarithmique (à droite)	70
Figure 37 (a) Rendement quantique (en Cd/A) en fonction du courant, (b) efficacité lumineuse (en lm/W) en fonction de la tension appliquée.....	71
Figure 38 Effets du "run" sur les courbes I-V-L	71
Figure 39 Description des modes de mesure de courbes I-V-L	72
Figure 40 Comparaison des modes échelon et pulsé pour différentes valeurs de t_i et $t_m=0,25 \text{ s}$	73
Figure 41 Fonctions chromatiques selon la CIE (1964).....	74
Figure 42 Diagramme chromatique selon CIE (1931)	74
Figure 43 Montage expérimental des mesures de photoconduction	76
Figure 44 Nombre de photons en sortie de la fibre optique en fonction de l'énergie lumineuse.....	77
Figure 45 Exemple de courbes de durée de vie pour une PLED à base de BDMO-PPV sollicitée à 10 mA	78
Figure 46 Effets de la luminance initiale sur les courbes de durée de vie d'une PLED du type ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/Ca/Al.....	79
Figure 47 Durée de demi-vie d'une PLED en fonction de la luminance initiale (expériences indépendantes)	79
Figure 48 Schéma moléculaire du PEDOT-PSS.....	83

Figure 49 Courbe I-V d'une structure ITO/PEDOT-PSS (60 nm)/Al(30 nm)	84
Figure 50 Effet d'une couche de PEDOT-PSS sur les caractéristiques I-V (a) et L-V (b) de structures ITO/(PEDOT-PSS)/BDMO-PPV(175nm)/Ca/Al	85
Figure 51 Schéma de bande d'une structure ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/Ca/Al polarisée.....	86
Figure 52 Images AFM de substrats d'ITO: (a) ITO non traité, (b) ITO traité 5 minutes, (c) ITO traité 30 minutes, (d) ITO traité 60 minutes. Echelle verticale: 50 nm/div, échelle horizontale 1 μ m/div.	88
Figure 53 Spectres RBS de couches d'ITO: non traitée, traitée 30 min et traitée 60 min.....	91
Figure 54 Spectres PIXE de couches d'ITO: non traitée, traitée 30 min et traitée 60 min (spectres normalisés sur la raie K_{α} de l'indium)	92
Figure 55 Images AFM de substrats d'ITO recouvert d'une couche de PEDOT-PSS: (a) ITO non traité, (b) ITO traité 60 minutes. Echelle verticale: 50 nm/div, échelle horizontale 1 μ m/div.....	93
Figure 56 Effet du traitement acide – courbes I-V (a) et L-V (b) - diodes ITO/BDMO-PPV/Ca/Al; Insert: Rendement quantique fonction de la densité de courant	95
Figure 57 Surface spécifique de contact anodique relative en fonction du temps de traitement acide, avec et sans PEDOT-PSS, S_r est la surface développée d'une zone de surface projetée S_p	96
Figure 58 Effet du traitement acide – Courbes I-V (a) et L-V (b) - diodes ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/Ca/Al.....	97
Figure 59 Courbes I-V de structures Ca/MDMO-PPV/Ca et ITO/PEDOT-PSS/MDMO-PPV/Ca/Al.....	99
Figure 60 Travail de sortie des différents métaux utilisés en cathode, entre parenthèses figure la température à la pression de vapeur de 10^{-4} mbar	102
Figure 61 Courbes I-V (a) et L-V (b) de diodes du type ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Cathode pour différents métaux	104
Figure 62 Tracé de Fowler-Nordheim pour la luminance d'une diode avec une cathode en Au.....	105
Figure 63 Courbes I-V-L de structures ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/Ca/Al et ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/LiF(0.6 nm)/Al.....	106
Figure 64 Efficacité lumineuse (a) et rendement quantique (b) de structures avec une cathode Ca/Al ou une cathode LiF(0,6 nm)/Al	107
Figure 65 Génération de porteurs par absorption photonique en polarisation directe (a) et en polarisation inverse (b).....	108
Figure 66 Injection de trous des électrodes vers le polymère par apport d'énergie lumineuse, en polarisation directe (a) et en polarisation inverse (b)	109
Figure 67 Spectres de photoconduction d'une structure ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Ca/Al en polarisation directe (+2 V) et inverse (-7 V) superposés au spectre d'absorption optique du MEH-PPV	110
Figure 68 Schéma de bandes plates pour différentes tensions appliquées	112
Figure 69 Mesures capacitives C-V d'une structure ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV(55nm)/Ca/Al à différentes températures.....	113
Figure 70 Permittivité diélectrique relative du MEH-PPV en fonction de la température @ 80 Hz.....	114
Figure 71 Effet de la polarisation sur le spectre de photoconduction d'une structure ITO/MEH-PPV/Ca.....	115
Figure 72 Détermination graphique du V_{bi} avec des photons incidents d'énergies différentes dans le cas d'une structure ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Ca.....	116
Figure 73 Courbes I-V (a) et L-V (b) pour différentes épaisseurs de BDMO-PPV	117
Figure 74 Luminance fonction du courant pour différentes épaisseurs de polymère	118
Figure 75 Courbes I-V (a) et L-V (b) d'une structure ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Ca/Al à différentes températures.....	120
Figure 76 Rendement quantique (a) et efficacité lumineuse (b) à différentes températures.....	121
Figure 77 Diagramme de configuration	122
Figure 78 Courbes d'Arrhénius pour le courant (a) et pour la luminance (b) à différentes tensions.....	123
Figure 79 Energies d'activations déduites des courbes d'Arrhénius en fonction de la tension appliquée: J^I , J^{II} et J^{III} pour les courants et Lum^{II} et Lum^{III} pour la luminance dans les domaines I, II et III.....	123
Figure 80 Schéma électrique équivalent d'une structure ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Ca/Al	124
Figure 81 Représentation schématique de la barrière énergétique limitant le transfert de trous	127
Figure 82 Energies d'activations dans le domaine II pour une contrainte de type barrière.....	128
Figure 83 Validation d'un mécanisme de type Poole-Frenkel dans le domaine II.....	129
Figure 84 Energies d'activations dans le domaine II pour une contrainte de type puits coulombien.....	130
Figure 85 Représentation schématique des niveaux pièges des polymères	130
Figure 86 Optimisation de n dans l'évolution de W en fonction de $(V-V_{bi})^{1/n}$	131
Figure 87 Energies d'activation dans le domaine III.....	132
Figure 88 Positionnement des niveaux pièges dans les trois polymères MEH-PPV, MDMO-PPV et BDMO-PPV	134
Figure 89 Modélisations SCLC des courbes I-V expérimentales concernant le MEH-PPV à 300 K et à 89 K..	135
Figure 90 Modèle SCLC extrapolé aux fortes tensions à 300 K et à 89 K.....	136

Figure 91 Modélisations Poole-Frenkel et SCLC des courbes I-V à 300 K et à 89 K.....	137
Figure 92 Spectre d'EL du BDMO-PPV à différentes températures.....	139
Figure 93 Spectre d'EL du MEH-PPV à différentes températures	139
Figure 94 Effets de la température sur le spectre d'absorption du BDMO-PPV.....	140
Figure 95 Effets de la température sur le spectre d'absorption du MEH-PPV.....	140
Figure 96 Déconvolution du spectre d'EL du BDMO-PPV à température ambiante	141
Figure 97 Ecart énergétique entre les principaux pics d'électroluminescence en fonction de la température	143
Figure 98 Facteur de Huang-Rhys S en fonction de la température pour le BDMO-PPV; lignes pointillées représentent la modélisation par les équations ci-dessous.....	144
Figure 99 Facteur de Huang-Rhys S en fonction de la température pour le MEH-PPV.....	145
Figure 100 Position du pic d'électroluminescence principal en fonction de la température.....	146
Figure 101 Largeur à mi-hauteur du pic d'EL en fonction de la température.....	146
Figure 102 Représentation du puits quantique formée par la zone de conjugaison.....	148
Figure 103 Effet de la largeur de confinement sur la position du niveau électronique.....	148
Figure 104 Représentation schématique des densités d'états HOMO et LUMO	149
Figure 105 Modélisation du blue-shift en fonction de la température (points expérimentaux et courbes issues du calcul).....	151
Figure 106 Variations chromatiques de l'électroluminescence en fonction de la température (BDMO-PPV)...	152
Figure 107 Molécule de Silole 1 (à gauche) et de Silole 2 (à droite)	158
Figure 108 Spectres d'électroluminescence de silole 1 et silole 2	158
Figure 109 Diagramme de bande des structures ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/Silole/Ca (avant contact).....	159
Figure 110 Courbes I-V-L de structure ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/(Silole1)/Ca/Al.....	159
Figure 111 Courbes I-V-L de structure ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/(Silole2)/Ca/Al.....	160
Figure 112 Schéma de bande de l'interface BDMO-PPV/Silole.....	160
Figure 113 Molécules de Pe_4C_2 et de PTCDA	161
Figure 114 Diagramme de bande d'une structure ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/ Pe_4C_2 /Ca (avant contact) .	162
Figure 115 Courbes I-V et L-V de structures BDMO-PPV/ Pe_4C_2	163
Figure 116 Rendements quantiques de structures BDMO-PPV/ Pe_4C_2	163
Figure 117 Spectres d'EL du Pe_4C_2 et de certaines structures BDMO-PPV Pe_4C_2	164
Figure 118 Molécule d' Alq_3	165
Figure 119 Courbes I-V-L d'une structure ITO/PEDOT-PSS/ Alq_3 (73 nm)/Ca/Al.....	165
Figure 120 Diagramme de bande d'une structure ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/ Alq_3 /Ca (avant contact).....	166
Figure 121 Courbes L-V de structure ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/(Alq_3)/Ca/Al.....	166
Figure 122 (a) Rendement quantique et (b) efficacité lumineuse pour différentes épaisseurs d' Alq_3	167
Figure 123 Spectres d'EL des PLEDs à base de BDMO-PPV seul ou recouvert d'une couche d' Alq_3 de 73 nm. Le spectre de Alq_3 seul est également représenté pour comparaison. Insert: Photographie d'une PLED ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/ Alq_3 (73nm)/Ca/Al.....	168
Figure 124 Molécule de bathocuproïne (BCP).....	168
Figure 125 Diagramme de bande d'une structure ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/BCP/Ca (avant contact).....	169
Figure 126 Courbes L-V de structures ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/(BCP)/Ca/Al pour différentes épaisseurs de BCP.....	170
Figure 127 Rendements quantiques de structures ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/(BCP)/Ca/Al.....	170
Figure 128 Spectres d'électroluminescences de structures ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/(BCP)/Ca/Al.....	171
Figure 129 Efficacités lumineuses de structures ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/(BCP)/Ca/Al.....	171
Figure 130 Molécule de Mono11	172
Figure 131 Diagramme de bande d'une structure ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/Mono11/Ca (avant contact)	172
Figure 132 Courbes I-V (a) et L-V (b) de structures ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/(Mono11)/Ca/Al; Insert: courbes L-V en échelle semi-logarithmique	173
Figure 133 Spectres d'EL de structures ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/(Mono11)/Ca/Al et d'une structure ITO/PEDOT/Mono11/Ca/Al.....	174
Figure 134 Rendement quantique (a) et efficacité lumineuse (b) de structures ITO/PEDOT-PSS/BDMO- PPV/(Mono11)/Ca/Al.....	175
Figure 135 Comparaison des rendements quantiques des différentes structures du type ITO/PEDOT/BDMO- PPV/Petites molécules/Ca/Al	176
Figure 136 Comparaison des efficacités lumineuses des différentes structures du type ITO/PEDOT/BDMO- PPV/Petites molécules/Ca/Al	177

Table des tableaux

Tableau 1 Comparatif des principales technologies d'écrans plats (Source Club Visu – SID)	20
Tableau 2 Positions des niveaux HOMO déterminées par voltampérométrie cyclique (en eV)	56
Tableau 3 Récapitulatif des positions des niveaux énergétiques et valeurs de la largeur de la bande interdite estimées pour les polymères MEH-PPV, MDMO-PPV et BDMO-PPV. Le niveau LUMO est obtenu par soustraction entre la HOMO et le GAP.....	57
Tableau 4 Récapitulatif des pertes de masse (ATG)	60
Tableau 5 Principaux modes de vibrations correspondant aux pics Raman	65
Tableau 6 Valeurs de Ψ pour différents matériaux utilisés ($\text{Cd.m}^{-2}.\text{V}^{-1}$).....	69
Tableau 7 Coordonnées chromatiques CIE des électroluminescences des polymères étudiés	74
Tableau 8 Durée de demi-vie pour différentes luminance initiale	79
Tableau 9 Paramètres topologiques et électriques des substrats d'ITO pour différents temps de traitement.....	88
Tableau 10 Paramètres topologiques des substrats ITO/PEDOT-PSS.....	93
Tableau 11 Valeur de V_{bi} mesurée comparée à la valeur théorique considérant $W_{ITO}=4,7 \text{ eV}$	116
Tableau 12 Récapitulatifs des énergies d'activations extrapolée à champ nul pour les trois polymères et sur les trois domaines de tensions et de température I, II et III.....	133
Tableau 13 Paramètres de mobilité relevées dans la littérature.....	136
Tableau 14 Paramètres numériques pour la modélisation du blue-shift de l'électroluminescence	151
Tableau 15 Principales constantes physiques.....	203

Introduction

Depuis les vingt dernières années, la recherche dans le domaine des dispositifs électroluminescents à base de matériaux organiques s'est intensifiée. En effet, cette technologie permet la fabrication d'une nouvelle génération d'écrans plats présentant des propriétés lui permettant de rivaliser avec la principale technologie présente sur le marché : les écrans à cristaux liquides. Les atouts de l'électroluminescence organique sont, notamment, de faibles coûts de production, une faible consommation électrique et un grand angle de vue.

On distingue deux familles de composants organiques électroluminescents suivant la nature du matériau actif utilisé. La première famille concerne les dispositifs réalisés partir de molécules de faible masse, communément appelées petites molécules, déposées par sublimation sous vide. La seconde famille comprend les dispositifs à base de polymères qui sont des molécules de forte masse se déposant à la tournette (*spin-coating*). La première étant la plus étudiée, c'est la technologie la plus mûre en terme de développement industriel. L'inconvénient de cette technique est l'utilisation de procédés sous vide qui augmentent considérablement les coûts de production. La filière polymère permet, quant à elle, de réduire ces coûts par l'utilisation de dépôts par voie humide. Les polymères sont plus connus du grand public sous l'appellation "plastique". Cet abus de langage fait envisager un possible développement d'écrans "plastiques". En réalité, un autre avantage des polymères est qu'ils présentent des propriétés mécaniques très intéressantes comme la plasticité ou l'élasticité. La technologie polymère rend alors possible la fabrication d'écrans souples.

Les diodes électroluminescentes à base de polymères présentent à l'heure actuelle des durées de vie insuffisantes pour la commercialisation d'écrans complexes. C'est pourquoi, l'effort de recherche concernant cette filière polymère est toujours croissant.

Cette thèse intitulée "Elaboration, caractérisation et optimisation de diodes électroluminescentes à base de polymères conjugués" aborde le cas de la filière polymère par une approche expérimentale systématique. Ce manuscrit est composé de quatre chapitres présentant :

- l'électroluminescence des polymères et les concepts fondamentaux nécessaires à la compréhension de cette étude,

Introduction

- la fabrication des dispositifs, les analyses physico-chimiques des matériaux constitutifs et les méthodes de caractérisations des composants,
- l'étude de structures ne comportant qu'une couche de polymère semi-conducteur : la modification de la structure des composants au niveau des électrodes et la caractérisation des composants en fonction de la température vont permettre d'améliorer la compréhension des mécanismes de transfert des porteurs de charges,
- l'étude de structures comportant une couche organique semi-conductrice additionnelle afin d'améliorer les performances des dispositifs.

CHAPITRE 1

L'ELECTROLUMINESCENCE ORGANIQUE

1. L'électroluminescence organique

1.1. Généralités

1.1.1. Définition de l'électroluminescence

On appelle "électroluminescence" la conversion non thermique d'électricité en lumière. Elle est à opposer à l'émission du corps noir, utilisée par exemple dans les ampoules à incandescence.

L'électroluminescence organique est obtenue à partir de molécules et polymères contenant notamment des atomes de carbone, azote et oxygène, par opposition à l'électroluminescence inorganique, basée sur des éléments comme l'arsenic, le gallium ou le phosphore.

1.1.2. Les sources solides de lumière

Lorsque l'on évoque les sources solides de lumière, on pense aux diodes électroluminescentes (LEDs pour *Light Emitting Diodes*). La première d'entre elle émettant dans le spectre visible a été fabriquée dans les années soixante par Holonyak et Bevaqua¹ de *General Electric*. Elle était conçue à base de GaAsP et émettait dans le rouge avec un rendement de l'ordre de 0,1 lumen/Watt. Dès 1964, des affichages à base de LEDs étaient disponibles. Cependant, leur production était très limitée et le coût par digit était d'environ 10\$!

Si l'on observe l'évolution des performances des LEDs au cours du temps, on s'aperçoit qu'elles suivent la "loi de Craford"² (Figure 1). Cette loi prédit une augmentation des performances d'un ordre de grandeur tous les dix ans.

Dans le courant des années 70, des LEDs vertes, oranges et jaunes sont apparues sur le marché. Mais c'est seulement à partir du milieu des années 80, avec l'usage du couple GaAs GaAlAs, que les performances des LEDs ont permis de les utiliser en extérieur. Il faudra attendre l'arrivée des diodes à base de GaN pour que la couleur bleue soit disponible en source solide. En 1993, la société *Nichia Chemical* commercialise la première LED bleue³. En 1995, cette même société met sur le marché la première LED bleue à haute luminosité (HB-LED)⁴ et, en 1999, le premier laser violet⁵. Actuellement, le meilleur rendement a été obtenu par Krames *et al.*⁶ de la société *Lumiled* avec une LED, émettant dans le rouge, à base de $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P/GaP$ en forme de pyramide inverse tronquée. Ils ont ainsi obtenu un rendement de 100 lumen/Watt.

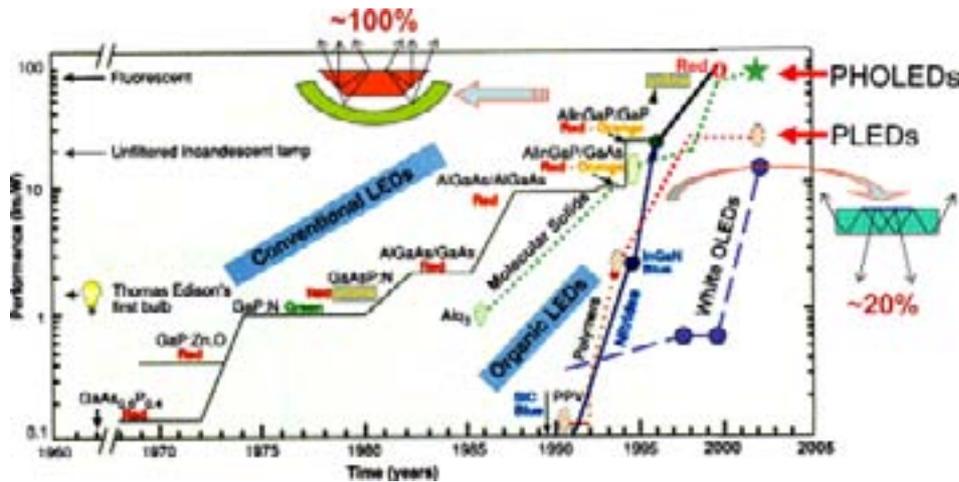


Figure 1 Chronologie des performances (en lm/W) des sources solides de lumière inorganiques et organiques, source: Forrest ⁷

Quel est l'intérêt des sources solides de lumière ?

Si l'on replonge dans un passé pas si lointain, avant l'avènement du transistor ⁸, l'électronique fonctionnait avec des composants à tubes et était très gourmande en énergie. Il semble alors naturel qu'il y ait la même évolution concernant l'éclairage. Les premiers avantages des LEDs inorganiques sont qu'elles fonctionnent sous basse tension et que leur durée de vie est très grande (environ 10^5 heures). Pour cette raison, elles sont employées couramment dans les affichages, les signalisations, les communications... De plus, avec les progrès actuels, il est vraisemblable que les LEDs serviront prochainement pour l'éclairage. D'après J. Nelson de *Sandia Laboratories* : "si toutes les lampes à incandescence dans le monde étaient remplacées par les LEDs on pourrait économiser environ 38 centrales nucléaires" ⁹. Cette perspective montre à elle seule l'importance des recherches menées dans ce domaine.

1.1.3. L'avènement de l'électroluminescence organique

La recherche sur l'électroluminescence de matériaux organiques date des années 60 avec les travaux de Pope *et al* ¹⁰ portant sur des couches épaisses (de 10 μm à 10 mm) de cristaux de molécules aromatiques conjuguées (anthracène) émettant de la lumière sous très forte tension (100 V).

On parle de diodes électroluminescentes organiques (OLEDs pour *Organic Light Emitting Diodes*) depuis 1987 suite à la publication de Tang et VanSlyke ¹¹ (chez Eastman Kodak) décrivant une structure constituée d'une jonction entre une fine couche évaporée de triarylamine et une couche d'égale épaisseur de tris(8-hydroxyquinoline)aluminium (Alq_3). Ces matériaux sont ce qu'on appelle communément des "petites molécules" en opposition aux

polymères de plus fortes masses molaires. Le triarylamine est un transporteur de trous alors que l'Alq₃ est une molécule fluorescente verte transporteuse d'électrons. Ces couches minces de molécules conjuguées ont été déposées par évaporation thermique sous vide.

Alors que cette publication ne fut pas initialement reconnue comme la référence dans ce nouveau champ d'application qu'est l'optoélectronique organique, l'idée d'utiliser cette nouvelle technologie pour fabriquer une nouvelle génération d'écrans plats a été envisagée pour concurrencer les écrans à cristaux liquides (LCDs pour *Liquid Crystal Display*) dans les applications mobiles notamment.

En 1990, l'électroluminescence d'un polymère particulier a été mise en évidence, le poly(*para*-phenylene vinylene) (PPV), par Burroughes, Bradley et Friend¹² de l'université de Cambridge. Dans ce cas, il s'agit de diodes électroluminescentes polymères que l'on appelle PLEDs pour *Polymer Light Emitting Diodes*, mais qui entrent dans la grande famille des OLEDs. Ces polymères conjugués ont été déposés en couches minces à la tournette (*spin-coating*).

La facilité de préparation des diodes organiques venait d'être démontrée et les résultats, tant en terme de luminosité que de rendement, étaient suffisants pour provoquer un fort intérêt. De là vient aussi la scission en deux groupes de recherche sur l'électroluminescence organique: le premier dédié à l'étude de petites molécules (simples ou complexées avec des métaux) déposées par voie thermique et le second dédié à l'étude de polymères conjugués déposés par voie humide. Plus d'une décennie après les premiers articles, la recherche est encore nettement organisée selon ces lignes.

Dès lors, les efforts de recherche et de commercialisation autour des OLEDs ont été multipliés avec pour objectif la réalisation de prototypes d'afficheurs très variés, par exemple: des microdisplays, des écrans géants de signalisation, des écrans d'ordinateur portable haute résolution, des écrans de télévision...

On voit sur la Figure 1 que les travaux sur les OLEDs ont permis une croissance importante des performances. Plus précisément, en 1998, Baldo *et al.*¹³ ont dopé les matériaux organiques à l'aide de colorants. Par cette technique, le meilleur rendement enregistré actuellement a été obtenu par Ikai *et al.*¹⁴ avec une valeur de 70 lumen/Watt. Une telle valeur permet à cette technologie de rivaliser avec l'électroluminescence inorganique.

1.1.4. Structure des diodes électroluminescentes organiques

On insistera plutôt sur les diodes électroluminescentes à base de polymère qui ont été l'objet de cette thèse. Typiquement, une diode électroluminescente polymère est constituée d'un film de polymère luminescent d'environ 100 nm d'épaisseur inséré entre deux électrodes de natures chimiques différentes. L'anode injecte des trous et la cathode des électrons. Ces charges migrent alors au sein du matériau polymère pour se recombiner et donner lieu à une émission lumineuse. L'une de ces deux électrodes doit être transparente pour laisser passer la lumière émise. En général, on utilise une anode en oxyde d'indium et d'étain (ITO pour *Indium Tin Oxide*) qui est un matériau conducteur, transparent et possédant un travail de sortie compatible avec le rôle d'injecteur de trous. La Figure 2 montre la structure typique d'une PLED étudiée dans cette thèse. Le polymère luminescent est, dans ce cas, le poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylenevinylène] (MEH-PPV). Cette structure particulière comporte également une couche complémentaire de polymère conducteur, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au polystyrène sulfonate (PEDOT-PSS). Son intérêt est décrit dans le paragraphe 3.1.1. La cathode utilisée dans ce cas est le calcium recouvert d'une couche protectrice d'aluminium du fait de sa haute réactivité à l'air.

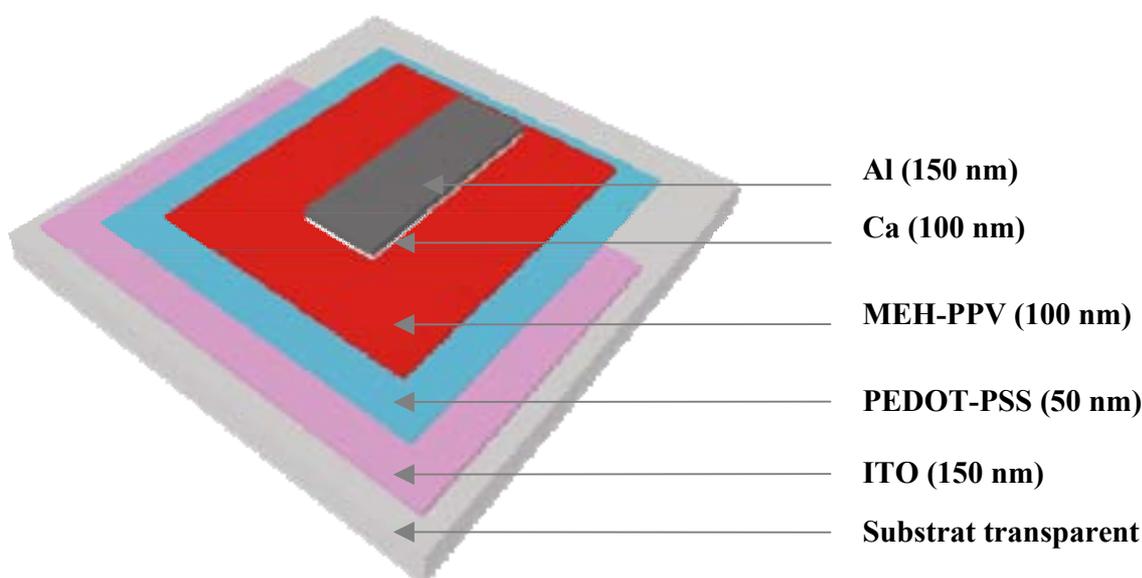


Figure 2 Structure typique d'une diode électroluminescente à base de polymère

Il existe d'autres structures de diodes électroluminescentes organiques. Les OLEDs à base de petites molécules sont souvent plus complexes car composées de plusieurs couches organiques avec des couches injectrices de trous et/ou électrons, des couches transporteuses de trous et/ou d'électrons et une couche de recombinaison.

Il est important de noter que les diodes émettent la lumière au travers de l'ITO qui en général est déposé en premier sur un substrat transparent (du verre en général). Cependant, il est possible de fabriquer des OLEDs dites à émission par la surface dans lesquelles l'ITO est la couche supérieure. Une telle technologie est intéressante pour la réalisation d'écran à matrice active mais demande des techniques de dépôt d'ITO bien particulières^{15, 16}. Enfin, notons qu'il est possible de déposer de l'ITO sur des substrats souples comme des matières plastiques (PET par exemple) pour réaliser des dispositifs souples.

1.1.5. Application des OLEDs: la visualisation

Les champs d'applications de la visualisation sont multiples avec par exemple: les écrans, les dispositifs de rétroprojection et les afficheurs en tous genres. Ce paragraphe montre l'intérêt de la technologie OLEDs pour la fabrication d'une nouvelle génération d'écrans plats.

Les principales technologies pour les applications de type "écrans plats" sont les **dispositifs à cristaux liquides** (réflectifs ou retroéclairés) extrêmement développés et actuellement leaders du marché, et les **dispositifs à plasma** présentant de bonnes performances mais moins répandus à cause de leur coût et consommation énergétique élevés et à cause de leur durabilité moyenne. Il existe également d'autres technologies émissives mais celles-ci sont mineures sur le marché.

Le Tableau 1 résume les avantages et les inconvénients des OLEDs et PLEDs comparativement aux autres technologies d'écrans plats les plus utilisées. On y remarque que l'électroluminescence organique est particulièrement prometteuse pour concurrencer la technologie LCD à condition d'augmenter la fiabilité des dispositifs.

	OLEDs & PLEDs	LCD reflectif	LCD + retroéclairage	Plasma
Epaisseur (mm)	2	1-1,5	3-4	5-10
Tension (V)	3-5	9	5	5-12
Courant (mA)	5-10	0,5	200	500-1000
Couleurs	+++	0	++	++
Contraste	++	0	+	++
Coûts	++	+++	+++	-
Angle de vue	+++	+	-	++
Temps de réponse	++	-	-	+
Durée de vie	--	++	++	-
Points forts	Angle de vue Faible consommation Souplesse Contraste	Très faible consommation Bas-coût	Bas-coût	Contraste Luminosité
Point faibles	Durée de vie Bleu peu stable (pour le moment)	Contraste Nécessite lumière extérieure Temps de réponse	Consommation Luminosité Angle de vue Temps de réponse	Coût Consommation

Tableau 1 Comparatif des principales technologies d'écrans plats (Source Club Visu – SID)

A l'heure actuelle, les faibles durées de vie des dispositifs OLEDs limitent cette technologie à des applications de petit format, notamment sur le marché des écrans pour dispositifs nomades (téléphones mobiles, caméras numériques,...). En effet de tels produits sont peu exigeants en durabilité (~ 10000 h) comparés aux écrans pour application TV ou multimédia (ordinateur portable,...) qui nécessitent, quant à elles, des durées de vie maximales.



**Figure 3 Appareil photo numérique
Kodak LS-633**



**Figure 4 Téléphone
Samsung SGH-E700**



**Figure 5 Afficheur de rasoir
Philishave de type PLED**

Sur le marché européen, à ce jour, deux produits grands publics à base d'OLEDs sont disponibles: un appareil photo numérique de *Kodak* modèle *LS-633* doté d'un écran

multichrome OLEDs de 2,2 pouces avec un angle de vue remarquable de 165° (Figure 3) et un téléphone mobile de *Samsung* modèle *SGH-E700* possédant deux écrans, un écran principal de type LCD et un petit écran annexe de type OLED. Pour les PLEDs, *Philips* commercialise un rasoir électrique équipé d'un indicateur de charge de batterie PLEDs monochrome (modèle *Philishave Sensotec HQ-8894*). On trouve de nombreux autres produits nomades commercialisés en Asie. Des prototypes OLEDs de grandes dimensions sont également présentés lors de conférences internationales. Le plus grand présenté à ce jour est celui de *IDTech-CMO-IBM* (au *SID 2003*) avec une diagonale de 20 pouces, une définition WXGA (1280*768 pixels) et une luminance de 300 Cd/m² en adressage actif de type silicium amorphe.

1.2. Les Matériaux organiques pour l'optoélectronique

Dans ce paragraphe sont décrites les grandes familles de polymères significatives dans le domaine de l'optoélectronique ainsi que ceux choisis dans cette étude. Au préalable, il est nécessaire de commencer par rappeler les concepts des matériaux organiques semi-conducteurs et conducteurs.

1.2.1. Concepts des semi-conducteurs et conducteurs organiques

1.2.1.1. Molécules organiques et polymères conjugués

La conduction électronique dans le cas des matériaux organiques et le transport en général nécessitent au préalable la possibilité de création ou d'injection de porteurs de charges libres. Au niveau moléculaire, cela implique une ionisation facile, soit par éjection des électrons des plus hauts niveaux électroniques occupés de la molécule (HOMO pour *Highest Occupied Molecular Orbitals*), soit par capture d'électrons dans les plus bas niveaux électroniques inoccupés (LUMO pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbitals*). Cette extraction ou injection est particulièrement aisée dans le cas des composés disposant d'un **système d'électrons π délocalisés**. Ces composés se caractérisent par l'alternance, sur leur squelette moléculaire, de simples et doubles liaisons chimiques permettant la délocalisation d'électrons. On parle alors de phénomène de **conjugaison** (Figure 6).



Figure 6 Représentation des orbitales π de délocalisation électronique (exemple du PPV)

Un **polymère** est une macromolécule, obtenue par la répétition d'une unité constitutive appelée monomère. Elle est le plus souvent synthétisée en reliant des molécules de monomères par des liaisons covalentes. Les polymères conventionnels sont dits **saturés**: par exemple dans le polyéthylène $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, les atomes de carbone sont hybridés sp^3 et ne forment alors que des liaisons σ avec leurs voisins. Les transitions ne peuvent se produire qu'entre le niveau liant σ et le niveau anti-liant σ^* . L'énergie entre ces niveaux est de l'ordre de 5 eV¹⁷. Les polymères saturés sont donc des **isolants**.

Idéalement, les **polymères conjugués** sont issus de la répétition régulière de monomères contenant des électrons π de manière à obtenir une chaîne ne présentant pas d'interruption de la conjugaison. Le système d'électrons π est alors complètement étendu sur toute la chaîne. Les structures des principaux polymères conjugués étudiés sont reportées sur la Figure 7. Sur ces polymères, il y a alternance régulière de simples et doubles liaisons chimiques.

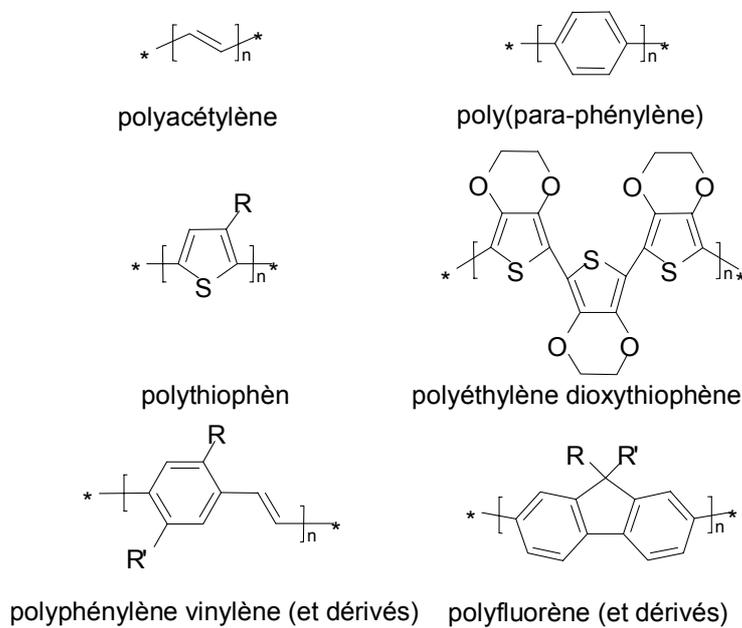


Figure 7 Exemples de polymères conjugués

1.2.1.2. Structure de bande des solides organiques

Un matériau semi-conducteur se caractérise par la présence d'une **bande d'énergies interdites** dans la structure électronique. Cette partie décrit, de manière simplifiée, les notions de bandes d'énergie des semi-conducteurs organiques. Certaines notions présentées ici sont issues de la littérature et notamment de l'article de A.J. Attias "Polymère conjugués et polymères conducteurs électroniques" ¹⁸ et de l'ouvrage de A. Moliton "Optoelectronique Moléculaire et Polymère: des concepts aux composants" ¹⁹.

La présence du système d'électrons π , ou d'électrons délocalisés sur l'ensemble du squelette de la macromolécule, confère aux systèmes conjugués des propriétés originales par rapport aux systèmes saturés. L'**extension spatiale de la conjugaison** ne peut se réaliser que dans un plan du fait de la géométrie des orbitales $2p_z$ mises en jeu. Par conséquent, la délocalisation des électrons π induit une rigidité de la molécule ou d'une partie de la molécule et, inversement, une distorsion de la planéité des systèmes entraîne une diminution de la longueur de conjugaison. La taille effective du système délocalisé amène donc la notion de **longueur de conjugaison** effective. Cette longueur est naturellement différente de la longueur réelle de la chaîne polymère, excepté dans le cas rare de chaînes polymères parfaitement orientées et ordonnées. Comme nous le verrons dans le chapitre 3, les propriétés électroniques et optiques des polymères conjugués dépendent de la longueur de conjugaison. Dans le cas de l'éthylène, la longueur de conjugaison est minimale avec un écart important entre les niveaux π et π^* (l'éthylène n'absorbe pas dans le domaine du visible). Lorsqu'on augmente la longueur de conjugaison, l'écart entre les niveaux diminue ¹⁸. A la limite de la chaîne conjuguée infinie, les orbitales moléculaires sont si proches les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables et qu'elles constituent des **bandes d'énergies permises** (Figure 8).

Dans le cas des matériaux organiques, et par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, on assimile l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO pour *Highest Occupied Molecular Orbital*) avec le haut de la bande de valence (BV) et l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée (LUMO pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) avec le bas de la bande de conduction (BC).

La **HOMO** est constituée des niveaux électroniques liants π . Elle est toujours pleine car à l'état fondamental, les électrons demeurent sur l'orbitale liante de la molécule. Donc les $2N$ états de la HOMO sont occupés par $2N$ électrons. La **LUMO** est, quant à elle, constituée des niveaux électroniques antiliants π^* vacants. Les bandes HOMO et LUMO ainsi établies

permettent alors de définir l'énergie d'oxydation de la molécule ou potentiel d'ionisation (PI), l'affinité électronique (AE) et la largeur de la bande interdite ou *band gap* (E_g) comme étant la différence d'énergie entre les bandes permises.

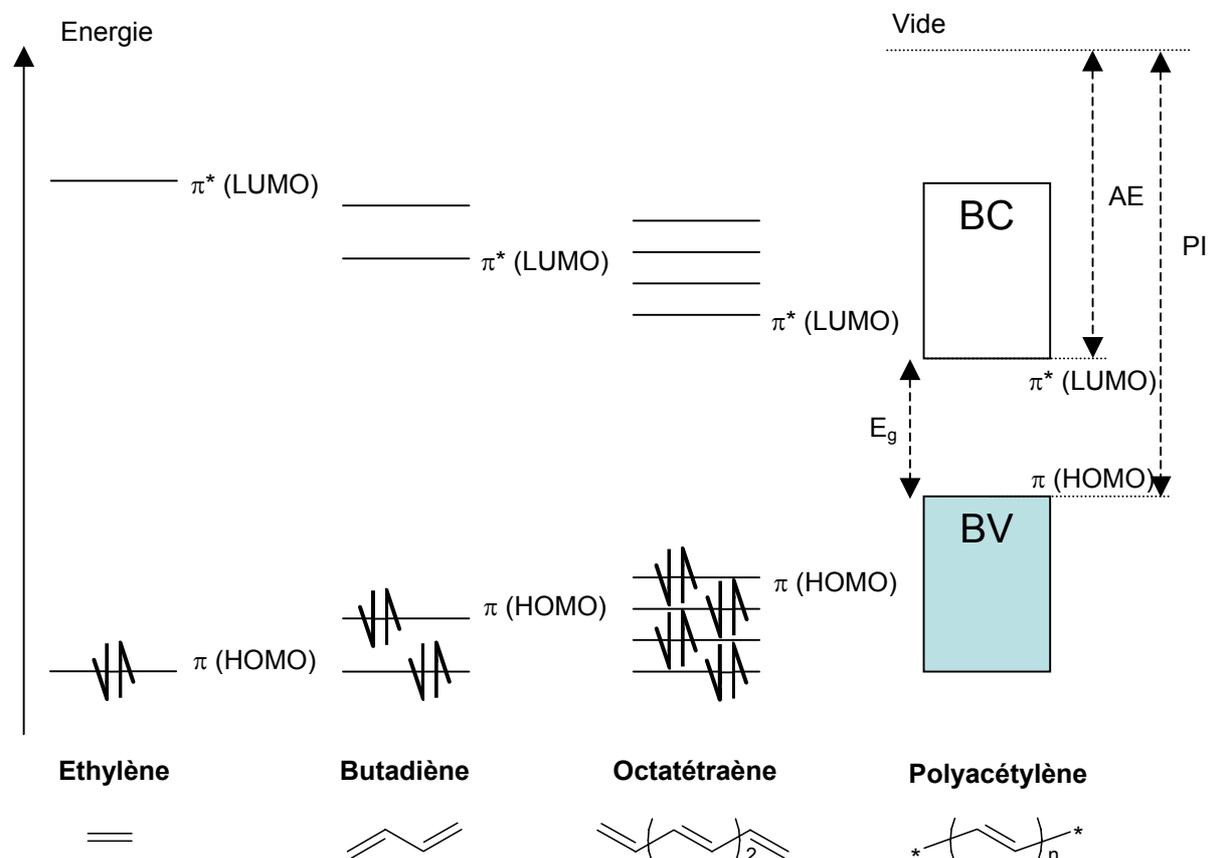


Figure 8 Diagramme schématique de l'évolution des orbitales moléculaires (niveaux π) avec l'accroissement de la taille du polyène, AE: affinité électronique, PI: potentiel d'ionisation

La Figure 8 décrit qualitativement le cas simple du polyacétylène qui est l'archétype du polymère conjugué. Cependant, un raisonnement similaire est valable pour des structures plus complexes comme le poly-*para*-phénylène (PPP) qui correspond à un enchaînement de cycle benzénique (formule en Figure 7). Ce cas particulier est proche du cas des poly-*para*-phénylènevinylène (PPV) qui nous intéresseront par la suite.

Une description rigoureuse établie par des calculs quantiques dans le cas du PPP a été effectuée par J.L. Brédas²⁰. Ces calculs quantiques tiennent compte, dans un premier temps, de la molécule monomère isolée pour le calcul des orbitales moléculaires (OM) π et π^* . Dans un second temps, ils considèrent un enchaînement unidimensionnel de ces monomères pour tenir compte des effets de couplages des OM π adjacentes. Dès lors, les interactions électroniques intra-chaînes considérées ne peuvent évidemment pas rendre compte du solide

organique tridimensionnel dans lequel il faut tenir compte des interactions intermoléculaires. Il est d'ailleurs évident que le transport électronique inter-chaîne est moins aisé que le transfert intra-chaîne. Par ailleurs, l'effet de la longueur des chaînes de polymères (effet bathochrome avec l'allongement des chaînes) variant au sein d'un même polymère synthétisé, donnera un effet d'élargissement dans la distribution des états π et π^* situés en bordure de bandes. En définitive, ces effets suppriment la discontinuité brutale en bord de bande obtenue lors du raisonnement dans le strict cadre du modèle de la chaîne isolée: on obtient alors des queues de bandes (Figure 9) semblables à celles observables dans le cas des semi-conducteurs inorganiques amorphes ou polycristallins.

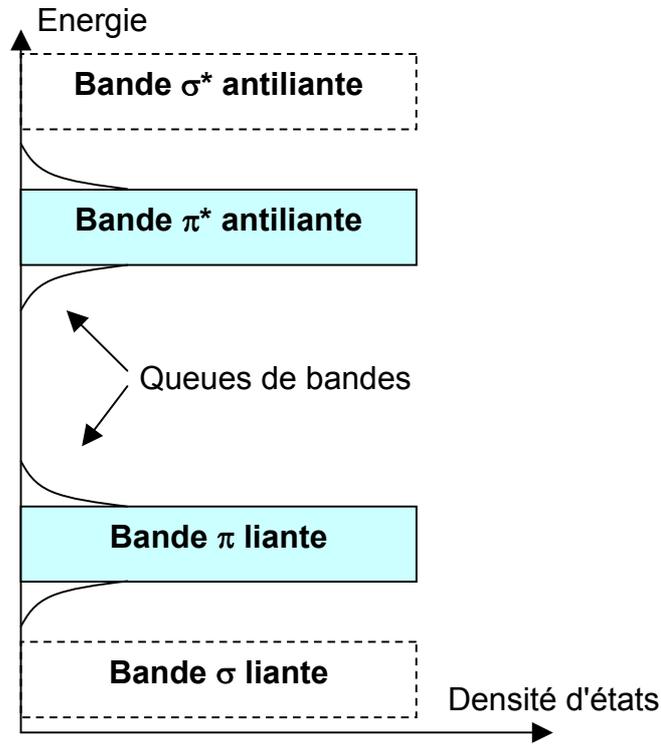


Figure 9 Schéma de bande d'un polymère π conjugué

Le schéma de bande ainsi présenté est une version simplifiée ne tenant pas compte des couplages charges – réseau, c'est-à-dire des quasi-particules de types polarons, bipolarons, excitons et solitons. Ces concepts sont décrits dans le paragraphe 1.2.1.4.

Il faut noter que la présence de liaisons intramoléculaires fortes et de liaisons intermoléculaires faibles de type Van der Waals confèrent aux polymères semi-conducteurs la capacité de pouvoir se déformer (dans une certaine mesure) sans la création de défauts nuisibles aux propriétés électroniques. C'est un des atouts de ces matériaux comparés aux

inorganiques pour la réalisation de composants électroniques et d'écrans plats sur substrats flexibles.

Cas particulier des solides moléculaires non polymères:

Les matériaux de faible masse moléculaire présentent un diagramme de bande d'énergie similaire. Il n'y a pas de liaisons fortes comme dans les polymères. La cohésion du solide est due, dans ce cas, uniquement aux interactions inter-chaînes de type Van der Waals. Ce sont alors ces interactions avec les molécules voisines qui sont responsables de l'élargissement des niveaux HOMO et LUMO et de la formation de bandes d'énergie. Ces interactions étant faibles, les bandes sont très étroites. Cependant, dans la plupart des cas, le désordre et la distance entre zones conjuguées sont moindres. Ainsi, les mobilités des porteurs de charges sont souvent plus élevées dans les cristaux moléculaires que dans les polymères (cf. paragraphe 1.3.2.1).

1.2.1.3. *Dopage chimique des polymères conducteurs*

Le dopage d'un semi-conducteur intrinsèque inorganique consiste à modifier la densité des porteurs de charges par addition délibérée d'impuretés, soit en augmentant le nombre des électrons de conduction (dopage *n*), soit en augmentant le nombre de trous positifs (dopage *p*). Les atomes d'impuretés occupent des positions de substitution dans le réseau cristallin du semi-conducteur.

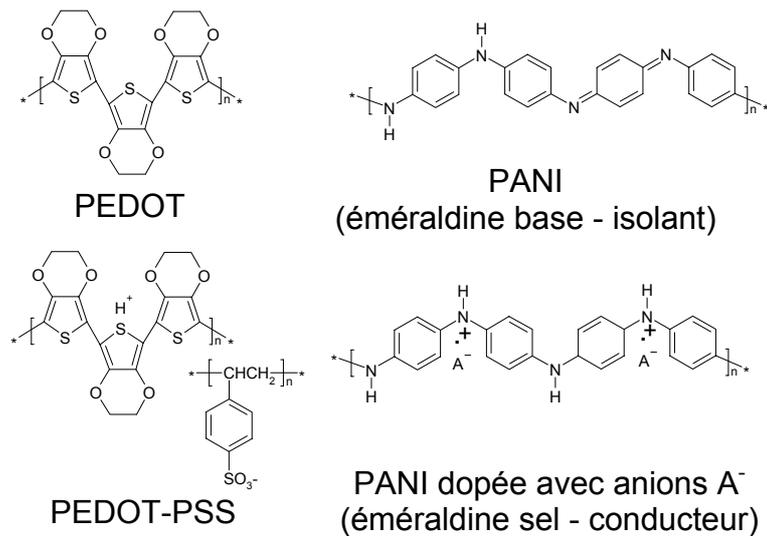


Figure 10 Exemple de polymères conducteurs dopés chimiquement

Le terme de dopage a été étendu aux polymères conducteurs puisque c'est lors de l'introduction d'"impuretés", les contre-ions, qu'ils passent de l'état semi-conducteurs (neutre)

à l'état conducteur. Le dopage correspond ici à une oxydation ou à une réduction du polymère. Il est donc de nature différente et réalisé à des taux d'impuretés de 10 à 30 %, contre quelques ppm pour les semi-conducteurs inorganiques. Dans ce cas, on parle donc de **dopage chimique**. La Figure 10 représente les structures de deux polymères conducteurs usuels: le PEDOT, polyéthylène dioxythiophène, et sa version dopée avec du polystyrène sulfonate (PEDOT-PSS), ainsi que la polyaniline (PANI) sous la forme émeraude base qui est isolante électrique et sa forme dopée avec un anion symbolisé ici par A^- , qui est conductrice. Il est important de préciser que les polymères conducteurs rivalisent avec les métaux pour certaines applications. En effet, des valeurs de conductivité comprises entre 100 et 10^6 S.cm⁻¹ sont reportées sachant que celle du cuivre (ou de l'argent) est de l'ordre de 10^6 S.cm⁻¹.

Le terme de dopage est aussi utilisé lors de l'insertion de molécules au sein d'une couche d'OLEDs pour améliorer les performances des dispositifs^{21,22}.

1.2.1.4. Porteur de charge libre

Puisque les orbitales HOMO et LUMO sont délocalisées sur la chaîne conjuguée, on pourrait imaginer que l'introduction d'une charge négative (réduction) ou positive (oxydation) se traduise par l'adjonction d'un électron dans la BC ou d'un trou dans la BV et que la charge soit également délocalisée. En réalité, d'un point de vue énergétique, il est plus favorable de localiser la charge et d'avoir, autour de cette dernière, une **déformation locale de la chaîne conjuguée**. Ces matériaux ont alors la propriété de pouvoir modifier la géométrie sur une partie plus ou moins étendue de leur structure afin de relaxer les contraintes induites par l'adjonction de cette charge.

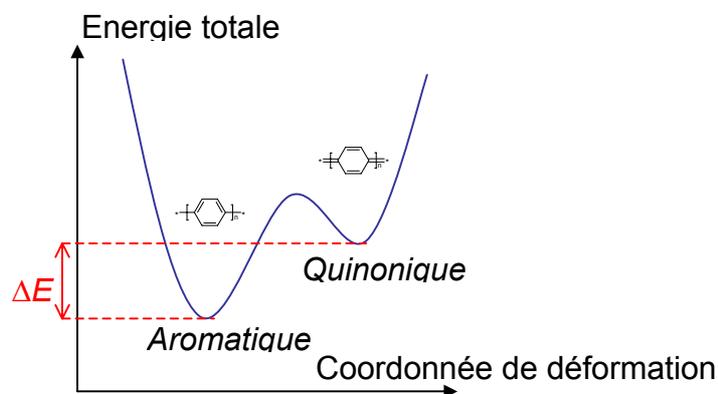


Figure 11 Variation de l'énergie totale d'un système non dégénéré en fonction de la déformation structurelle (cas du PPP)

Le défaut dû à l'injection de charge se crée par permutation des simples et doubles liaisons. Dès lors, deux cas peuvent se présenter. Si la perturbation conduit à une structure d'énergie différente, on parle de **système non dégénéré** car les deux formes résonantes (aromatiques et quinoniques dans l'exemple du PPP en Figure 11) ne sont pas équivalentes. Ce cas correspond à la majorité des polymères conjugués. Si par contre, la structure obtenue après permutation des liaisons a la même énergie, on parle de **système dégénéré**. C'est le cas du polyacétylène (PA).

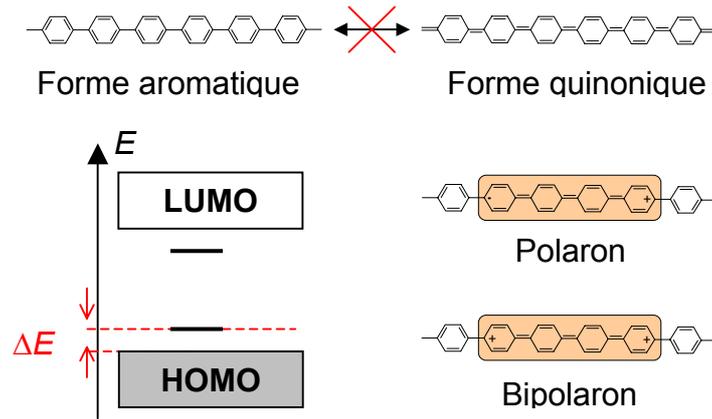


Figure 12 Description des défauts chargés dans le cas d'un système non dégénéré (exemple du PPP)

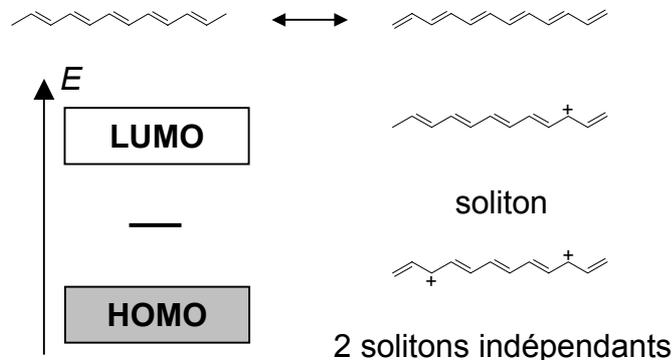


Figure 13 Description des défauts chargés dans le cas d'un système dégénéré (exemple du PA)

Dans le cas des systèmes non dégénérés, la permutation des simples et doubles liaisons modifie l'énergie du système. Le défaut ainsi fabriqué s'appelle **ion-radical** pour le chimiste, **polaron** pour le physicien. Le polaron a une extension spatiale finie pour contenir le coût énergétique local ΔE (Figure 12). Il est chargé et possède un spin $S=1/2$. L'ionisation provoque l'apparition de niveaux d'énergie localisés: un niveau de la HOMO et un niveau de la LUMO passent dans la bande interdite. Si une deuxième charge de même nature est injectée sur la même chaîne conjuguée, il est probable qu'elles s'apparient pour former une nouvelle espèce de charge double et sans spin que l'on appelle le **bipolaron**. Ces deux espèces

sont d'extension spatiale finie, d'environ quelques unités monomériques. Elles se déplacent le long des chaînes et sautent de chaîne à chaîne (contribution intra et inter-chaîne à la conduction).

Dans le cas des systèmes dégénérés, le défaut est une frontière entre deux demi-chaînes qui diffèrent l'une de l'autre par la phase d'alternance entre simples et doubles liaisons. La quasi-particule générée ici est un **soliton** (Figure 13). Il est chargé, ne possède pas d'extension spatiale finie et est donc délocalisé sur toute la chaîne conjuguée. La présence d'un soliton induit l'apparition d'un état électronique localisé au milieu de la bande interdite^{20, 23}. Si deux solitons se trouvent sur la même chaîne conjuguée, ils n'entrent pas en interaction et restent donc indépendants.

Lors de l'introduction d'un grand nombre de charges, les niveaux polaroniques ou solitoniques créés se recouvrent et la notion de **bandes de polarons ou solitons** est introduite.

1.2.2. Les familles de polymères électroluminescents

De nombreuses familles de polymères conjugués sont utilisables en tant que polymères électroluminescents. Elles sont reconnaissables au monomère utilisé lors de la polymérisation. La Figure 7 présente les formules détaillées des familles les plus répandues dans les applications électroniques. Au sein d'une même famille, il existe une infinité de polymères se différenciant par la nature de leurs groupements alkyls (R). Le fait de modifier un groupement alkyl induit des modifications des propriétés physico-chimiques du matériau (par exemples longueur d'onde de luminescence et solubilité).

Au-delà de ces polymères de base, il est possible de fabriquer des polymères combinant plusieurs types de monomères. On les appelle copolymères et il en existe également une infinité. Chaque type de monomère possédant des propriétés physico-chimiques particulières, il semblerait possible de concevoir un matériau possédant des propriétés voulues répondant à un besoin précis. Cependant, au-delà des formules chimiques, les propriétés physiques des polymères semi-conducteurs dépendent aussi de leur morphologie, de leur pureté et des techniques de mise en forme utilisées. Par conséquent, il est actuellement illusoire de concevoir un matériau en prévoyant à l'avance et avec précision ses propriétés physico-chimiques.

Il est important de signaler que la structure conjuguée de ces polymères les rend particulièrement réactifs. Notamment, ils sont sujets à des réactions de photo-oxydation en présence d'oxygène et/ou d'eau. Ces réactions induisent des dégradations irréversibles de leur

structure chimique. Il est donc nécessaire de manipuler ces produits sous atmosphère inerte (boîte à gants sous azote ou argon par exemple).

1.2.3. Matériaux choisis

Les études réalisées concernent, soit des polymères commerciaux, soit des polymères synthétisés par d'autres laboratoires avec qui nous entretenons des collaborations. Le choix de la famille des poly-alkylthiophènes par Marie-Béatrice Dufourg²⁴ lors de sa thèse en 2002, était motivé par leur relative faible dégradation à l'air. Cependant, ces matériaux semblaient présenter des propriétés de luminescence réduites. C'est pour cela, qu'après l'arrivée au laboratoire d'une boîte à gants (en 2002) permettant de travailler sous atmosphère contrôlée (azote), le choix s'est porté vers la famille des poly-para-phénylènevinylène (PPV). Il s'agissait, alors, de la famille de polymères la plus prometteuse. A l'heure d'aujourd'hui, les grands centres de recherche s'orientent plutôt vers l'étude de polymères de la famille des polyfluorènes et des copolymères variés. Cependant, les approvisionnements étant difficiles voire impossibles, nous avons poursuivi cette étude sur des dérivés du PPV.

Les dérivés du PPV utilisés dans les expériences décrites ci-après sont les suivants (*cf.* formules détaillées en Figure 14):

- poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phénylène vinylène], MEH-PPV, commercialisé chez *Sigma Aldrich*.
- poly[2,5-bis-diméthyl-octyloxy-1,4-phénylène vinylène], OC₁₀C₁₀-PPV ou BDMO-PPV, commercialisé chez *Sigma Aldrich*.
- Poly[2,5-bis-octyloxy-1,4-phénylène vinylène], OC₈C₈-PPV ou BO-PPV, synthétisé par **Christine Dagron-Lartigau** du **Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères de Pau (LPCP UMR CNRS 5067)**
- poly[2-methoxy-5-(3'-7'-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène vinylène], OC₁C₁₀-PPV ou MDMO-PPV, synthétisé par l'équipe de **Pierre Le Barny (Thales TRT)**.

Ces polymères se différencient par la taille et la ramification de leur radical alkoxy en positions 2 et 5 sur le cycle benzénique. Sur ces matériaux, la délocalisation électronique se situe sur le squelette PPV. Les radicaux alkoxy ou chaînes latérales sont composés de carbones saturés. Ce sont donc des parties "isolantes". Du fait de l'encombrement stérique, de longues chaînes latérales induisent un fort écartement des squelettes conjugués.

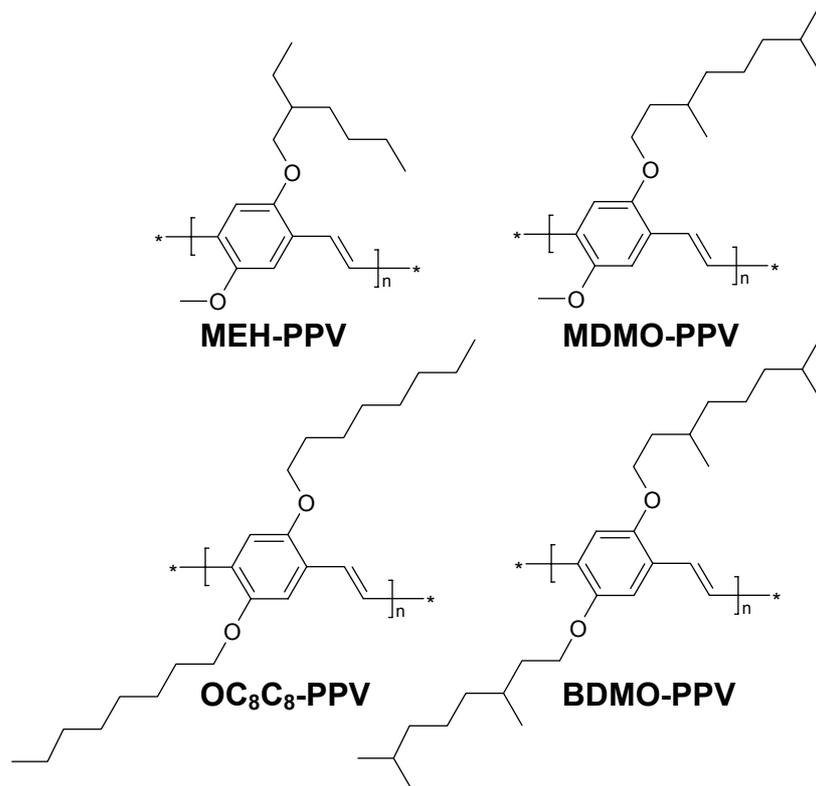


Figure 14 Principaux dérivés du PPV choisis

Nous allons étudier les performances de PLEDs faites à partir de ces matériaux et essayer de comprendre les mécanismes de transport de charges tout en cherchant à mettre en évidence les effets de ces chaînes latérales, i.e. les effets de l'écartement inter-chaîne.

Dans un second temps, l'utilisation de petites molécules a été étudiée pour essayer d'améliorer les performances des diodes électroluminescentes à base de polymère. Plusieurs types de molécules sont testés et décrits aux paragraphes concernés (cf. Chapitre 4.) On parlera alors de diodes électroluminescentes hybrides polymère/petites molécules.

1.3. Mécanismes électroniques – Concepts et Etat de l'art

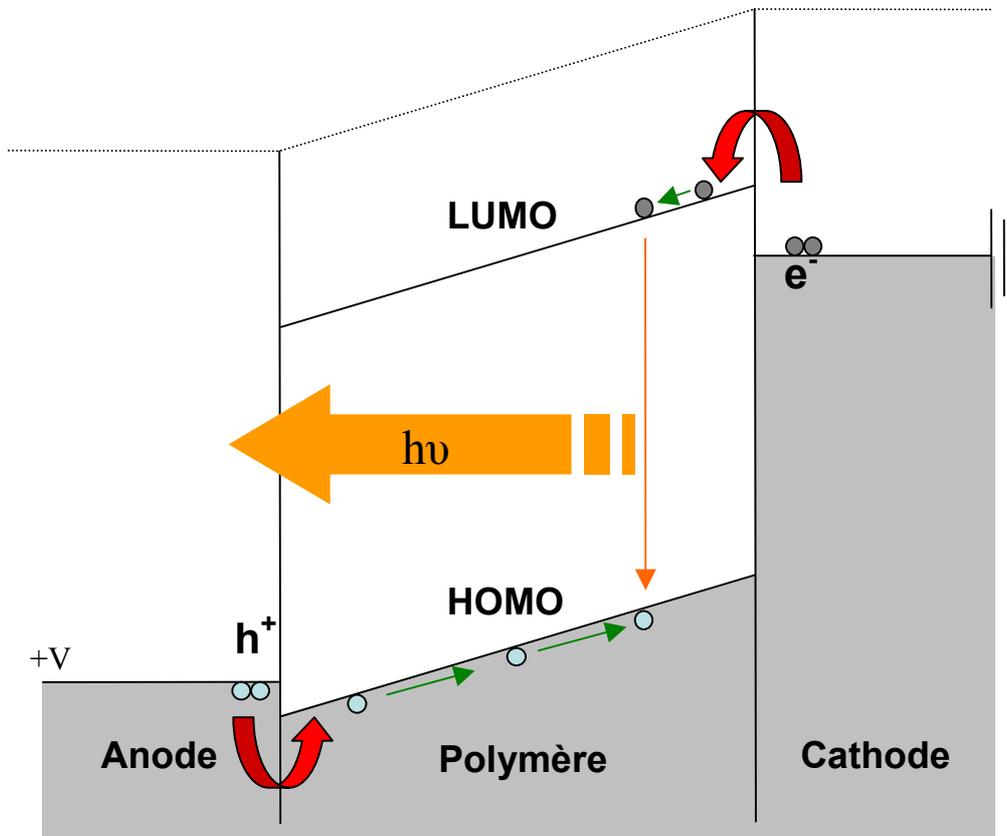


Figure 15 Principe de fonctionnement simplifié d'une PLED

Le principe de fonctionnement des PLEDs est simple (Figure 15). Les porteurs de charges, électrons et trous, sont respectivement injectés dans les bandes LUMO et HOMO du matériau émissif par la cathode et l'anode. Ces porteurs sont alors transportés dans la masse sous l'effet d'un champ électrique imposé, pour enfin se recombiner en émettant la radiation lumineuse. Ce paragraphe détaille l'état de l'art de la compréhension des mécanismes de ces différents transferts de charges. C'est une étape nécessaire à la détermination du mécanisme limitant les performances des OLEDs.

1.3.1. Injection de porteurs de charges aux interfaces

La première étape du processus d'électroluminescence est l'injection des porteurs de charges dans le matériau organique depuis les électrodes. Ces charges doivent alors sauter ou traverser une barrière énergétique à l'interface électrode/polymère. De manière générale, cette barrière énergétique dépend de la position relative des niveaux HOMO et LUMO du matériau et des

travaux d'extraction des électrodes correspondantes. Le travail d'extraction ou travail de sortie d'un métal (en anglais *work function* W_m) correspond à l'énergie nécessaire pour arracher un électron du métal, i.e. l'écart énergétique entre son niveau de Fermi et le niveau du vide. Il est donc fondamental de chercher à adapter la nature de électrodes aux matériaux utilisés, afin d'optimiser les injections de charges. Pour cela, une description énergétique des interfaces est nécessaire. Certains concepts explicités dans cette partie sont issus de la littérature ²⁵ ou du cours de physique des composants de DEA de A.S. Barrière de l'Université Bordeaux 1 ²⁶.

1.3.1.1. Le contact métal/semi-conducteur inorganique

Dans un premier temps, intéressons-nous au cas bien connu des interfaces métal/semi-conducteur inorganique. La Figure 16 montre le diagramme de bande d'un contact métal/semi-conducteur de type n dans le cas où le potentiel d'extraction du métal V_m ($V_m = W_m/q$) est supérieur au potentiel d'extraction V_{sc} du semi-conducteur à tension appliquée nulle ($V_m > V_{sc}$). Le contact électrique s'effectue via l'alignement des niveaux de Fermi ce qui correspond à l'équilibre thermodynamique des électrons dans le système. Il y a alors transfert d'électrons du semi-conducteur au métal, ce qui entraîne la création d'une zone de charge d'espace (ZCE) ou zone de déplétion, de largeur W_{ZCE} , positive dans ce cas.

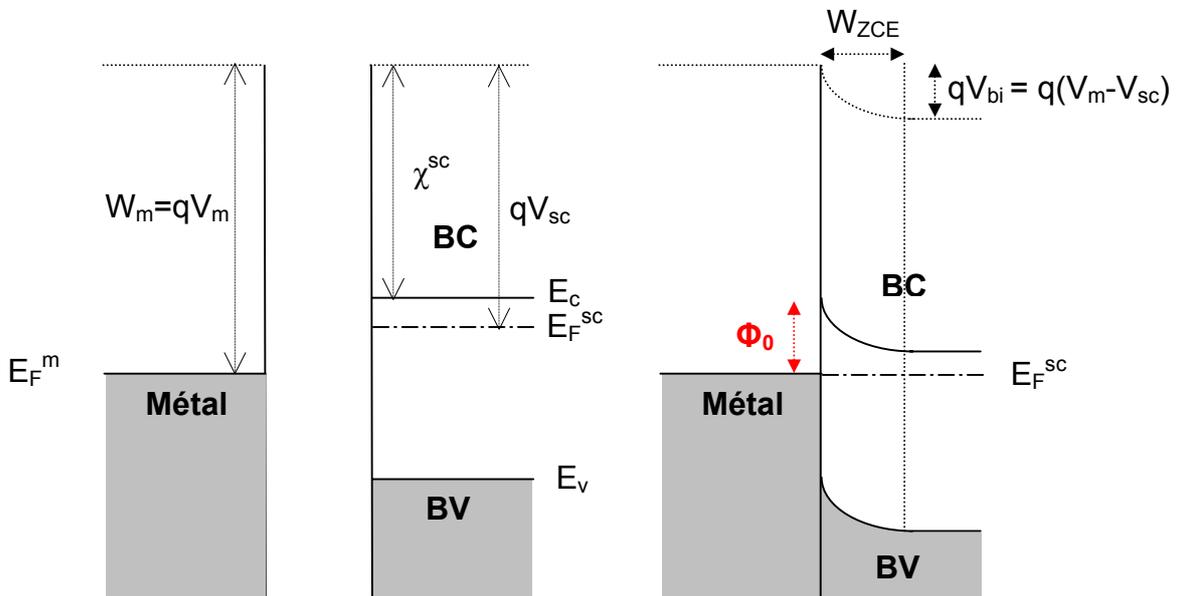


Figure 16 Diagramme de bande du contact métal/semi-conducteur de type n ($V_{appliqué} = 0$)

Dans ce cas, on remarque que pour injecter un électron du métal vers le semi-conducteur, il faut passer soit au dessus soit au travers d'une barrière énergétique Φ_0 égale à $qV_m - \chi^{sc}$ avec χ^{sc} l'affinité électronique du semi-conducteur. Une telle barrière énergétique est appelée

barrière Schottky et on parle, de même, de **contact Schottky**. Dans le cas $qV_m < \chi^{sc}$, il y a transfert d'électrons du métal vers le semi-conducteur et il n'y a pas de barrière énergétique à l'injection d'électrons. Un tel contact est dit **contact ohmique**.

Un raisonnement similaire dans le cas d'un semi-conducteur de type p conduit à une barrière pour l'injection de trous ΔE_p égale à $E_g - (E_F^m - \chi^{sc})$ avec E_g largeur de la bande interdite du semi-conducteur.

1.3.1.2. *Le contact métal/semi-conducteur organique*

Dans le cas du contact entre un métal et un semi-conducteur organique, le problème est plus complexe. En effet, il est difficile de définir un niveau de Fermi dans un matériau qui, dans son état neutre, ne possède pas de porteur de charge libre. Dans la littérature, de nombreux auteurs trouvent cependant expérimentalement la position d'un "niveau de Fermi". Ce résultat est dépendant de la méthode utilisée et des convictions de chacun.

Il semble en fait que le contact métal/semi-conducteur organique soit uniquement caractérisé par la présence de barrières énergétiques ayant pour hauteur la différence entre le travail de sortie du métal et, soit l'affinité électronique (pour les électrons), soit le potentiel d'ionisation (pour les trous). Une telle approche simplifiée est suffisante pour décrire les problèmes d'injection de charges aux interfaces. C'est cette approche que nous aurons par la suite.

En réalité, certains groupes de recherches ont observé, par des mesures d'UPS, la présence de couches interfaciales dipolaires entre métal et semi-conducteur organique^{27, 28}. Ces couches dipolaires imposent la présence de densité d'états localisés favorisant ou non l'injection de charges à l'interface.

1.3.1.3. *Zone de déplétion dans les semi-conducteurs organiques*

Avec les semi-conducteurs inorganiques, la largeur de la zone de charge d'espace W_{ZCE} est étroite. Il a été reporté avec les polymères semi-conducteurs des ZCE d'épaisseurs comprises entre 50 et 150 nm²⁹. Ces valeurs ont été obtenues par des mesures capacitives sur des composants d'épaisseur délibérément importante de l'ordre de 900 nm. Etant donné l'épaisseur des films étudiés ici (environ 100 nm), le diagramme de bande d'une PLED n'est constitué que par les deux domaines de déplétion superposés. Cet argument justifie la représentation de bande plate en Figure 15. Nous avons confirmé cet argumentaire par des mesures capacitives au paragraphe 3.4.2.

1.3.1.4. Les différents mécanismes d'injection électronique

Sous l'application d'un champ électrique, l'injection de charges aux interfaces métal/semi-conducteur présentant une barrière énergétique peut être de diverses natures.

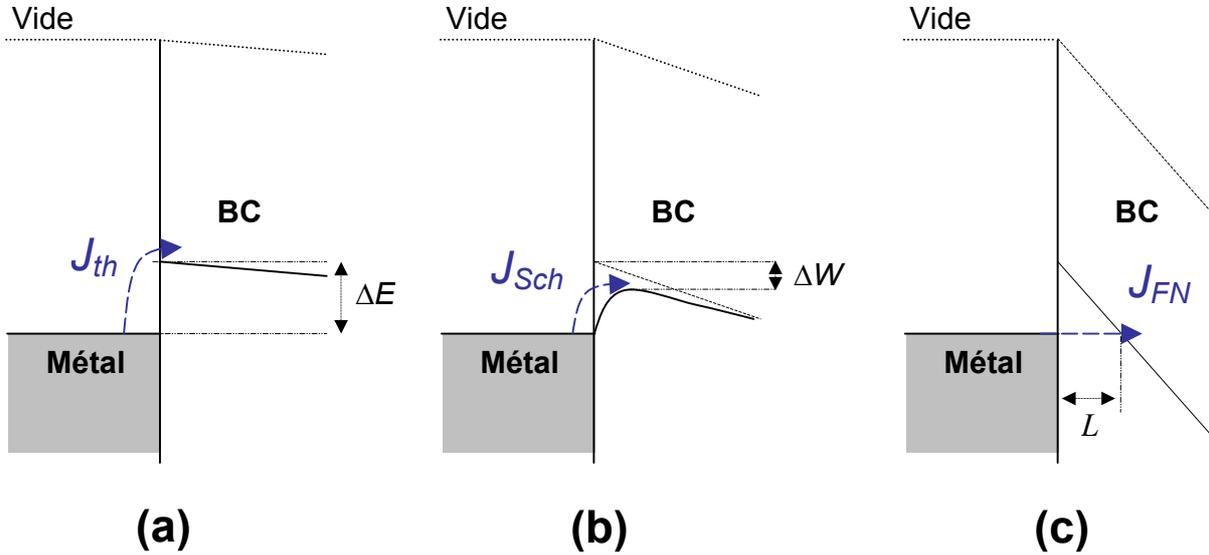


Figure 17 Différents mécanismes d'injection possibles: (a) émission thermo-ionique, (b) émission par effet Schottky, (c) émission par effet tunnel

1.3.1.4.1. L'émission thermo-ionique

Ce processus d'injection, aussi appelé émission thermoélectronique, concerne les électrons émis depuis le métal dans le matériau organique du fait de l'agitation thermique (Figure 17-a). La loi d'émission est la loi de Dushman-Richardson, déduite de la loi de distribution des vitesses des électrons du métal selon Maxwell-Boltzmann. Le courant d'émission thermo-ionique J_{th} est alors tel que :

$$J_{th} = A^* \cdot T^2 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \text{ avec } A^* = \frac{4\pi \cdot q \cdot m^* \cdot k^2}{h^3} \quad (1)$$

avec T la température, ΔE la hauteur de barrière à franchir, k la constante de Boltzmann, A^* la constante de Richardson, h la constante de Planck, q la charge élémentaire et m^* la masse effective du porteur de charge. Dans le cas des matériaux organiques m^* sera supposée égale à la masse de l'électron au repos.

1.3.1.4.2. L'émission par effet Schottky

Dans le cas précédent, où l'on suppose une forte mobilité des porteurs, on a aussi supposé que la charge extraite n'a plus aucune interaction avec le métal. En réalité, ce n'est pas tout à fait le cas. Lorsque l'électron quitte le métal, il y laisse son image chargée positivement. Il existe

alors une **force de rappel**, ou force image, exercée sur l'électron. La conséquence est l'abaissement artificiel de la barrière de potentiel à franchir d'une quantité ΔW (Figure 17-b) dépendant du champ appliqué donné par :

$$\Delta W = \left(\frac{q.F}{4\pi.\varepsilon_0.\varepsilon_r} \right)^{1/2} \quad (2)$$

Le champ électrique F vaut V/e si le matériau d'épaisseur e est supposé homogène. q est la charge élémentaire, ε_0 la constante diélectrique du vide, ε_r la permittivité relative du matériau. Ce mécanisme d'injection est appelé **émission par effet Schottky** ou **émission par effet de champ**. Le courant résultant est donc donné par :

$$J_{Sch} = A^*T^2 \exp\left[-\frac{\Delta E - \Delta W}{kT}\right] \quad (3)$$

1.3.1.4.3. L'émission par effet tunnel

Plus le champ électrique devient important, plus la barrière énergétique vue par les électrons est étroite. Dans ce cas, les charges peuvent directement traverser, à énergie constante, cette barrière pour atteindre la bande de conduction du semi-conducteur selon le schéma de la Figure 17-c. On appelle cela, l'émission par effet tunnel. La densité de courant est régie par l'**équation de Fowler-Nordheim**³⁰ selon :

$$J_{FN} = \frac{q^3 F^2}{8\pi.h.\Delta E} \exp\left[-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}.\Delta E^{3/2}}{3q.h.F}\right] \quad (4)$$

Etant donné le champ électrique important, la largeur de barrière à franchir L est telle que :

$$L = \frac{\Delta E}{q.F} \quad (5)$$

1.3.1.5. L'injection dans les diodes organiques

De nombreuses études sur l'injection des porteurs dans les semi-conducteurs organiques ont été menées. Les résultats dépendent principalement du type de structures utilisées, i.e. des positions relatives des travaux de sortie des électrodes et des bandes HOMO et LUMO. En 1994, Parker *et al.*³¹ ont étudié le cas du MEH-PPV. Ils ont admis, en faisant varier la nature des métaux d'électrode, que le facteur limitant est l'**injection d'électrons par effet tunnel**. Il s'agit là du premier article sur les problèmes d'injection dans les OLEDs. De nombreux autres

articles^{28, 32-43} suivirent car Parker fut très controversé. En effet, son interprétation ne rendait pas compte des variations des courants avec la température.

Nous commenterons (*cf.* chapitre 3) les problèmes d'injection dans nos dispositifs et comparerons nos observations à celles de la littérature, à l'aide des concepts d'injection précités.

1.3.2. Transport des charges

Après le franchissement de la barrière de potentiel constituée par l'interface électrode/matériau organique, les charges (électrons et trous) vont se déplacer dans ce dernier sous l'action du champ électrique. La nature des porteurs a été brièvement décrite dans le paragraphe 1.2.1.4. L'idée, ici, est de décrire la dynamique de transport de ces charges. Aussi, **par mesure de simplification, nous appellerons électrons et trous, les deux porteurs de charges élémentaires.**

1.3.2.1. Notion de mobilité

Dans les semi-conducteurs en général, le transport des charges est décrit par leur mobilité μ , qui est la vitesse moyenne d'une charge par unité de champ électrique. Elle s'exprime le plus souvent en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Dans les matériaux inorganiques, la mobilité est élevée avec typiquement des valeurs comprises entre 1 et $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ²⁵. Dans les matériaux moléculaires, la mobilité est limitée par les **sauts entre les unités conjuguées** et se situe entre 10^{-2} et $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Les distances entre segments conjugués et le désordre étant plus grands dans le cas des polymères conjugués, les mobilités reportées sont plus faibles avec des valeurs inférieures à $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ⁴⁴⁻⁴⁷. Le transport dans les matériaux organiques est donc relativement lent. C'est une des raisons pour lesquelles l'épaisseur des couches utilisées est faible (environ 100 nm). Ainsi, les temps de transfert caractéristiques au travers des structures restent acceptables.

Il existe plusieurs façons d'accéder expérimentalement à la mobilité des porteurs dans les matériaux organiques. Une première méthode est la mesure dite de temps de vol (TOF pour *Time Of Flight*)⁴⁸. Le principe est l'envoi de d'impulsions laser sur un film de matériau puis la collection des charges produites par des électrodes. Le temps de traversée de la structure permet alors l'évaluation de la vitesse des porteurs. Une autre méthode se fait par la réalisation et la caractérisation de transistors à effet de champ (OFET pour *Organic Field Effect*

Transistor)^{49, 50}. Enfin, nous allons voir qu'il est possible de déduire la mobilité des porteurs à partir de la caractérisation des OLEDs, à condition d'utiliser un modèle théorique valide.

1.3.2.2. Limitation par la charge d'espace

Dans le cas de dispositifs avec des contacts ohmiques aux interfaces, la limitation du passage du courant provient des couches de polymères elles-même. Depuis maintenant presque dix ans, de nombreux auteurs ont adopté, comme mécanisme limitant le transport dans les semi-conducteurs organiques, un processus de création de charge d'espace. On parle alors de courant limité par la charge d'espace (**SCLC** pour *Space Charge Limited Current*).

Il est possible d'exprimer la loi du SCLC en intégrant deux fois l'équation de Poisson et en admettant les hypothèses suivantes: modèle de bande valable, traitement unidimensionnel du cas simple d'un type de porteur unique (électron ou trou), mobilité de porteur indépendante du champ électrique, permittivité du milieu indépendante de la présence de charges, absence de piège, densité des porteurs indépendante du champ électrique et enfin champs électriques importants de telle sorte que la diffusion des porteurs soit négligeable devant le courant de conduction. Dans ces conditions, on obtient l'**équation de Mott-Gurney** ou **loi de Child** (1940) selon⁵¹ :

$$J_{SCL} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{F^2}{e} \text{ avec } F = \frac{V}{e} \quad (6)$$

avec μ la mobilité du porteur, F le champ électrique et e l'épaisseur du film. Une telle loi permet une évaluation des mobilités des porteurs dans les matériaux organiques.

Dans le cas du traitement du problème bipolaire, avec présence de trous et d'électrons, et à condition que les recombinaisons soient très efficaces (ce qui est souvent le cas des matériaux organiques⁵²), la zone de recombinaison est extrêmement mince. On peut alors montrer que le courant est la superposition de deux contributions limitées par la charge d'espace car ces zones de déplétion ne sont pas perturbées par la zone de recombinaison¹⁹. On parle alors de courant contrôlé par le volume (**VCC** pour *Volume Controlled Current*) selon :

$$J_{VCC} = J_n + J_p = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r (\mu_n + \mu_p) \frac{F^2}{e} \quad (7)$$

avec μ_n et μ_p les mobilités respectives des électrons et des trous. On remarque que si $\mu_n \ll \mu_p$ ou inversement, alors le courant est celui donné par la loi SCLC unipolaire.

1.3.2.3. La conduction par effet Poole-Frenkel

La conduction par **effet Poole-Frenkel** est un mécanisme de transport de porteurs de charges bien connu dans les matériaux semi-conducteurs inorganiques. Il intervient en cas de présence de **centres ionisés** au sein du matériau. Ces centres agissent comme des pièges Coulombiens: les charges piégées sont extraites sous l'action du champ électrique par apport énergétique (agitation thermique par exemple). Elles sont alors soumises à leur force image, ce qui provoque un abaissement de la contrainte à franchir d'une quantité ΔW telle que ⁵³:

$$\Delta W = \left(\frac{q.F}{\pi.\epsilon_0.\epsilon_r} \right)^{1/2} \quad (8)$$

Le courant résultant est, quant à lui, donné par ⁵³:

$$J_{PF} = K.\mu.F.\exp\left[-\frac{\phi_0 - \Delta W}{kT}\right] \quad (9)$$

avec Φ_0 le potentiel d'ionisation du centre Coulombien considéré, K une constante pré-exponentielle tenant compte de la densité de pièges et μ la mobilité des porteurs considérés.

1.3.2.4. Etat de l'art sur le transport dans les polymères électroluminescents

Dans le cas du PPV, l'équipe de D.D.C. Bradley ⁵⁴ a montré que, avec la structure simple ITO/PPV/Al, la loi de Fowler-Nordheim utilisée par Parker *et al.* ³¹ ne rendait pas compte des résultats expérimentaux: elle ne tient pas compte de la dépendance en température, de la dépendance en épaisseur et de l'amplitude des courbes *I-V*. A basse tension, ils observent une loi de type SCLC et à forte tension, une loi de type TCLC (*Trapped Charge Limited Current*) due à la présence de pièges profonds. D'autres études des équipes de Philips Research ^{45, 55} ont confirmé la non validité de l'effet tunnel seul.

Le transport de trous seuls dans des structures unipolaires comme ITO/PPV/Au est dirigé par la loi SCLC. Avec une permittivité relative de 3, la mobilité des trous est alors estimée à $5.10^7 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Pour rendre compte de la dépendance en température et en champ des niveaux de courants observés à forts champs, les facteurs *F* et *T* ont été introduits, **empiriquement**, dans la mobilité du porteur suivant le schéma d'une loi de type Poole-Frenkel selon :

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp(\alpha.F^{1/2}) \quad (10)$$

avec μ_0 la mobilité à champ nul, E_a l'énergie d'activation et α une fonction qui dépend de la température suivant la **loi expérimentale** :

$$\alpha = G \cdot \left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0} \right) \quad (11)$$

avec G et T_0 des paramètres expérimentaux. Les valeurs suivantes sont reportées dans la littérature dans le cas de dérivés de PPV^{45, 56-59}: $E_a=0,38$ à $0,75$ eV, $G=2,3.10^{-5}$ à $5,5.10^{-5}$ eV.(V/m)^{-1/2}, $T_0=300$ à 600 K et $\mu_0=1,5.10^{-4}$ à $3,5.10^{-3}$ cm².V⁻¹.s⁻¹.

Il a été montré que le transport des trous dans les dérivés de PPV est prépondérant par rapport au transport des électrons. Nous vérifierons cette affirmation dans le paragraphe 3.2.2. Ainsi, l'étude du transport de charges dans des structures bipolaires peut être traitée avec l'utilisation des équations de transport des trous.

Il est possible d'appréhender le problème du transport par simulation numérique pour résoudre des problèmes complexes où l'écriture analytique est impossible. De nombreux auteurs utilisent cet outil en incluant des contraintes d'injection aux interfaces, des modèles de transport par charge d'espace et en tenant compte des recombinaisons électron-trou^{60, 61}. Nous nous contenterons, pour l'analyse de nos résultats expérimentaux, d'une approche analytique simple pour décrire de manière microscopique les mécanismes de transfert de charges.

1.3.3. Recombinaison et émission lumineuse

1.3.3.1. Formation d'exciton

Lorsqu'un trou (dans le niveau HOMO) et un électron (dans le niveau LUMO) sont à proximité l'un de l'autre, ils entrent en interactions coulombiennes mutuelles. Ainsi, l'énergie globale du système électron-trou est abaissée. Ils restent proches l'un de l'autre pour former une nouvelle espèce. Cette paire électron-trou est appelée un exciton de Frenkel.

Si les spins des deux charges sont anti-parallèles, l'exciton est dit singulet. Si ils sont parallèles, il est dit triplet. Ces deux types d'excitons peuvent être formés dans les OLEDs. Cependant, seuls les excitons singulets peuvent générer des photons lors de leur désexcitation.

1.3.3.2. *Le rapport singulet/triplet*

Le rapport singulet/triplet est alors le facteur prédominant dans la détermination du rendement maximal des dispositifs. Si le processus de recombinaison ne dépend pas du spin, les quatre états de spins sont équiprobables. Le rendement interne est donc limité à 25 %. Cependant plusieurs recherches ont montré que le nombre de singulets peut excéder le nombre de triplets et qu'en conséquence le processus de recombinaison est fonction du spin. Par ailleurs, il a été constaté que ce rapport est très peu dépendant de l'épaisseur des couches, du champ électrique et de la température mais qu'il est plus important pour les OLEDs à base de polymères que de petites molécules⁶²⁻⁶⁴.

1.3.3.3. *Les mécanismes de pertes d'efficacité*

Pour améliorer l'efficacité des OLEDs, il est nécessaire de dénombrer les mécanismes de pertes énergétiques au cours de processus d'électroluminescence. Le premier processus de perte est la non-recombinaison des porteurs. La probabilité est liée à la **balance des charges** positives et négatives injectées aux interfaces. Il peut aussi y avoir perte par dégradation par **réaction électrochimique irréversible** du matériau (ces réactions seront d'ailleurs mises en évidence au paragraphe 2.2.2). Un paramètre de perte majeure est aussi la **proportion d'exciton singulet/triplet** discutée précédemment. A partir de là, tous les excitons singulets ne se relaxent pas nécessairement de façon radiative pour différentes raisons: **le déclin de la photoluminescence intrinsèque au matériau**, la **dissociation de l'exciton** ou différentes formes de **quenching** dues aux métaux des électrodes ou à la présence de polarons. Une fois le photon généré, il lui faut maintenant sortir du dispositif par la face voulue (problème de perte par **guide d'ondes** le long des couches de matériaux) sans être réabsorbé. Tous ces mécanismes sont responsables des faibles valeurs de rendements observées (quelques %).

CHAPITRE 2

ELABORATION DES PLEDs, CARACTERISATIONS DES MATERIAUX ET DES COMPOSANTS

2. Elaboration des PLEDs, caractérisations des matériaux et des composants

Dans ce chapitre sont présentées les étapes de la fabrication des PLEDs dont une représentation est donnée en Figure 2 (page 18), les résultats concernant les analyses physico-chimiques des matériaux constitutifs et les diverses méthodes expérimentales de caractérisations des composants.

2.1. Fabrication des dispositifs

2.1.1. Préparation du substrat

Les substrats d'ITO commerciaux (*Merck Display*) déposés par pulvérisation cathodique RF sur des lames de verre sont découpés en lames de 15*15 mm². L'ITO est ensuite gravé sur une partie (environ 1/3 de la lame) pour éviter de créer des courts-circuits lors de la prise de contact sur le composant fini. Cette **gravure humide** se réalise dans un bain acide d'eau régale à 50°C pendant 1 minute. L'eau régale est un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique et d'eau (HCl: 4, HNO₃: 1, H₂O: 5). Pour protéger la zone d'ITO désirée, on appose préalablement un film plastique autocollant qui joue le rôle de masque (i.e. photolithographie de la microélectronique). Après gravure et d'abondants rinçages à l'eau désionisée, le film plastique est décollé. Vient ensuite la phase cruciale de nettoyage. Il s'agit d'**une suite de bains de solvants sous ultrasons** pendant environ 30 minutes chacun. Tout d'abord le trichloréthylène puis l'éthanol absolu permettent d'éliminer toute trace organique (graisses, empreintes digitales, résidus d'adhésif, ...), puis l'eau distillée permet d'éliminer les traces de solvants. Les lames sont ensuite stockées dans de l'eau afin de favoriser les propriétés de mouillage sur l'ITO. Ceci est indispensable si on dépose sur l'ITO, une couche de poly(3,4-ethylene dioxythiophene) dopé au polystyrène sulfonate (PEDOT-PSS *cf.* paragraphe suivant). En effet le PEDOT-PSS est un polymère dispersé en solution aqueuse et nous avons observé que favoriser le mouillage de l'ITO par l'eau permet l'obtention, à la tournette, de films d'une meilleure régularité.

Avant le dépôt du PEDOT-PSS, un traitement à l'acide dilué a été envisagé pour améliorer les performances des PLEDs en jouant sur la rugosité de l'ITO. L'étude des effets d'un tel traitement est détaillée au paragraphe 3.1.2.

2.1.2. Dépôt d'une couche de polymère conducteur: le PEDOT-PSS

Dans la plupart des structures étudiées, une couche de polymère conducteur est introduite entre l'ITO et le polymère émissif. Les effets détaillés de cette couche sur les propriétés des PLEDs sont décrits au paragraphe 3.1.1. Le PEDOT-PSS, est un produit commercial (*Baytron* chez *H.C. Starck Bayer*) en solution aqueuse. Il est déposé à la tournette à 5000 tr/min pendant 60 secondes. Il est nécessaire d'étuver ce film sous vide à 80°C pendant 1 heure pour éliminer toute trace d'eau. En effet, les PPVs utilisés sont particulièrement sensibles à la présence d'eau résiduelle. On obtient alors un film densifié d'environ 60 à 70 nm d'épaisseur. Il a été vérifié que le PEDOT-PSS est insoluble dans le xylène ou le chloroforme, ce qui permet de déposer le polymère électroluminescent avec ces solvants sans craindre de redissoudre le PEDOT-PSS.

2.1.3. Dépôt du polymère électroluminescent

2.1.3.1. Solubilisation du polymère

Le polymère électroluminescent est déposé par la technique d'enduction centrifuge, aussi appelée *tournette* ou *spin-coating*. A l'état solide, le polymère se présente sous la forme de fibres ou d'une poudre plus ou moins dense. Il doit être solubilisé dans un solvant organique pour être déposé à la tournette. Le problème de la solubilisation est majeur dans ce domaine et il est souvent un verrou technologique à l'étude de molécules nouvelles. Le choix du solvant se fait suivant deux critères: des critères de polarité en accord avec le motif du polymère pour permettre la mise en solution et des critères de volatilité pour l'évaporation après dépôt. Pour les PPVs, le solvant doit être aprotique pour éviter d'endommager la chaîne conjuguée.

Les solvants les plus utilisés dans la littérature sont le chloroforme, le toluène, le chlorobenzène, le THF et le xylène.

Le choix du solvant conditionne la qualité, la morphologie et les propriétés des couches minces résultantes⁶⁵. Nous avons d'ailleurs vérifié que le THF provoque l'apparition d'agglomérats pour les PPVs et donc ne convient pas. Le spectre de photoluminescence d'un film peut également varier avec la nature du solvant utilisé⁶⁶. Enfin, les performances des PLEDs et les mobilités des porteurs sont aussi fonction de la nature du solvant^{46, 67, 68}.

Dans un premier temps, nous avons choisi le chloroforme. Puis nous avons choisi le xylène, moins volatile, car il s'est avéré particulièrement filmogène avec nos dérivés de PPV.

Il est important de noter que les groupements latéraux à la chaîne conjuguée ont une influence sur la solubilisation des polymères. Aussi, notons que le polymère PPV (sans chaîne latérale) est insoluble, que le MEH-PPV, le MDMO-PPV et le BDMO-PPV sont solubles et que le OC₈C₈-PPV par exemple forme des agglomérats limitant sa solubilité. Dans ce dernier cas, la présence de groupements latéraux alkoxy linéaires n'est pas favorable car les chaînes peuvent s'interdigiter en interactions de Van Der Waals fortes. Le BDMO-PPV possède de lourdes chaînes latérales ramifiées. Il est le plus soluble des polymères étudiés ici.

Après la solubilisation, avant le dépôt et pour éliminer tout défaut dans le film, il est possible de filtrer les solutions ou de les centrifuger pour sédimenter les particules résiduelles.

2.1.3.2. L'enduction centrifuge (*spin-coating*)

La technique de spin-coating est très simple. Une goutte de solution est déposée à la surface du substrat puis, par rotation de celui-ci, elle s'étale jusqu'à former un film mince. Ceci se déroule sous atmosphère saturée en solvant ce qui permet une évaporation douce et la fabrication de films plus réguliers. On contrôle leur épaisseur par profilométrie tactile. L'appareillage utilisé est une tournette *Karl Suss RC8* (Figure 18).



Figure 18 Photographie de la tournette

L'épaisseur du film obtenu est fonction d'une multitude de paramètres (la vitesse de rotation, la concentration de la solution initiale, la viscosité de la solution, la volatilité du solvant, les propriétés de mouillage entre solution et substrat, ...). Par exemple, l'effet de la concentration est illustré à la Figure 19-a. De fortes concentrations augmentent la viscosité de la solution, ainsi, celle-ci forme des films plus épais. L'effet de la vitesse de rotation (Figure 19-b) montre que de fortes vitesses diminuent l'épaisseur du film. Nous avons observé qu'il n'est pas possible de réaliser des films homogènes à des vitesses inférieures à **1000 tr.min⁻¹**. Il est également impossible d'obtenir des films réguliers avec des solutions trop concentrées. En

effet, celles-ci forment des **gels** et ne mouillent pas sur le substrat. C'est surtout le cas du MEH-PPV. Le BDMO-PPV permet, quant à lui, d'atteindre des concentrations supérieures sans former de gel.

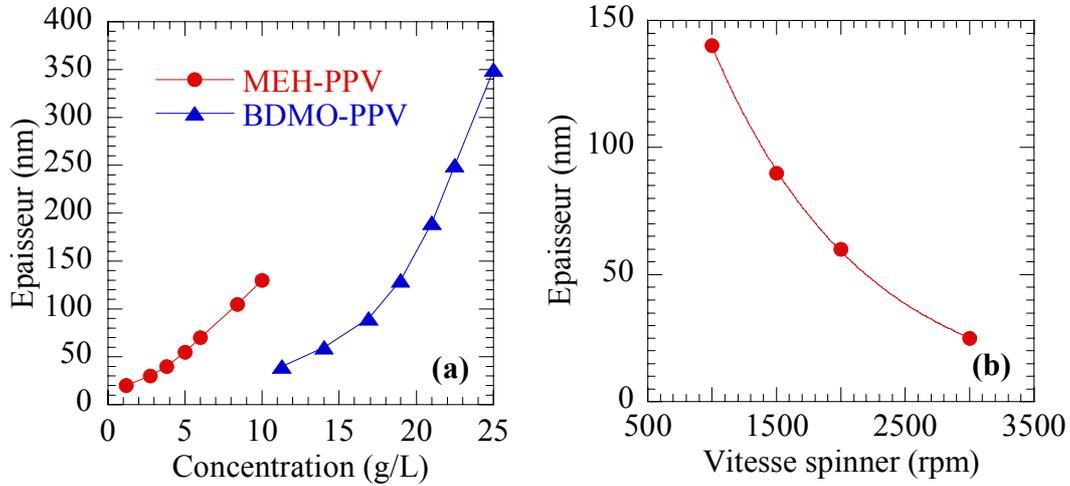


Figure 19 (a) Effet de la concentration sur l'épaisseur d'un film de MEH-PPV ou de BDMO-PPV pour une vitesse de 1000 tr.min^{-1} , (b) Effet de la vitesse de rotation sur l'épaisseur d'un film de MDMO-PPV pour une solution à 6 g.L^{-1}

Par conséquent, il est particulièrement délicat d'obtenir des couches de polymères "épaisses" ($>500 \text{ nm}$) par la technique du *spin-coating*. Une alternative est de chauffer les solutions avant le dépôt, or la reproductibilité s'affaiblit et il a été montré que les rendements de luminescence obtenus sont amoindris ⁶⁹.

2.1.4. Evaporation sous vide de la cathode

La cathode est déposée par la **sublimation thermique sous vide d'un métal** au travers d'un masque. L'évaporateur utilisé est un *Auto 306* de *Boc Edwards* (Figure 20). Le principe consiste à faire chauffer un morceau de métal, dans un support adapté (creuset en molybdène ou en tungstène, filament de tungstène,...), par effet Joule, dans une enceinte où règne un vide secondaire de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-6} mbar . Le vide est assuré par une pompe à diffusion munie d'un piège à azote liquide pour éviter la montée d'huile dans l'enceinte. Le métal se sublime, ou se liquéfie puis s'évapore, pour se déposer sur le substrat situé au dessus de la source (environ 20 cm). Il s'agit d'un dépôt assez **directif** permettant l'utilisation de masques. Les atomes se condensent sur le substrat avec une vitesse relativement faible ce qui permet, à la différence de la pulvérisation cathodique, de faire des dépôts sur des couches minces organiques en **minimisant la pénétration du métal dans la couche**. Cependant, il n'est pas

rare, dans certains cas, d'observer qu'il est préférable de déposer l'organique sur le métal plutôt que le métal sur l'organique²⁷.

L'aluminium est évaporé à partir de filaments de tungstène, le cuivre et l'or font appel à des creusets de molybdène. Le calcium utilisé ici se présente sous la forme de granulés d'environ 1 mm de diamètre, stockés sous azote. Il est déposé à partir d'un creuset en molybdène.

L'épaisseur des couches déposées est contrôlée, in situ, par une balance à quartz piézoélectrique située à proximité des échantillons avec une précision de 0,1 nm. Comme celles des couches de polymère, les épaisseurs sont contrôlées ultérieurement par profilométrie.



Figure 20 Photographie de l'évaporateur *Edwards Auto 306*

Les composants réalisés au laboratoire sont réalisés sur des lames au format 15*15 mm² et gravés sur environ un tiers de leur surface. Le masque utilisé délimite la cathode selon une fente arrondie de 2 mm de large et 7 mm de long. Il est ainsi possible de former jusqu'à quatre diodes identiques par lame, de surface active 10 mm² environ.

2.1.5. Les contacts électriques

Pour prendre les contacts électriques sur les PLEDs, un **micromanipulateur sous pointes** (*Karl Suss*) est utilisé. Celui-ci est muni de pointes métalliques que l'on pose sur les électrodes de la diode à tester (Figure 21).

Pour les mesures électro-optiques en fonction de la température, nous utilisons une **enceinte cryostatique** permettant de descendre à la température de l'azote liquide. Elle est composée d'un doigt froid sur lequel est fixé le composant avec de la laque d'argent pour obtenir un bon contact thermique, de deux sondes de température dont l'une est fixée à proximité du composant, et d'un four permettant de chauffer à environ 200°C. L'intérieur de l'enceinte est sous vide pour éviter toute condensation d'eau lors des descentes en température et aussi pour

limiter les transferts de chaleur avec l'extérieur. Le système est relié à un régulateur de température. Dans ce montage, les contacts électriques sont pris avec deux fils métalliques collés à la laque d'argent sur les électrodes.

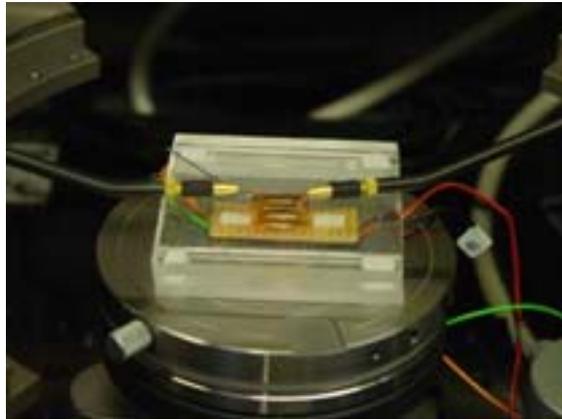


Figure 21 Photographie d'un échantillon sous pointes

2.1.6. L'encapsulation

L'encapsulation est un réel problème pour ces technologies. Il existe de nombreuses études présentant des techniques d'encapsulation comme l'ajout sur le composant terminé d'une couche de polyéthylène haute densité ⁷⁰ ou d'une couche de nitrure de carbone ⁷¹. Cependant, à l'heure d'aujourd'hui aucune de ces techniques ne permet de conserver la totalité des propriétés des composants (dans le temps) pour des raisons de perméabilité à l'O₂ et/ou à l'H₂O.



Figure 22 Photographie de la boîte à gants à atmosphère d'azote

Par conséquent, dans toutes les études présentées dans ce manuscrit, les composants sont testés dans une boîte à gants à atmosphère d'azote contrôlée (Figure 22), dans certains cas, dans l'enceinte cryostatique sous vide, ou enfin, dans un boîtier hermétique transparent équipé d'un joint torique et de prises de contacts. Dans les deux derniers cas, le chargement du composant se fait au préalable dans la boîte à gants.

2.2. Analyses physico-chimiques des matériaux

2.2.1. Spectroscopies optiques

2.2.1.1. Spectroscopie d'absorption optique

Le spectre d'absorption optique est mesuré à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceau UV-visible (*SAFAS Monaco 190DES*). Le matériau à caractériser est déposé sur une lame de verre préalablement nettoyée. Cette lame est ensuite placée sur un des faisceaux. Une lame de verre nue identique est placée en référence sur le second faisceau.

2.2.1.2. Spectroscopie d'émission ou de photoluminescence (PL)

On appelle photoluminescence (PL), l'émission de lumière par un matériau en couche mince ou en solution suite à une excitation lumineuse. L'excitation lumineuse est, ici, d'énergie supérieure au spectre recueilli. L'excitation choisie est proche du maximum d'absorption du matériau.

2.2.1.3. Spectroscopie d'électroluminescence (EL)

Cette technique ne concerne pas le matériau isolé mais la caractérisation des diodes complètes. Cependant, cette caractérisation est à comparer aux spectres d'absorption et d'émission. C'est pourquoi nous présentons cette technique dans ce paragraphe.

Il s'agit, ici, d'analyser la lumière émise par la PLED suite à une sollicitation électrique. Les spectres d'électroluminescence (EL) sont mesurés à l'aide d'un spectromètre miniature de marque *Ocean Optics (PC2000 ou HR2000)* avec une résolution spectrale de 0,4 nm. La lumière émise est captée par une fibre optique, conduite sur un élément dispersif puis analysée instantanément par un capteur CCD. Les atouts d'un tel dispositif sont le faible encombrement (de la taille d'une carte au format PCI ou d'un boîtier à connectique USB), le coût, la sensibilité et la rapidité de mesure (quelques millisecondes). Ainsi, il est possible d'analyser la

lumière émise par une PLED même de faible durée de vie. Afin de supprimer tout artefact extérieur et améliorer le rapport signal/bruit, il est indispensable de réaliser un spectre de référence (pixel éteint) à retrancher du spectre de la PLED allumée. Chaque spectre mesuré est ici la moyenne de trois spectres mesurés avec un temps d'intégration d'une seconde. La mesure dure alors trois secondes. La gamme de mesure se situe entre 350 nm et 1000 nm, ce qui couvre largement le spectre de la lumière visible.

On obtient un **spectre proche de celui de photoluminescence**. Dans ce cas, les mêmes phénomènes quantiques sont à l'origine de l'émission lumineuse, que l'excitation soit lumineuse ou électrique. Il apparaît parfois un petit décalage entre PL et EL. Ce décalage est dû à la présence d'un champ électrique intense dans le cas du spectre d'EL. Ce champ déforme alors les orbitales moléculaires du matériau, ce qui induit une distorsion du diagramme de bande. C'est l'**effet Starck**.

2.2.1.4. Les spectres des polymères étudiés

Pour un même matériau, on trace sur le même graphe le spectre d'absorption, le spectre de photoluminescence (PL) et le spectre d'électroluminescence (EL). Ainsi, on peut facilement voir s'il y a recouvrement entre absorption et émission. Il est préférable que la zone de recouvrement soit faible pour avoir de bons rendements en électroluminescence afin de ne pas réabsorber des photons émis.

Les trois polymères choisis présentent respectivement des spectres d'absorption, de photoluminescence et d'électroluminescence comparables (Figures ci-contre). Les maxima des spectres d'électroluminescence et de photoluminescence coïncident avec le pied de la courbe d'absorption. La **largeur de la bande interdite du matériau E_g** sera donnée par cette position. Dans tous les cas, $E_g = 2,10 \pm 0,05$ eV. Il y a un **faible recouvrement des spectres d'émission et d'absorption**. Ainsi, le polymère ne réabsorbe que peu des photons émis.

Les spectres d'électroluminescence et de photoluminescence présentent une structure fine particulière. La **nature vibronique des pics** observés sur ces spectres est discutée en détail au paragraphe 3.8.3.1.

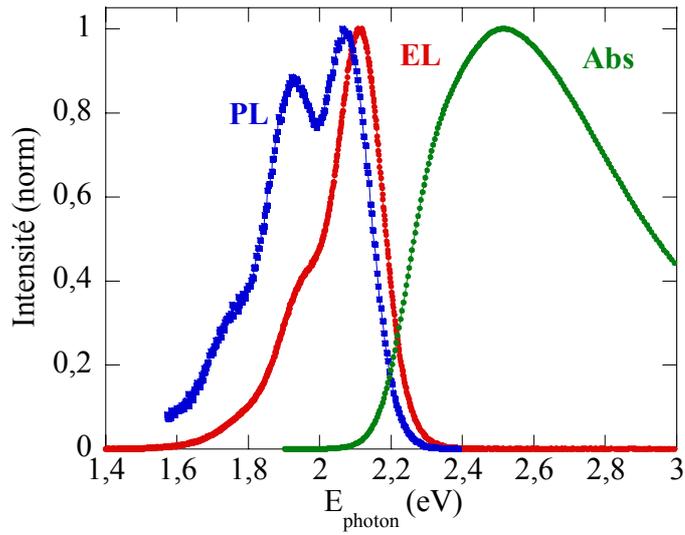


Figure 23 Spectres EL, PL et Abs normalisés du MEH-PPV

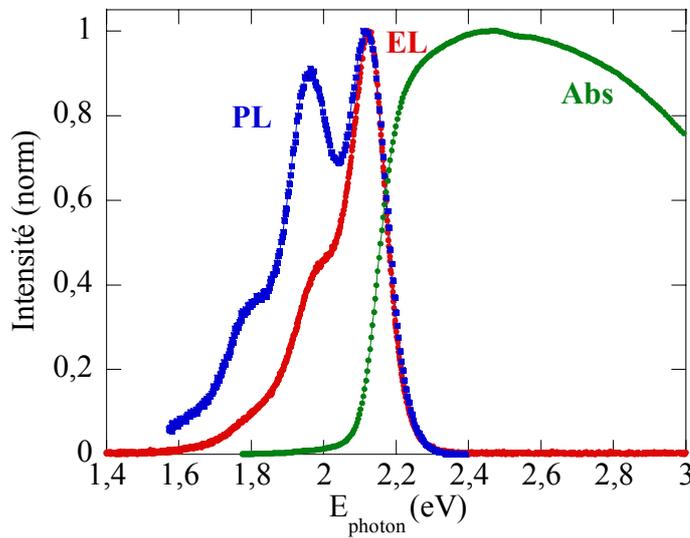


Figure 24 Spectres EL, PL et Abs normalisés du MDMO-PPV

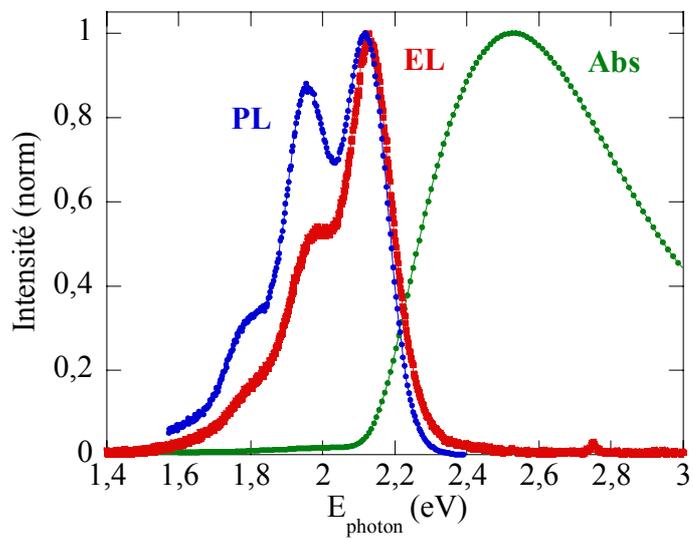


Figure 25 Spectres EL, PL et Abs normalisés du BDMO-PPV

2.2.2. Voltampérométrie cyclique: une méthode de mesure des niveaux HOMO et LUMO

2.2.2.1. Principe et descriptif expérimental

De par la nature des porteurs de charges dans les matériaux organiques, il est possible de déterminer les positions des niveaux LUMO et HOMO à partir des potentiels électrochimiques obtenus respectivement par injection d'électrons (réduction du polymère) et par injection de trous (oxydation du polymère). Ces potentiels sont accessibles par une technique de mesure électrochimique: la voltampérométrie cyclique à balayage linéaire.

Le polymère est déposé sur une électrode de travail (WE). Cette électrode est plongée dans un électrolyte avec une contre-électrode de platine (CE) et une électrode de référence en argent (cf. Figure 26). L'électrode de travail est alors soumise à un potentiel (par rapport à l'électrode de référence) variant linéairement avec le temps avec une vitesse de l'ordre de quelques $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ à quelques $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. La mesure consiste à relever le courant résultant entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Les mesures sont effectuées sur un appareillage de modèle *BAS 100 Electrochemical Analyser*. Toutes les expériences sont conduites dans une cellule électrochimique à trois électrodes étanche sous atmosphère inerte. Les solutions sont préalablement dégazées à l'azote afin d'éliminer l'oxygène qui est électroactif et qui perturberait les mesures. Les solvants utilisés sont aussi préalablement distillés afin d'éliminer toute trace d'eau (également néfaste en électrochimie). Ces conditions d'expérience sont particulièrement adaptées à l'étude des polymères dérivés du PPV.

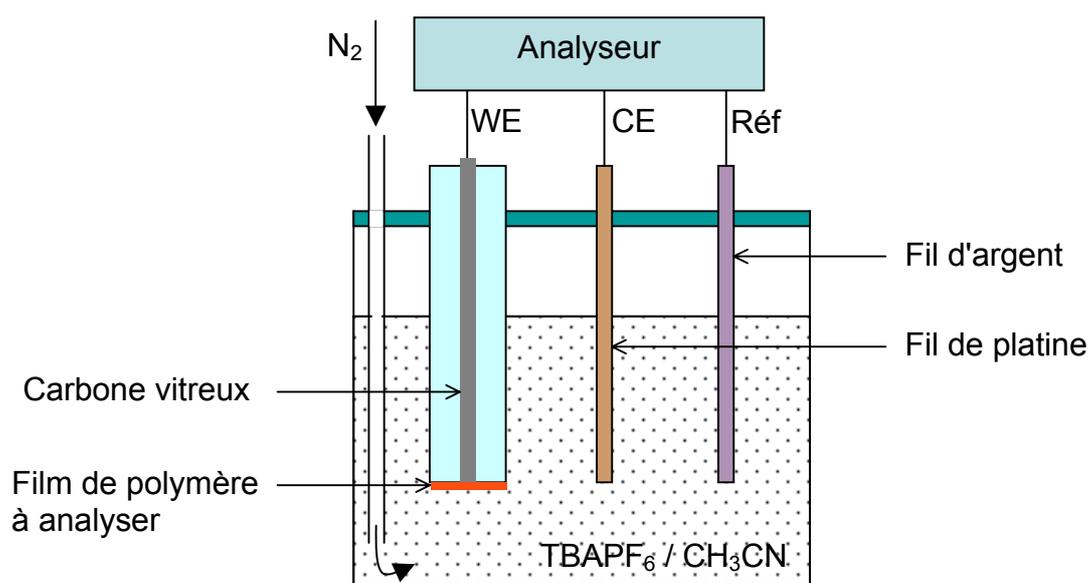


Figure 26 Montage expérimental de voltampérométrie cyclique

Nous avons utilisé une électrode de travail (WE) soit en carbone vitreux, soit en platine. L'électrolyte support utilisé est le tétrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) à 0,1 mol.L⁻¹ dans l'acétonitrile (CH₃CN). Par ailleurs, il est nécessaire de s'assurer que le polymère à analyser est insoluble dans l'acétonitrile. Le polymère est déposé sur l'électrode de travail à partir d'une solution dans le xylène à laquelle ont été ajoutés quelques grains d'électrolyte support pour favoriser le transfert électronique au travers du film.

2.2.2.2. Analyse des voltammogrammes: obtention des niveaux HOMO et LUMO

L'électrode d'argent étant une pseudo-référence, elle a été calibrée par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS) avec une solution de ferrocène (couple Fc⁺/Fc). Le potentiel standard obtenu est $E^{\circ}_{(Fc^+/Fc)} = 0,3888$ V/ECS dans le cas du platine et 0,3995 V/ECS dans le cas du carbone vitreux (valeurs comparables à celles de la littérature ⁷²). On en déduit le potentiel de l'électrode d'argent $E^{\circ}_{(Ag^+/Ag)}$ par rapport à l'ECS. On trouve $E^{\circ}_{(Ag^+/Ag)} = -0,07$ V/ECS avec l'électrode en carbone vitreux et -0,04 V/ECS avec l'électrode de platine.

Les énergies des niveaux HOMO et LUMO (en eV) correspondant aux potentiels électrochimiques (en V/ECS) peuvent être calculées en considérant le niveau d'énergie de l'ECS à -4,4 eV ⁷². Il convient donc d'utiliser le calcul suivant :

$$\begin{aligned} E_{LUMO} &= -(\phi_n + 4,4 + E^{\circ}_{(Ag^+/Ag)/ECS}) \\ E_{HOMO} &= -(\phi_p + 4,4 + E^{\circ}_{(Ag^+/Ag)/ECS}) \end{aligned} \quad (12)$$

avec Φ_n et Φ_p les potentiels d'apparition des réactions d'oxydation et de réduction sur les voltammogrammes.

La lecture des potentiels se faisant graphiquement, l'évaluation des niveaux se fait donc avec une certaine incertitude quantifiée par les positions majorées et minorées des potentiels d'apparition des réactions électrochimiques. On obtient alors une barre d'erreur dépendant de la qualité du voltammogramme. Par exemple, la Figure 27 représente les voltammogrammes d'oxydation du MDMO-PPV déposé sur du carbone vitreux (C) et du platine (Pt). Dans le cas du carbone vitreux la réaction d'oxydation apparaît de manière plus prononcée ce qui donne une barre d'erreur plus étroite.

Toutes les réactions électrochimiques mises en évidence sont des réactions irréversibles (c'est le cas dans l'exemple montré à la Figure 27). Par la réalisation de cycles successifs sur un

même film de polymère, une dégradation apparaît clairement car les espèces ayant réagi ne peuvent plus se manifester. Par conséquent, sur les films de polymères, il est important d'analyser le premier cycle effectué.

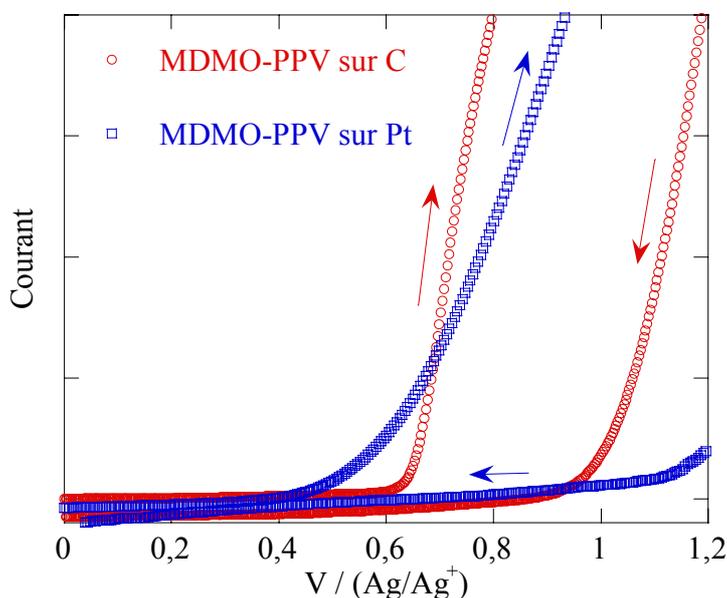


Figure 27 Voltammogrammes d'oxydation du MDMO-PPV

2.2.2.3. Résultats

Les mesures effectuées sur film n'ont pas permis de distinguer la réaction de réduction des polymères. Celle-ci se trouve noyée dans des réactions électrochimiques parasites. De nombreux auteurs ont rencontré le même problème avec les dérivés du PPV. Dans ce cas l'évaluation de la position du niveau LUMO se fait par déduction grâce à la valeur de la largeur de la bande interdite (déterminée par méthodes optiques) et à l'évaluation électrochimique du niveau HOMO. C'est ce qui est fait dans le Tableau 3.

La difficulté à réduire ces molécules est en accord avec les observations faites par la suite à propos de l'étude du transport électronique. En effet, les électrons ont une mobilité très inférieure à celle des trous (*cf.* paragraphe 3.2.2).

Les trois polymères les plus utilisés dans la suite de ces travaux ont été analysés, à savoir MEH-PPV, MDMO-PPV et BDMO-PPV. Les résultats sont reportés dans le Tableau 2.

	MEH-PPV	MDMO-PPV	BDMO-PPV
HOMO (sur C _{vitreux})	-4.99 ± 0.05	-4.94 ± 0.04	-5.07 ± 0.06
HOMO (sur Pt)	-5.10 ± 0.17	-4.86 ± 0.10	-5.02 ± 0.09

Tableau 2 Positions des niveaux HOMO déterminées par voltampérométrie cyclique (en eV)

Il apparaît clairement que les expériences réalisées avec une électrode de travail en platine sont moins précises que celles réalisées sur carbone vitreux (comme sur l'exemple de la Figure 27). Dans la suite nous utiliserons donc les valeurs obtenues sur carbone vitreux.

2.2.2.4. Bilan

Le Tableau 3 résume les positions des niveaux HOMO et LUMO pour les trois polymères utilisés et les valeurs de la largeur de leur bande interdite (gap) déduite par spectroscopie optique.

(eV)	MEH-PPV	MDMO-PPV	BDMO-PPV
LUMO	-2.88 ± 0.06	-2.82 ± 0.05	-2.94 ± 0.07
GAP (optique)	2.11 ± 0.01	2.12 ± 0.01	2.13 ± 0.01
HOMO	-4.99 ± 0.05	-4.94 ± 0.04	-5.07 ± 0.06

Tableau 3 Récapitulatif des positions des niveaux énergétiques et valeurs de la largeur de la bande interdite estimées pour les polymères MEH-PPV, MDMO-PPV et BDMO-PPV. Le niveau LUMO est obtenu par soustraction entre la HOMO et le GAP

Pour le MEH-PPV, les valeurs sont du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature^{32, 33, 73, 74}.

2.2.3. Analyses chimiques par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Dans le domaine de l'électronique, la pureté des matériaux utilisés est un critère indispensable à la réalisation de composants efficaces et à l'interprétation des mécanismes électroniques mis en jeu. Cette partie décrit l'analyse des polymères par résonance magnétique nucléaire (RMN) afin de s'assurer de la nature et de la pureté des matériaux utilisés. Ces expériences ont été réalisées par **Olivier Dautel** au **Laboratoire Hétérochimie Moléculaire et Macromoléculaire (UMR CNRS 5076)** de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM).

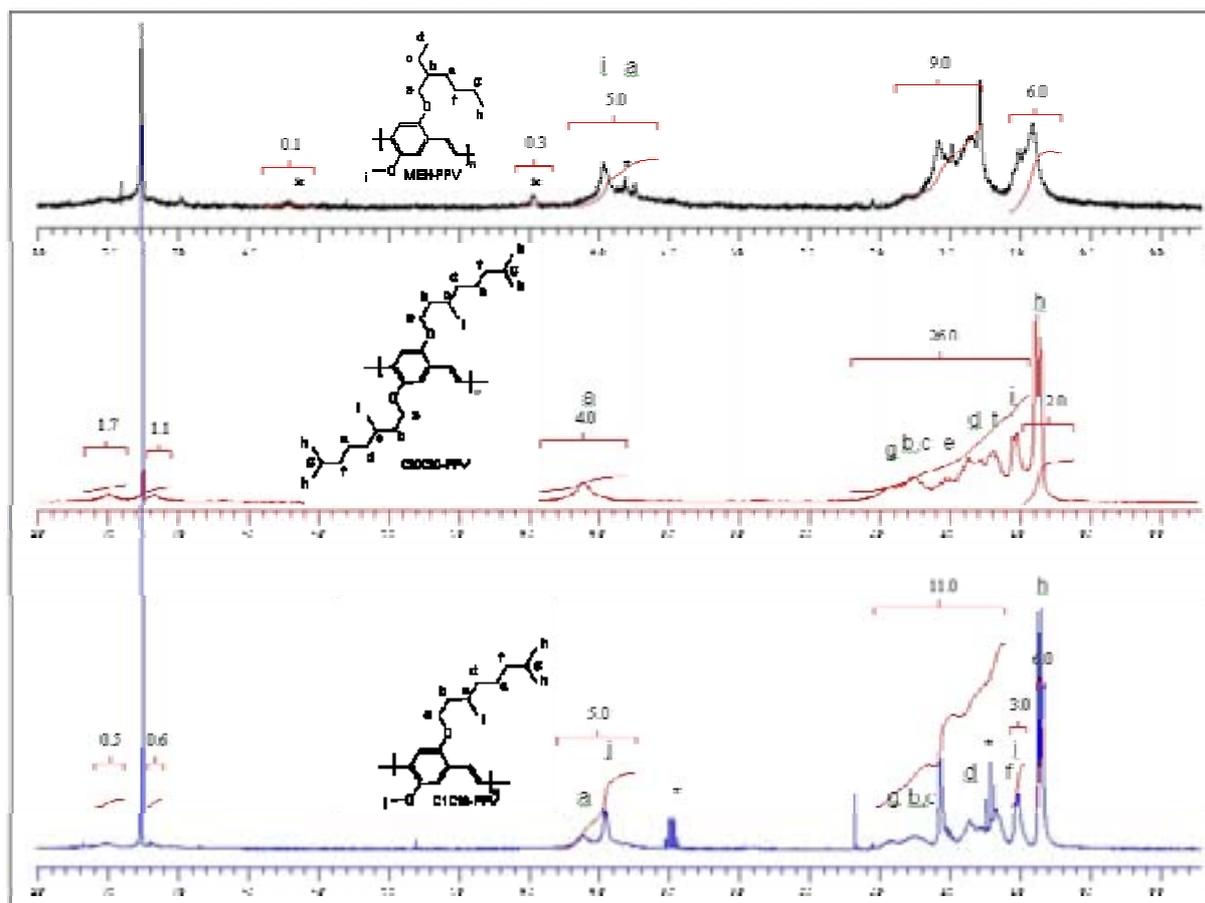


Figure 28 Spectres RMN (H^+) du MEH-PPV, du BDMO-PPV et du MDMO-PPV

Légende :

- * = Et₂O impureté située dans le CDCl₃
- ✕ = impureté située dans l'échantillon
- m = multiplet, db = doublet
- δ = déplacement chimique en ppm

MEH-PPV : 1H NMR (CDCl₃): δ 3,96 (m, 5H, OCH_{3(i)} et OCH_{2(a)}), 1.25-1.80 (m, 9H, CH_(b) et CH_{2(cef)}), 0.81 (m, 6H, CH_{3(d)} et CH_{3(h)}).

BDMO-PPV : 1H NMR (CDCl₃): δ 7,5 (m, 2H théorie, 1,7H pratique), 7,2 (m, 2H théorie, 1,1H pratique), 4,1 (m, 4H, OCH_{2(a)}), 1.1-1.9 (m, 26H, CH_(c,g) et CH_{2(bdef)} et CH_{3(i)}), 0.8 (db, 12H, CH_{3(h)})

MDMO-PPV : 1H NMR (CDCl₃): δ 7,5 (m, 2H théorie, 0,5H pratique), 7,2 (m, 2H théorie, 0,6H pratique), 4,1 (m, 2H, OCH_{2(a)}), 3,9 (m, 3H, OCH_{3(j)}), 1.1-1.9 (m, 10H, CH_(c,g) et CH_{2(bdef)}), 1.0 (db, 3H, CH_{3(i)}), 0.8 (db, 6H, CH_{3(h)})

Les différents spectres (Figure 28) ont été enregistrés sur un appareil de RMN *Bruker Avance* 250 MHz dans le CDCl₃. Le MEH-PPV forme un gel dans le chloroforme qui rend difficile la mesure puisque dans ce cas, même en faisant tourner le tube RMN, l'échantillon n'est pas homogène. Le spectre présenté a été obtenu en diluant la solution au maximum pour réduire la formation du gel. On remarque que, pour chacun des échantillons, les protons aromatiques sont très mal résolus. D'autre part, **il existe deux impuretés dans le cas du MEH-PPV**, à 4,4

et 6,2 ppm. Les spectres de MDMO-PPV et BDMO-PPV sont bien mieux résolus puisqu'ils sont solubles sans former de gel. **Ils ne présentent aucune impureté** mesurable par RMN.

2.2.4. Comportement en température par analyses thermiques (ATG/ATD)

Par la suite, de nombreuses mesures sont faites en fonction de la température dans la gamme 80 K – 370 K. Dans ce cas, il est indispensable de connaître les modifications physico-chimiques du matériau engendrées par ces changements de températures (changements de phase, dégradation,...). Les mesures présentées ici ont également été conduites par **Olivier Dautel** à l'ENSCM.

2.2.4.1. Analyse thermo-gravimétrique (ATG)

Principe:

Cette méthode consiste à suivre la perte de masse du produit lorsque celui-ci est soumis à une température croissante. Ces expériences peuvent être réalisées sous air ou sous atmosphère inerte. MEH-PPV et BDMO-PPV ont été étudiés sous air et sous azote de 50°C à 800°C avec une vitesse de montée en température de 10°C.min⁻¹. MDMO-PPV a été étudié sous azote uniquement.

Résultats:

Les résultats se présentent sous la forme de graphiques avec en abscisse la température et en ordonnée la masse. La dérivée de la masse est aussi indiquée afin de mettre en évidence les points d'inflexions de la courbe de masse (Figure 29).

Le Tableau 4 résume les résultats obtenus. En dessous de 200°C, aucune dégradation moléculaire n'est observée pour les trois polymères utilisés. BDMO-PPV et MDMO-PPV commencent à se dégrader à partir de 344-363°C. Ils sont donc plus robustes que le MEH-PPV qui se dégrade à environ 210°C. C'est une information importante pour les mesures électriques qui seront réalisées en fonction de la température. En effet, à priori, **ces matériaux restent inchangés chimiquement à condition de ne pas chauffer au-delà de 200°C**.

L'effet de l'air sur les mesures est d'abaisser la température de dégradation. Les pertes de masse enregistrées sont attribuées aux **groupements alkoxy latéraux** des chaînes de polymères. Ces analyses permettent donc de vérifier la nature de ces chaînes, en terme de nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène pour les trois polymères.

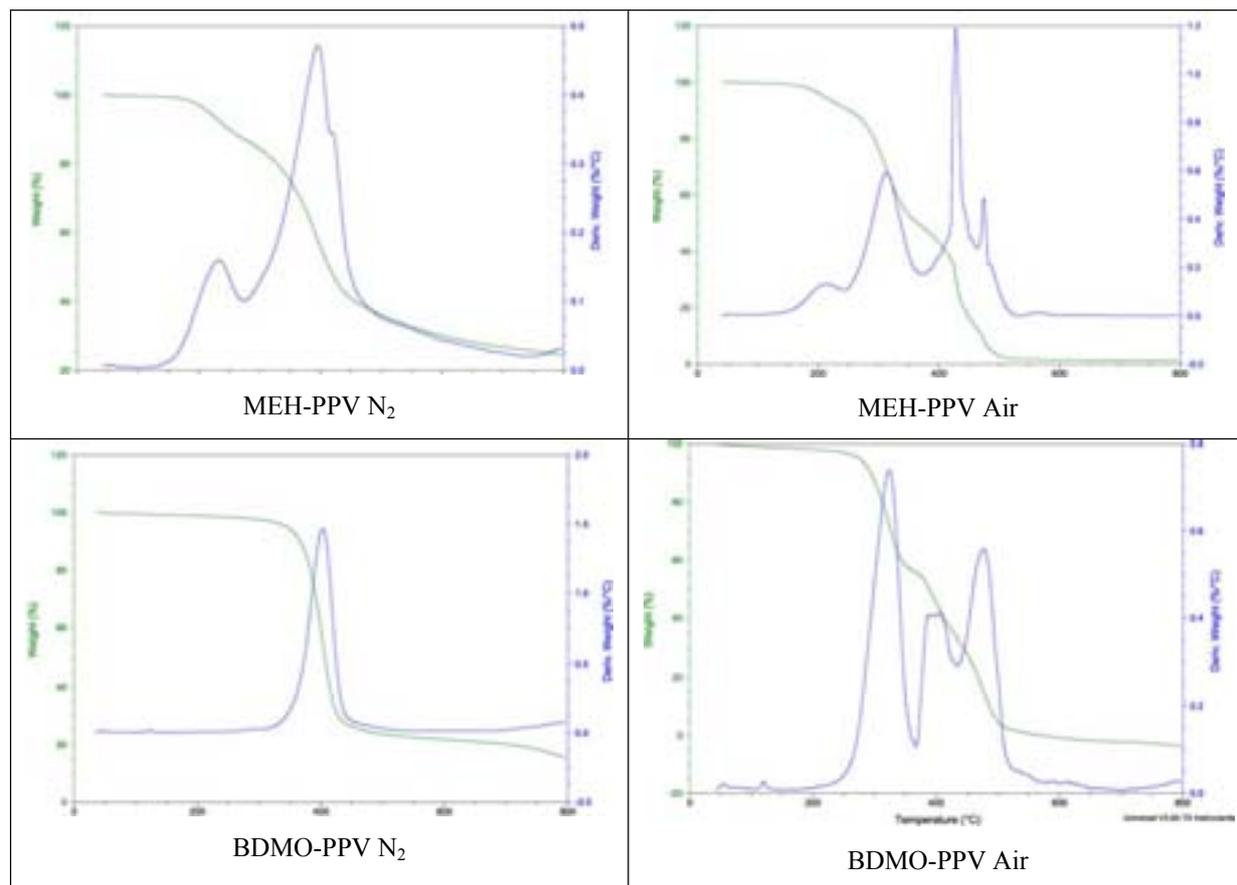


Figure 29 Graphes d'ATG du MEH-PPV et du BDMO-PPV (sous air et sous azote)

Polymère	Atmosphère	Début de la dégradation en °C Perte < 5%	Point d'inflexion (°C)	Perte de masse (%)
MEH-PPV	N ₂	216,1	233 (1 ^{er} palier) 395,5 (2 ^{ème} palier)	13,9 (OCH ₃) 53,8 (OEthylHexyl)
	Air	209,7	209,8 (1 ^{er} palier) 313,7 (2 ^{ème} palier)	14,2 (OCH ₃) 53,2 (OEthylHexyl)
BDMO-PPV	N ₂	344	403,5 (1 ^{er} palier)	76,5 (2*OCH ₁₀ H ₂₅)
	Air	276,8	323,8 (1 ^{er} palier) 396,5 (2 ^{ème} palier)	69,8 (2*OCH ₁₀ H ₂₅)
MDMO-PPV	N ₂	363,1	406,6 (1 ^{er} palier)	70 % = (OCH ₃ +OEthylHexyl)

Tableau 4 Récapitulatif des pertes de masse (ATG)

2.2.4.2. Analyse thermique différentielle (ATD)

Principe:

L'analyse thermique différentielle (ATD) ou calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*) est une méthode permettant de déceler l'existence de changements de phases lorsqu'un matériau est soumis à des variations de température. Le

principe consiste à placer un matériau dans une enceinte et à suivre l'absorption calorifique en fonction de la température. Les changements de phases sont alors repérés sur un graphique enthalpique sous la forme de pics synonymes de réactions endothermique ou exothermique. Les changements de phases révèlent la présence de phases cristallines ou bien de transition vitreuse (T_g). Un matériau conjugué ne doit pas présenter ce type de transitions dans le domaine de température de fonctionnement pour des applications de diodes électroluminescentes. En effet, ces transitions affectent la durée de vie des dispositifs. Nous avons alors étudié les polymères MEH-PPV et BDMO-PPV par DSC dans un domaine de température allant de -120°C à 200°C sous atmosphère inerte. Les enregistrements ont été réalisés avec une vitesse de montée en température de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Résultats:

On obtient les résultats présentés à la Figure 30. On observe l'absence de pics sur ces courbes. Par conséquent, aucune transition vitreuse n'est décelée entre -120°C et 200°C et nous supposons donc que **l'organisation structurale des chaînes de polymères est inchangée entre -120°C et 200°C .**

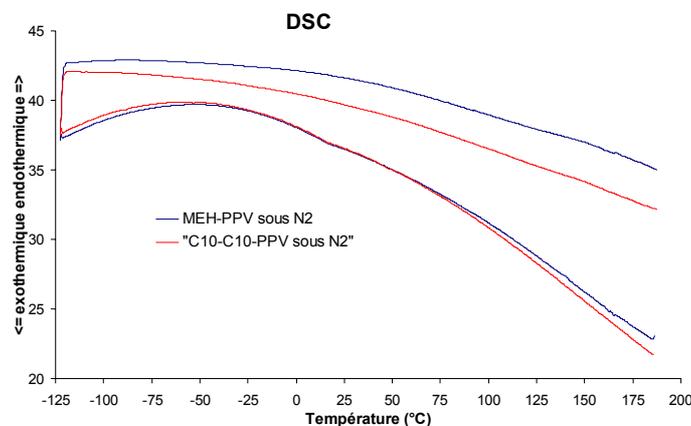


Figure 30 Courbes d'ATD du MEH-PPV et du BDMO-PPV

2.2.5. Mesures profilométriques

La mesure d'épaisseur de couches minces (polymères, molécules ou ITO) est faite à l'aide d'un profilomètre tactile *Temcor Alphastep 200* au laboratoire ICMCB. Cet appareillage permet de mesurer le profil parcouru par un stylet sur une surface. L'expérience consiste alors à réaliser une marche ou une rayure dans la couche mince et à évaluer la hauteur des flancs. Il est important de régler la force d'appui du stylet sur une valeur très faible pour éviter d'engendrer

des sillons dans les couches minces déformables comme les polymères. La précision des mesures effectuées est de ± 5 nm.

2.2.6. Microscopie à force atomique (AFM)

Les mesures par microscopie à force atomique (AFM) caractérisent la topologie de surface des matériaux. Elles renseignent notamment sur la rugosité de surface, la taille et la nature des grains qui constituent la matière. L'état de surface et, plus précisément, les effets de la rugosité de l'ITO sur les performances des diodes électroluminescentes seront étudiés (cf. paragraphe 3.1.2).

2.2.6.1. Notions de rugosité

Il existe plusieurs terminologies de rugosité de surface: la **rugosité moyenne** R_a (*average roughness*) qui est la moyenne arithmétique des hauteurs du profil par rapport à la ligne de base, la **rugosité quadratique moyenne** $R_{r.m.s}$ (*root mean square roughness*) qui est la moyenne quadratique des hauteurs du profil par rapport à la ligne de base et la **rugosité pic-vallée** R_{pv} (*peak-to-valley roughness*) qui est la distance verticale entre le point le plus haut et le point le plus bas du profil. Il a été montré que la rugosité pic-vallée R_{pv} des couches d'ITO est un paramètre important dans les OLEDs car elle est déterminante au niveau des courants de fuites et des durées de vie ⁷⁵. Cependant, il est important de connaître les deux autres paramètres pour caractériser la rugosité globale du substrat. Dans cette thématique, nous avons essayé d'améliorer nos dispositifs PLEDs en jouant sur la rugosité des ITO utilisés (cf. paragraphe 3.1.2).

2.2.6.2. Image de l'ITO

La Figure 31 montre l'image AFM d'une couche d'ITO telle que nous les recevons. Les défauts de grandes dimensions sont attribués à des particules de poussières déposées sur le substrat. Mises à part ces particules, la surface des ITO est clairement définie et la rugosité résiduelle est relativement faible: $R_a = 14.2 \text{ \AA}$, $R_{r.m.s} = 18.6 \text{ \AA}$ et $R_{pv} = 83.2 \text{ \AA}$. L'état de surface des substrats utilisés est donc relativement bon.

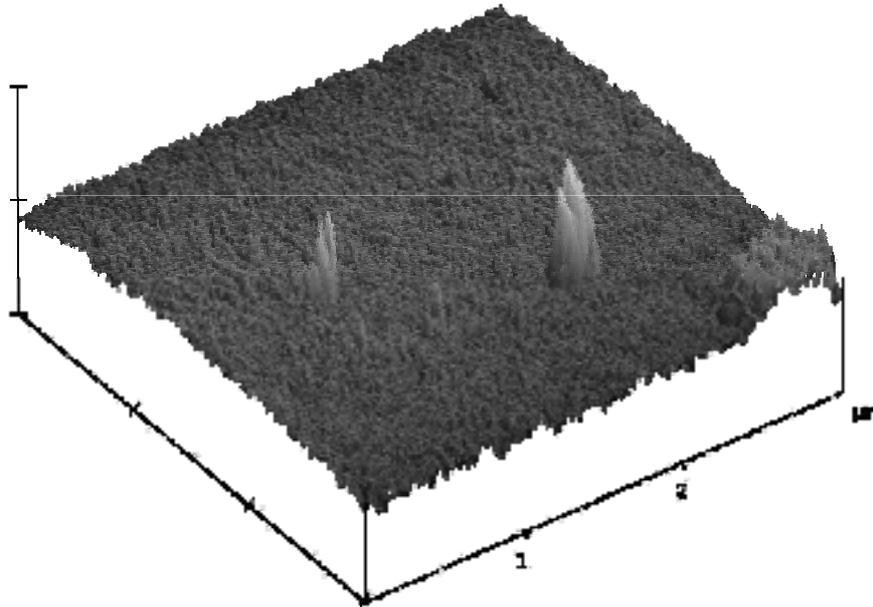


Figure 31 Image AFM d'une couche d'ITO, échelle verticale: 50 nm/div, échelle horizontale: 1 μm/div

2.2.7. Mesures "quatre pointes" de conductivité de surface

La méthode dite des "quatre pointes" permet de déterminer la conductivité de couches minces comme l'ITO. A l'aide de quatre pointes en ligne, régulièrement espacées de 1 mm, on mesure la tension entre les pointes centrales suite au passage d'un courant imposé par les pointes externes. Cette technique permet d'évaluer la résistance de surface R en utilisant la formule suivante :

$$R = \frac{V \cdot \pi}{I \cdot \ln 2} \quad (13)$$

R s'exprime en Ω/\square . Pour l'ITO, nous trouvons $R = 17.4 \Omega/\square$. Connaissant l'épaisseur de la couche e mesurée par profilométrie (115 nm), il est possible de remonter à la résistivité moyenne de l'ITO selon :

$$\rho_m = R \cdot e \quad (14)$$

Nous trouvons une résistivité moyenne de $1,9 \Omega \cdot \mu\text{m}$.

2.2.8. Spectroscopie RAMAN

Le principe de la spectroscopie Raman consiste à éclairer en une lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier (une couche mince de matériau dans notre cas) et à analyser la lumière diffusée. Le processus mis en jeu est le suivant: les photons incidents sont absorbés et leur énergie sert à créer des photons diffusés et à mettre en évidence des vibrations dans l'échantillon étudié. Cette technique permet alors de mesurer les énergies des différents modes de vibration moléculaires au sein d'un matériau.

Nous avons utilisé la microspectrométrie Raman confocale qui permet de focaliser le faisceau laser incident sur l'échantillon et ainsi d'analyser des volumes très faibles ($\approx 1 \mu\text{m}^3$). Les spectres Raman ont été réalisés au **Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (LPCM UMR CNRS 5803)** de l'Université Bordeaux 1 par **M. Bruneel** à l'aide d'un spectromètre *Labram* de la société *Dilor*.

Le BDMO-PPV et le MEH-PPV ont été étudiés en film réalisé à la tournette sur du verre. Les résultats sont présentés à la Figure 32 et à la Figure 33. Les spectres obtenus pour le BDMO-PPV et le MEH-PPV sont similaires. Ils présentent clairement plusieurs modes de vibrations. Les principales raies se situent à environ 1622, 1582, 1310, 1283, 1113, 966 et 609 cm^{-1} . L'attribution des raies est présentée au Tableau 5. Ces **modes de vibrations sont comparables à ceux du PPV** ⁷⁶, ce qui n'est pas surprenant étant donné que le squelette moléculaire est commun dans ces polymères. Ces résultats permettront de discuter l'allure des spectres d'électroluminescence des PLEDs (*cf.* paragraphe 3.8.3.1).

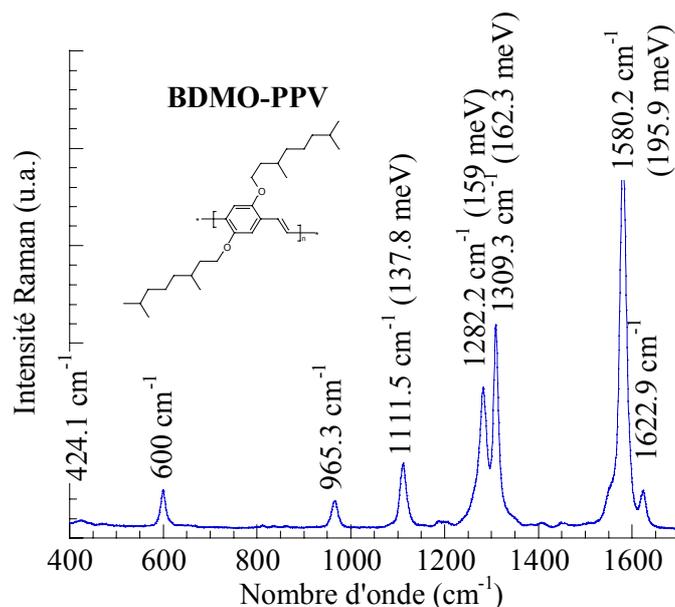


Figure 32 Spectre RAMAN du BDMO-PPV

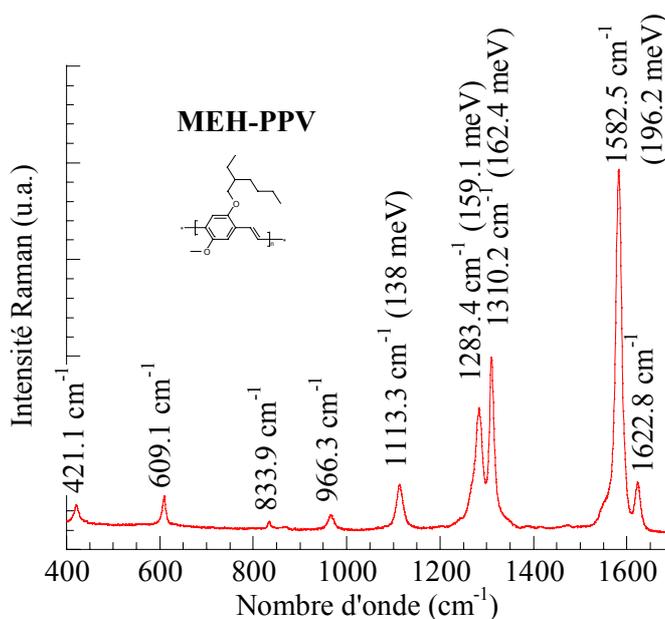


Figure 33 Spectre RAMAN du MEH-PPV

Position du pic Raman	Mode de vibration
1622 cm ⁻¹	<i>Elongation C=C du groupement vinyle</i>
1582 cm ⁻¹	<i>Elongation C-C du groupement phényle</i>
1310 cm ⁻¹ 1283 cm ⁻¹	<i>Elongation C=C couplée aux déformations C-H du groupement vinyle</i>
1113 cm ⁻¹ 966 cm ⁻¹	<i>Elongation C-C couplée aux déformations C-H du groupement phényle</i>

Tableau 5 Principaux modes de vibrations correspondant aux pics Raman

2.3. Caractérisations électro-optiques des OLEDs

2.3.1. Courbes courant-tension et luminance-tension ($I-V$ et $L-V$)

La caractérisation de diodes électroluminescentes passe par l'obtention des courbes courant-tension ($I-V$) et luminance-tension ($L-V$). Une tension électrique V est appliquée à l'aide d'un générateur *Keithley Sourcemeter 2400* et le courant électrique résultant I est alors mesuré par ce même appareil. Simultanément, la luminance est évaluée à l'aide d'une photodiode (silicium) située sous la PLED. La photodiode choisie est un composant incluant un amplificateur de telle sorte que le signal de sortie soit une tension proportionnelle à l'éclairement, mesurable avec un voltmètre *HP 3457A*. Ces deux appareils sont commandés par ordinateur grâce à une interface réalisée sous *HP-Vee*. Se pose alors le problème de quantification de l'émission lumineuse. Pour cela, il est d'abord nécessaire de préciser quelques notions de photométrie.

2.3.1.1. Photométrie

2.3.1.1.1. Sensibilité spectrale de l'œil humain

Tous les rayonnements visibles n'ont pas le même effet sur l'œil. A énergie égale, les rayonnements des extrémités du spectre visible sont moins facilement perceptibles que ceux de la partie centrale. Aussi, convient-il, pour évaluer l'effet de la lumière sur l'œil, de pondérer le flux et toutes les grandeurs énergétiques par l'efficacité lumineuse du rayonnement à chaque longueur d'onde.

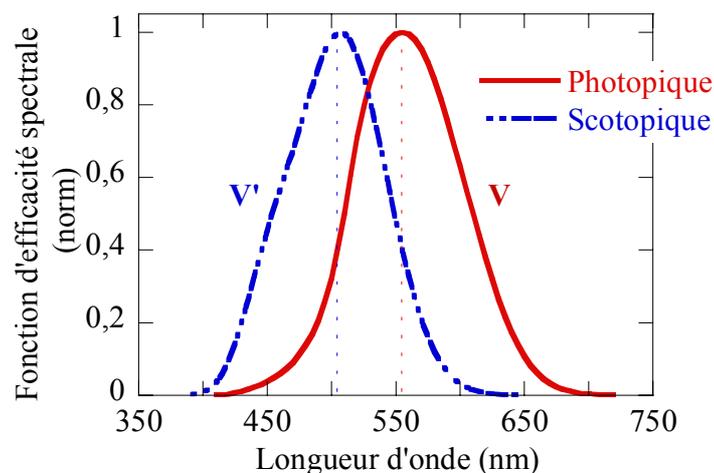


Figure 34 Fonction d'efficacité lumineuse spectrale photopique $V(\lambda)$ (1924) et scotopique $V'(\lambda)$ (1951) normalisées

La Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) a standardisé en 1924 une fonction d'efficacité lumineuse relative spectrale $V(\lambda)$ entre 360 et 830 nm (cf. Figure 34). Cette courbe est centrée sur 555 nm et correspond à une observation de niveaux de lumière usuels. On parle de **vision photopique**. En 1951, la CIE a adjoint une autre fonction d'efficacité lumineuse $V'(\lambda)$ correspondant à une observation de faibles niveaux de lumière. Cette fonction est alors centrée sur 507 nm et on parle alors de **vision scotopique**. Dans la suite, les calculs seront faits en utilisant la correction de l'œil photopique $V(\lambda)$.

2.3.1.1.2. Définition de la luminance

A chaque grandeur énergétique correspond une grandeur lumineuse tenant compte de l'efficacité du rayonnement sur l'œil. Sa valeur est obtenue par intégration sur le spectre visible de la distribution spectrale de la grandeur énergétique, pondérée par la fonction d'efficacité lumineuse spectrale de l'œil.

Dans le cadre de l'étude de diodes électroluminescentes, il s'agit de quantifier la lumière perçue par le détecteur dans un angle solide particulier. On parle alors de **luminance** L s'exprimant en **candéla par mètre carré** (Cd.m^{-2}). Cette valeur est donc donnée par l'équation suivante :

$$L = K \int_{360}^{830} L_e(\lambda).V(\lambda).d\lambda \quad (15)$$

avec K le maximum d'efficacité lumineuse relative spectrale pour la vision photopique (683 lumens par watt), L_e la luminance énergétique spectrique en $\text{W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}.\text{nm}^{-1}$ et $V(\lambda)$ la correction de l'œil citée précédemment.

2.3.1.1.3. Méthode de calcul au laboratoire

La méthode de calcul de la luminance décrite ici a été mise au point au cours de ce travail de thèse. Lors de la mesure, le photodétecteur fournit une tension en Volt V_{out} proportionnelle à l'énergie lumineuse reçue. Cependant, le capteur possède une sensibilité spectrale particulière fournie par le fabricant. Ainsi, la Figure 35 présente la **réponse spectrale du capteur** utilisé (*Thales Optronics 10535DAL*) $R_c(\lambda)$, exprimée en volts par watt lumineux pour une amplification alimentée par +/- 5 V.

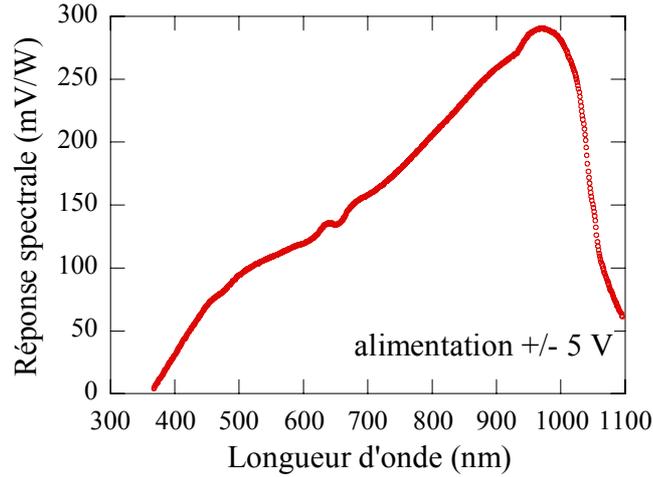


Figure 35 Réponse spectrale du capteur Thales Optronics 10535DAL

Avec une telle réponse, il est nécessaire de prendre en compte la répartition spectrale normalisée d'émission de la diode, c'est-à-dire le spectre d'électroluminescence normalisé $EL(\lambda)$. La méthode de mesure de ce spectre est détaillée au paragraphe 2.2.1.3. Dans ces conditions l'équation devient :

$$L = \frac{K.V_{out}}{\Omega.S} \int_{360}^{830} \frac{EL(\lambda)}{R_c(\lambda)} V(\lambda).d\lambda \quad (16)$$

avec V_{out} le signal fourni par le capteur, Ω l'angle solide sous lequel est observée la lumière et S la surface émettrice décrite par cet angle solide.

Le capteur est surmonté d'une optique particulière permettant une observation dans un angle solide réduit à un cône de révolution de demi-angle θ de 10° . L'angle solide de détection Ω est donc donné par :

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos \theta) = 0.0955 \quad (17)$$

La diode électroluminescente est placée sur le dispositif de mesure. La zone émettrice se trouve à 3 mm du point focal de la lentille du capteur. Ainsi la surface émettrice captée S est un disque de $4,25 \text{ mm}^2$.

Par conséquent, il est possible d'obtenir la luminance L exprimée en Cd.m^{-2} en multipliant simplement le signal V_{out} par un coefficient Ψ fonction uniquement du spectre d'électroluminescence $EL(\lambda)$ du rayonnement observé selon :

$$\Psi = \frac{K}{\Omega.S} \int_{360}^{830} \frac{EL(\lambda)}{R_c(\lambda)} V(\lambda).d\lambda \quad (18)$$

Matériau	Ψ (Cd.m ⁻² .V ⁻¹)
BDMO-PPV	604 396
MEH-PPV	547 311
MDMO-PPV	483 707
Alq ₃	1 037 149

Tableau 6 Valeurs de Ψ pour différents matériaux utilisés (Cd.m⁻².V⁻¹)

Par exemple, le Tableau 6 présente les valeurs de Ψ calculées pour plusieurs matériaux électroluminescents utilisés au cours de cette étude. Le matériau Alq₃ (décrit au paragraphe 4.4.1) émet une lumière de couleur verte alors que les dérivés du PPV émettent une lumière rouge orangée. L'œil humain étant plus sensible au vert qu'au rouge (réponse photopique), le coefficient Ψ est plus important pour Alq₃ que pour les PPVs.

2.3.1.2. Les rendements

Une fois la lumière émise par la diode électroluminescente quantifiée, il est possible d'évaluer les rendements énergétique et quantique des dispositifs.

2.3.1.2.1. Rendement énergétique η_e

Le rendement énergétique est le rapport de la puissance lumineuse émise par la puissance électrique dépensée. Usuellement dans le domaine de la visualisation, il s'exprime en **lumens par watt** (lm.W⁻¹), on parle alors d'**efficacité lumineuse** par la relation :

$$\eta_e = \frac{L \cdot \pi \cdot S}{U \cdot I} \quad (19)$$

avec L la luminance en Cd.m⁻², S la surface de la diode en m², U la tension appliquée en V et I le courant traversant la structure en A.

2.3.1.2.2. Rendements quantiques externe et interne η_q

Le rendement quantique traduit l'efficacité de la recombinaison des électrons et des trous pour générer des photons. On parle de rendement quantique externe si on réalise le rapport du nombre de photons utiles émis vers l'extérieur du dispositif par le nombre de charges injectées. En effet, il n'est pas exclu qu'une partie des photons générés ne sortent pas du dispositif et soient par exemple perdus par réabsorption ou évacués par réflexion parasite le long des couches minces et du substrat formant des guides d'ondes. Dans ce cas, on parle alors

de rendement quantique interne. Dans la littérature, les rendements quantiques s'expriment souvent en **Candéla par Ampère** (Cd/A) par la relation :

$$\eta_q = \frac{L.S}{I} \quad (20)$$

Il est délicat d'estimer le rendement quantique interne car il dépend de la structure macroscopique du pixel (type de substrat, dimensions, indice de réfraction,...) et de l'absorbance des matériaux utilisés. Cependant, en considérant la structure comme un guide d'ondes d'indice optique 1,6, les rendements externes semblent représenter environ 20% des rendements internes⁷⁷.

2.3.1.3. Exemples de courbes

La Figure 36-a représente les courbes *I-V-L* à température ambiante d'une diode de structure ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Ca/Al. Sur ces courbes en échelle linéaire, il est très difficile de mettre en évidence le seuil de tension d'allumage (*turn-on voltage*). C'est pourquoi, dans la suite, les caractéristiques *I-V-L* seront souvent données en échelle semi-logarithmique (Figure 36-b) sur lesquelles la tension de seuil est apparente (environ 1,8 Volts sur l'exemple choisi).

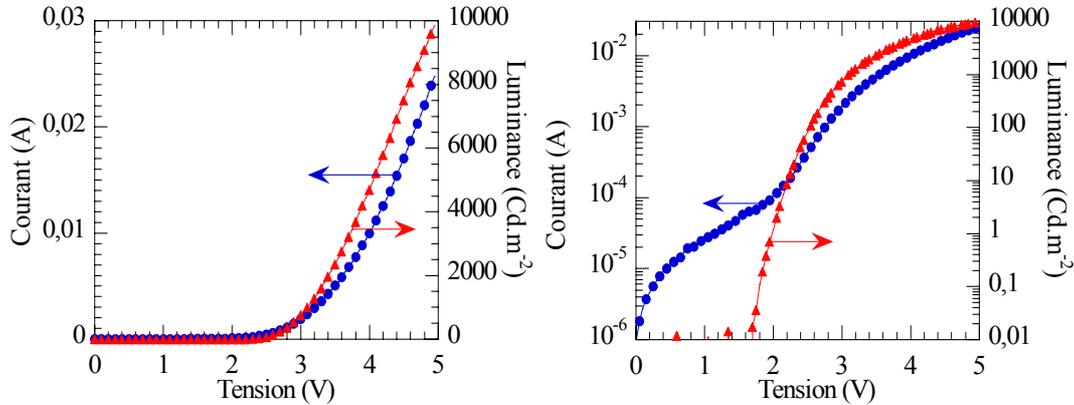


Figure 36 Courbes *I-V-L* en échelle linéaire (à gauche) ou en échelle semi-logarithmique (à droite)

Les valeurs de luminances atteintes (jusqu'à 10 000 Cd/m²) sont acceptables sachant que quelques centaines de Cd/m² suffisent pour une application de visualisation. De plus, ces luminances sont atteintes à basse tension et pour des courants modérés.

Les rendements quantiques et énergétiques obtenus (Figure 37) sont du même ordre que ceux répertoriés dans la littérature^{57, 78}. Ils présentent une valeur maximum. Dans l'exemple choisi,

le **rendement quantique maximum** est de **4,8 Cd/A**, atteint à 3,7 V (7 mA). L'**efficacité lumineuse maximum**, est quant à elle, de **4,3 lm/W**, atteinte à 3,2 V (3 mA).

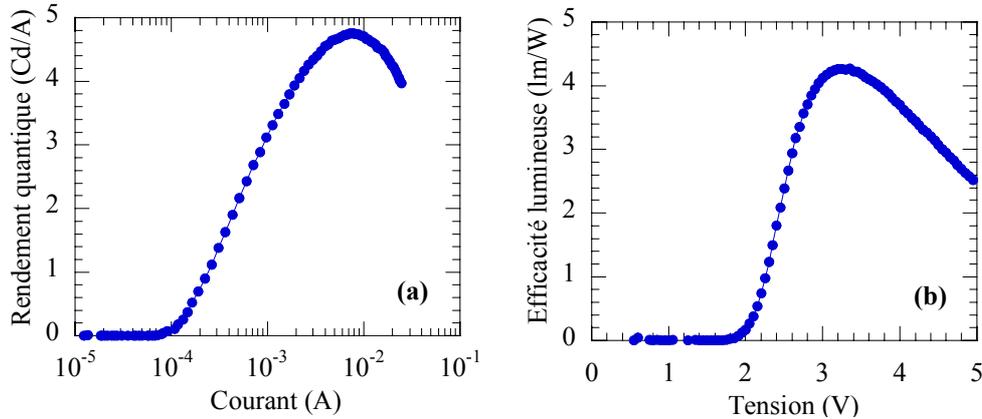


Figure 37 (a) Rendement quantique (en Cd/A) en fonction du courant, (b) efficacité lumineuse (en lm/W) en fonction de la tension appliquée

2.3.2. Reproductibilité, effet du "run"

Pour l'obtention des courbes *I-V-L*, une tension est appliquée pendant un certain temps puis une tension supérieure et ainsi de suite sans interrompre la sollicitation (mode échelon). Le temps de mesure est non négligeable. Aussi, nous avons observé que la première courbe mesurée est souvent différente de la seconde qui est elle-même différente de la suivante et ainsi de suite (*cf.* Figure 38).

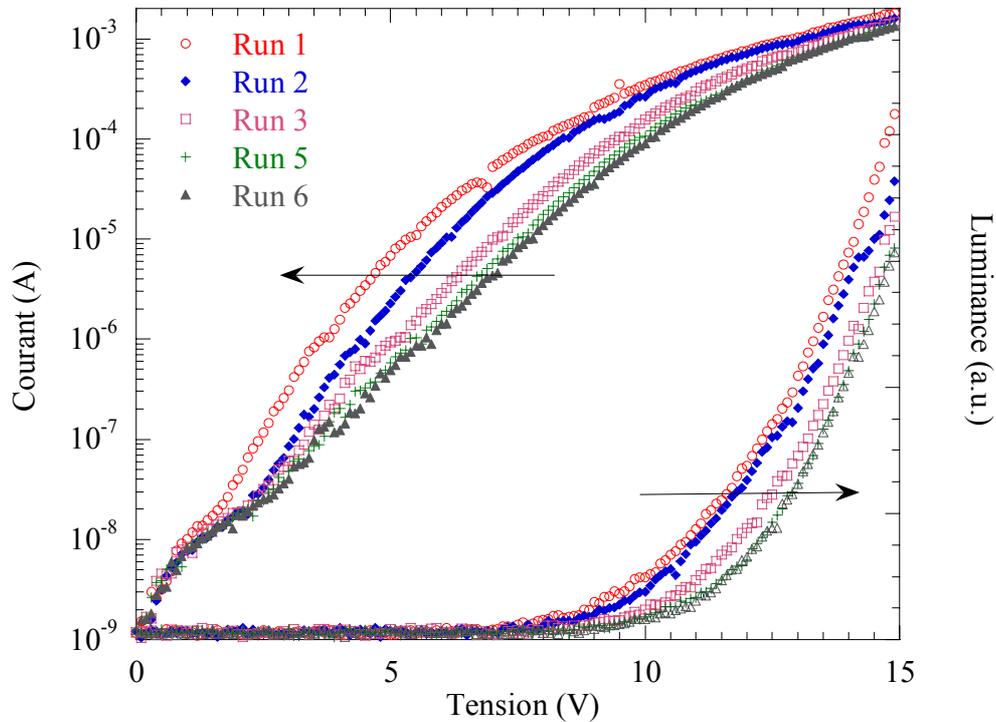


Figure 38 Effets du "run" sur les courbes *I-V-L*

Pour une succession de courbes, le seuil de montée du courant se décale vers les hautes tensions. Il y a donc un problème de dégradation de la PLED induite par la mesure. Nous appellerons cela, l'**effet du "run"**. Cependant, après un certain nombre de sollicitations (5 dans l'exemple de la Figure 38), les courbes $I-V-L$ sont inchangées. Cela signifie que les processus de dégradation engagés sont irréversibles et ne se reproduisent plus. Ces processus peuvent être de diverses natures comme par exemple l'élimination de micro courts-circuits.

Il est apparu que les effets du "run" sur les courbes $I-V-L$ sont plus prononcés pour les composants avec des caractéristiques à forte tension de fonctionnement (cas de l'exemple) car, à courant constant, les puissances dissipées sont alors bien supérieures.

2.3.3. Mesures en mode pulsé / mesures en mode échelon

L'idée ici est non plus d'appliquer un "escalier" de tension mais d'appliquer une série d'impulsions de largeur t_m en revenant à tension nulle pendant un certain laps de temps t_i (Figure 39). Ainsi, il y a dissipation, entre chaque point de mesure, de la puissance injectée sous forme d'énergie thermique.

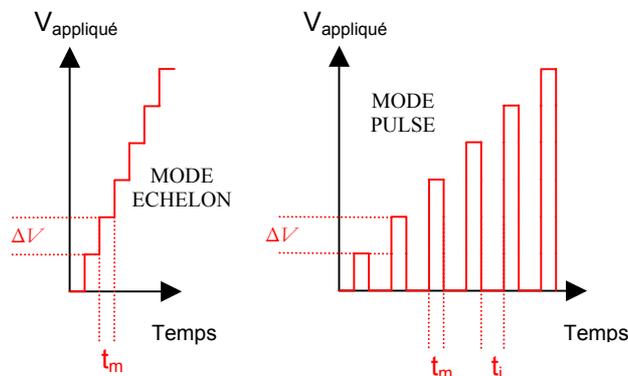


Figure 39 Description des modes de mesure de courbes $I-V-L$

Les courbes en mode pulsé décrites à la Figure 40 présentent des niveaux de courants et de luminances supérieurs de plus d'un ordre de grandeur aux courbes en mode échelon. Ceci est dû au fait que, suite à l'application d'une impulsion électrique, la luminance des OLEDs est très intense puis décroît dramatiquement et très rapidement⁷⁹. Ce phénomène est, de plus, **une dégradation réversible** du composant⁸⁰.

On observe, également, que l'intervalle de temps passé à tension nulle t_i a une influence moins importante mais significative sur les caractéristiques $I-V-L$ dans le sens d'une amélioration des performances pour de grands intervalles de temps. En effet, nous avons observé une

meilleure reproductibilité des mesures pour t_i grand. Ceci est compatible avec l'idée de dissipation de l'énergie thermique entre chaque point de mesure. Le problème posé par de trop fortes valeurs de t_i est la durée globale d'acquisition des courbes $I-V-L$ qui peut devenir extrêmement longue si on désire un nombre de points important. Par ailleurs, de telles conditions de mesures ne sont pas représentatives du comportement des composants dans leurs applications finales de type écran qui bien souvent sont pilotées à fréquence élevée.

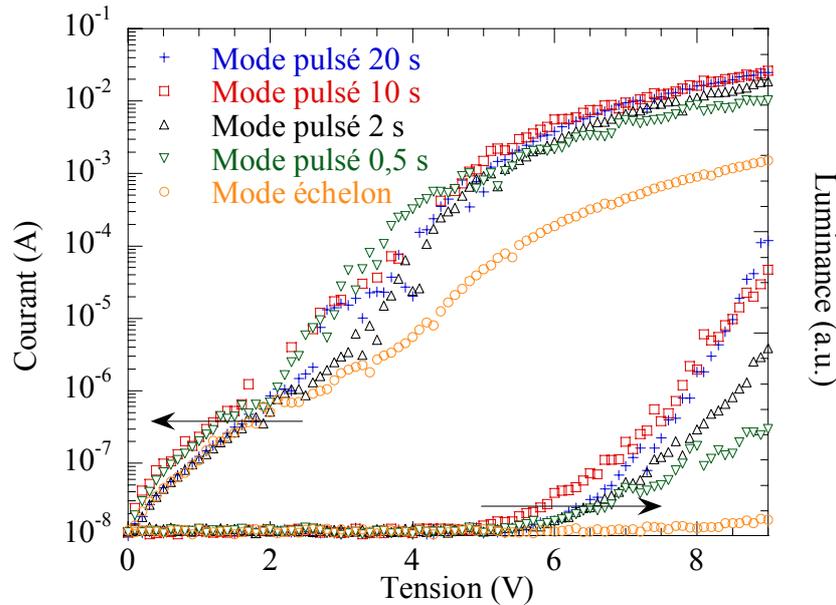


Figure 40 Comparaison des modes échelon et pulsé pour différentes valeurs de t_i et $t_m=0,25$ s

Par conséquent, dans la suite, **toutes les courbes $I-V-L$ présentées seront mesurées en utilisant un mode pulsé**, pour avoir un maximum de signal, avec un intervalle de temps t_i d'environ une demi seconde, pour garder une durée d'acquisition globale raisonnable. Dans ces conditions, l'effet du "run" discuté précédemment n'est plus observé.

2.3.4. Colorimétrie

Une fois l'analyse spectrale de l'émission lumineuse effectuée (*cf.* spectres d'électroluminescence au paragraphe 2.2.1.3), il est possible de quantifier la couleur de cette lumière. Nous utiliserons pour cela les conventions de la **Commission Internationale de l'Eclairage (CIE)**. La couleur se quantifie par deux coordonnées appelées coordonnées chromatiques (x,y) données par :

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \text{ et } y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (21)$$

$$X = \int X_{10}(\lambda).EL(\lambda).d\lambda$$

avec $Y = \int Y_{10}(\lambda).EL(\lambda).d\lambda$ (22)

$$Z = \int Z_{10}(\lambda).EL(\lambda).d\lambda$$

avec $X_{10}(\lambda)$, $Y_{10}(\lambda)$, $Z_{10}(\lambda)$ des fonctions de référence tabulées par la CIE en 1964 (Figure 41) et $EL(\lambda)$ le spectre d'électroluminescence à caractériser.

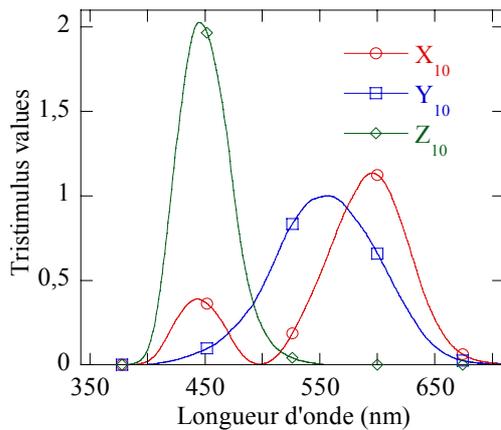


Figure 41 Fonctions chromatiques selon la CIE (1964)

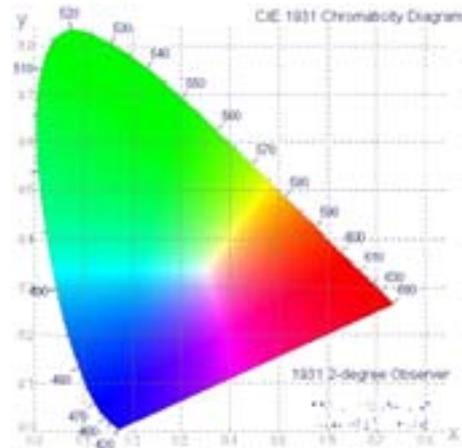


Figure 42 Diagramme chromatique selon CIE (1931)

Les coordonnées chromatiques (x,y) permettent alors de positionner l'émission lumineuse sur un diagramme chromatique comme celui représenté en Figure 42.

	x	y
MEH-PPV	0,58	0,42
MDMO-PPV	0,59	0,41
BDMO-PPV	0,60	0,40

Tableau 7 Coordonnées chromatiques CIE des électroluminescences des polymères étudiés

Par exemple, les polymères MEH-PPV, MDMO-PPV et BDMO-PPV émettent une lumière rouge selon les coordonnées calculées au Tableau 7 à partir des spectres d'électroluminescence du paragraphe 2.2.1.4. Aucune différence significative de couleur n'est observable entre ces trois polymères.

2.3.5. Spectres de photoconduction

La photoconduction est une technique qui a été développée pour étudier notamment les interfaces métal/semi-conducteur. Elle permet de **déterminer les hauteurs de barrière d'énergie** à franchir pour promouvoir un porteur de charge depuis le niveau de Fermi du métal jusque dans les bandes du semi-conducteur⁸¹. Cette technique a principalement été employée pour caractériser les semi-conducteurs inorganiques. Nous avons cherché à l'appliquer aux dispositifs à base de polymère.

2.3.5.1. Principe et théorie de la photoconductivité

La **photoconductivité** se traduit par une variation de la résistivité électrique d'un matériau ou d'un dispositif sous l'action d'un rayonnement électromagnétique. Le phénomène résulte d'une absorption photonique ou d'une excitation électronique. Il se matérialise de façon sensiblement différente suivant la nature du matériau absorbant et du dispositif²⁶.

Dans le domaine de l'électronique inorganique, les mécanismes de création de photocourant sont bien connus. Ils reposent sur l'absorption de lumière par le métal d'une jonction métal/semi-conducteur, qui se traduit pour les porteurs par un accroissement de la probabilité de franchissement de la barrière de potentiel à l'interface. En effet, on peut considérer qu'une jonction métal/semi-conducteur se présente sous la forme d'une barrière de potentiel de hauteur ϕ_0 que les électrons du métal ne peuvent franchir dans les conditions normales d'utilisation par manque d'énergie. Cependant, si l'électrode métallique est une couche relativement mince, une irradiation de cette électrode peut conduire à une génération d'électrons excités dans le métal qui, suivie d'un franchissement éventuel de la barrière d'énergie et d'un phénomène de transport dans la bande de conduction du semi-conducteur, sera la cause d'une photoconduction du dispositif²⁶.

D'après la **théorie de Fowler pour la photoémission interne**, le rendement quantique R (rapport du flux de porteurs de charges collectés par le flux de photons incidents) suit la loi suivante :

$$R = K.(h\nu - \Phi_0)^2 \quad (23)$$

avec h la constante de Planck, $h\nu$ l'énergie des photons incidents, ϕ_0 la barrière énergétique à franchir et K un facteur de proportionnalité. Ainsi, le tracé de la racine carrée du rendement quantique en fonction de l'énergie des photons incidents doit donner une droite dont

l'extrapolation jusqu'à l'axe des abscisses donne l'énergie de la barrière entre le métal et le semi-conducteur. Il faut préciser que cette loi n'est plus valable si l'énergie des photons approche de trop près la hauteur de la barrière d'énergie ($h\nu - \phi_0 < 0.075$ eV).

2.3.5.2. Montage expérimental

Le montage est décrit à la Figure 43. Une lampe Xénon de puissance 500 W est utilisée comme source de lumière blanche. Le faisceau lumineux passe au travers d'un monochromateur TRIAX 320 *Jobin-Yvon* équipé d'un réseau de 1200 lignes/mm. Il est ensuite focalisé sur la PLED dans un cryostat, au travers de la couche d'ITO, au moyen d'un miroir focaliseur.

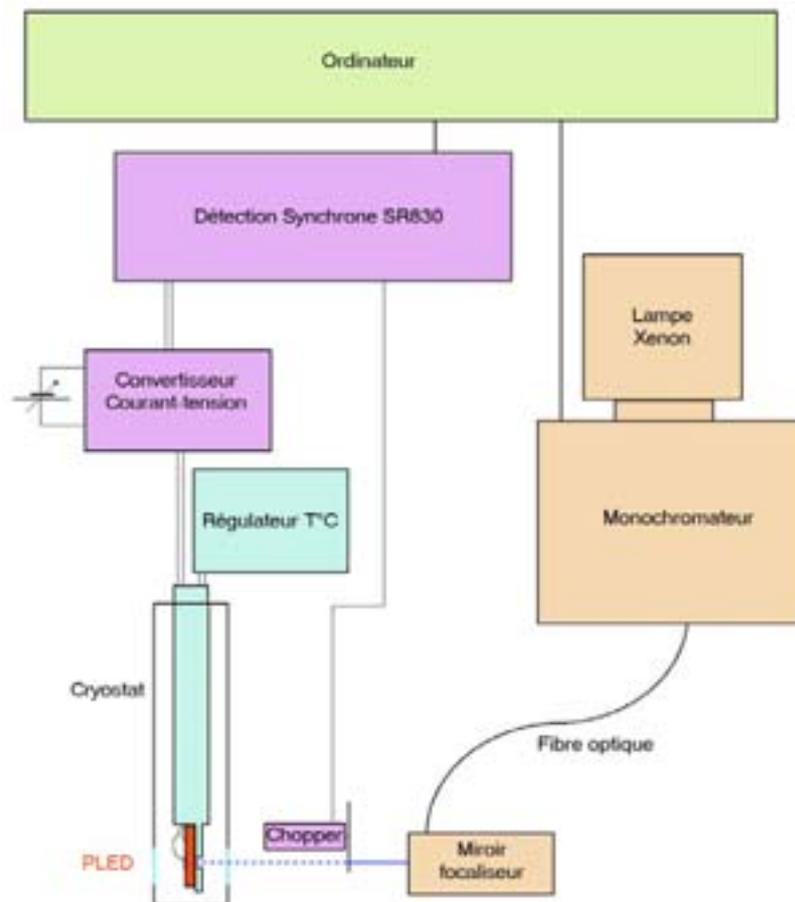


Figure 43 Montage expérimental des mesures de photoconduction

Les composants sont polarisés de manière à collecter les porteurs de charges. Il est donc important de tenir compte du courant d'obscurité généré par ce champ électrique. L'extraction du courant d'obscurité est une opération délicate car il est bien plus intense que le photocourant. Pour ce faire, un système de détection synchrone, *Stanford Research 830*, est utilisé, avec une roue percée de fentes, dit « chopper », qui module le faisceau de la lampe par

tout ou rien à une fréquence réglable. Le chopper est placé entre le miroir focaliseur et la fenêtre d'entrée du cryostat. Lors de la phase sans lumière, le courant collecté n'est que le courant d'obscurité, alors que durant la phase éclairée, le courant collecté est la somme du courant d'obscurité et du photocourant. En soustrayant les deux signaux par détection synchrone des phases obscures et éclairées, on obtient le photocourant.

2.3.5.3. Calibrage de la lampe au Xénon

Pour analyser la réponse du système en terme de photocourant induit, il faut tenir compte des fluctuations de puissance de la lampe selon la longueur d'onde sélectionnée. Le nombre de photons atteignant la surface de l'échantillon a été mesuré tout les 2 nm au moyen d'une sphère d'intégration calibrée. La courbe présentée sur la Figure 44 indique le nombre de photons atteignant l'échantillon en fonction de l'énergie lumineuse.

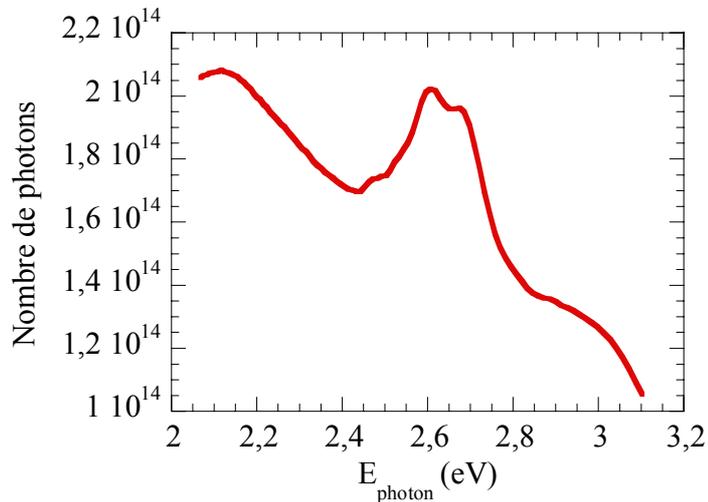


Figure 44 Nombre de photons en sortie de la fibre optique en fonction de l'énergie lumineuse

L'analyse des spectres de photoconduction est détaillée au paragraphe 3.3.

2.3.6. Mesures des durée de vie

Pour les applications des diodes électroluminescentes polymères dans le domaine de l'affichage et de l'éclairage, la durée de vie des composants réalisés est un paramètre majeur. Les pixels PLEDs doivent être adressés en courant. L'idée ici est d'appliquer un courant constant sur le dispositif et de mesurer à intervalle de temps régulier la luminance instantanée et la tension résultante. Ceci est possible grâce à l'électromètre *Keithley* fonctionnant en source de courant et grâce au dispositif de mesure de luminance décrit précédemment. Un

programme d'acquisition a été développé sous *HP Vee* pour permettre l'automatisation de la mesure.

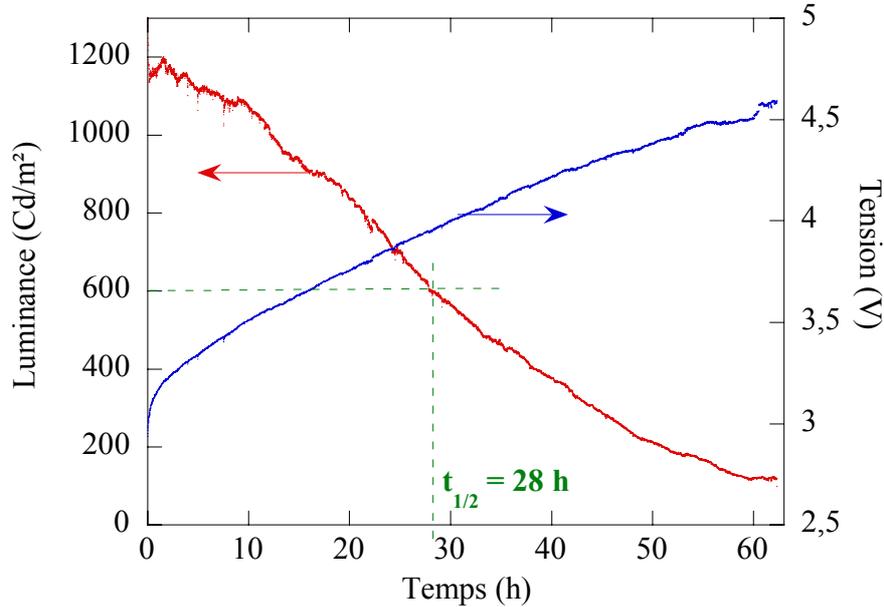


Figure 45 Exemple de courbes de durée de vie pour une PLED à base de BDMO-PPV sollicitée à 10 mA

La Figure 45 représente un exemple de courbes de durée de vie avec en abscisses le temps et en ordonnées la luminance et la tension nécessaire pour maintenir un courant constant (10 mA dans l'exemple). La luminance décroît dans le temps alors que la tension croît en parallèle pour maintenir le flux de charges électriques constant. On définit la durée de vie d'une diode électroluminescente par la durée entre l'allumage et l'instant où le composant ne délivre plus que la moitié de la luminance initiale. On parle alors de **temps de demi-vie** $t_{1/2}$. Dans l'exemple présenté, $t_{1/2} \approx 28$ heures. C'est une valeur assez faible car la luminance initiale est élevée et car la mesure est effectuée en continu. La plupart des applications de visualisation utilise un adressage en fréquence ce qui permet alors d'augmenter les durées de vie. Le problème, ici, est de pouvoir réaliser ces mesures dans des délais courts afin de ne pas monopoliser les appareils de mesures trop longtemps.

Nous avons étudié l'influence de la luminance initiale sur les durées de vie. La Figure 46 représente les courbes de durée de vie d'une structure ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/Ca/Al soumise à des sollicitations différentes.

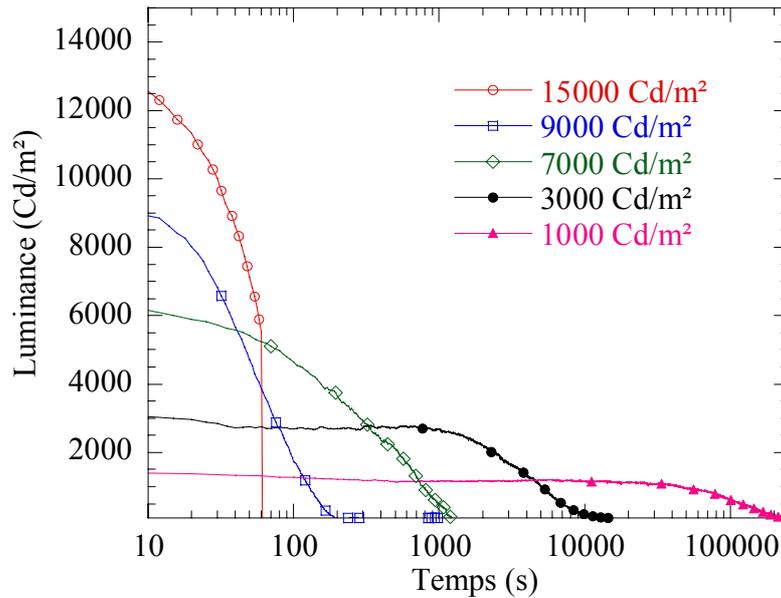


Figure 46 Effets de la luminance initiale sur les courbes de durée de vie d'une PLED du type ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/Ca/Al

L_0 (Cd/m ²)	15000	9000	7000	3000	1000
$t_{1/2}$	47 s	54 s	3 min 30 s	1 h 05 min	25 h

Tableau 8 Durée de demi-vie pour différentes luminance initiale

Pour une luminance initiale élevée, la durée de vie est très faible (47 s @ 15 000 Cd/m²). Plus la luminance initiale diminue, plus la durée de vie augmente. Ce type de mesure a été effectué de nombreuses fois sur un même lot de PLEDs afin de tracer la courbe présentée en Figure 47.

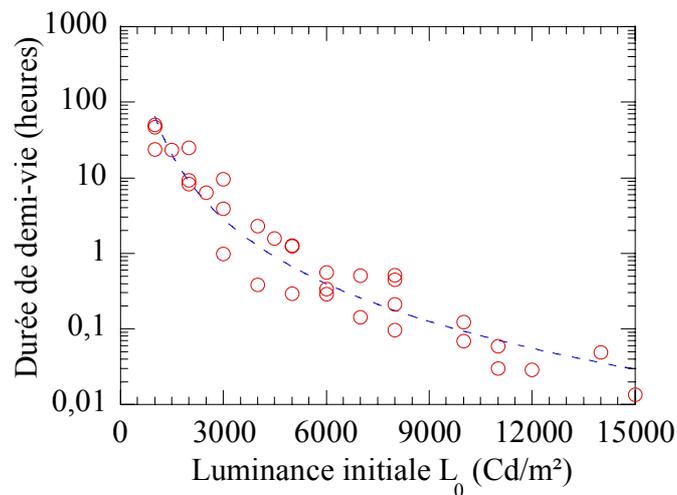


Figure 47 Durée de demi-vie d'une PLED en fonction de la luminance initiale (expériences indépendantes)

La durée de vie en fonction de la sollicitation tient alors compte de l'erreur de reproductibilité (qui est importante avec ce type de mesure). Si on suppose **l'allure hyperbolique** de cette courbe (en pointillés), on peut alors extrapoler les valeurs de durée de vie à luminances faibles. Par exemple, ici, on trouve une durée de vie de **2000 heures à 300 Cd/m²**. Sachant que la commercialisation d'une technologie d'affichage nécessite en moyenne 10000 heures de durée de vie dans les conditions de fonctionnement normales, les PLEDs réalisées au laboratoire présentent de bonnes performances comparables à la littérature ⁸².

CHAPITRE 3

ETUDES DE STRUCTURES A MONOCOUCHE ACTIVE

3. Etudes de structures à monocouche active

Dans ce chapitre, les effets de certains aspects technologiques de la fabrication et du choix des matériaux constitutifs sur les performances des diodes électroluminescentes sont explicités. Ces investigations permettent alors d'appréhender certains mécanismes physiques du transfert de charges. Ces études ont été réalisées sur les 3 polymères MEH-PPV, MDMO-PPV et BDMO-PPV. Etant donné les similitudes moléculaires entre ces polymères, les résultats graphiques présentés dans la suite sont donnés pour un seul de ces polymères. Cependant, leur comparaison est effectuée lorsque des différences significatives apparaissent.

3.1. L'anode: injection de trous

L'anode est l'électrode permettant d'injecter les trous dans le polymère électroluminescent. Le matériau utilisé communément est l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) qui est conducteur et transparent afin de permettre le passage de la lumière. Ce paragraphe présente diverses investigations au niveau de l'anode pour comprendre l'injection des trous et améliorer les performances des PLEDs (luminance, durées de vie, défaut de type "bosse de courant", ...).

3.1.1. Effets d'une couche de PEDOT-PSS

L'ajout d'une couche de polymère entre l'ITO et le polymère électroluminescent est détaillé ici. Le polymère le plus utilisé dans la littérature⁸²⁻⁸⁸ est le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly(styrène sulfonate) (PEDOT-PSS) représenté en Figure 48.

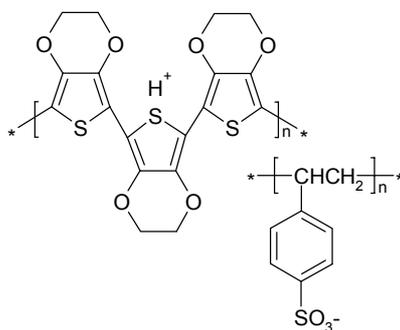


Figure 48 Schéma moléculaire du PEDOT-PSS

Dans ce matériau, le PEDOT est le polymère conjugué et le PSS est le dopant servant aussi de matrice plastifiante permettant la solubilisation du PEDOT-PSS dans l'eau. Le produit utilisé est commercialisé par *Bayer H.C. Starck* sous l'appellation *Baytron*.

3.1.1.1. *Caractéristiques électriques d'une structure ITO/PEDOT-PSS/Ca/Al*

La Figure 49 représente la caractéristique courant-tension d'une structure ITO/PEDOT-PSS/Al, i.e. une PLED sans couche de PPV. La caractéristique est linéaire ce qui témoigne de la **nature conductrice du PEDOT-PSS**. Cependant, il a été récemment démontré que le comportement peut parfois être non linéaire à cause d'échauffements locaux par effet Joule ⁸⁹.

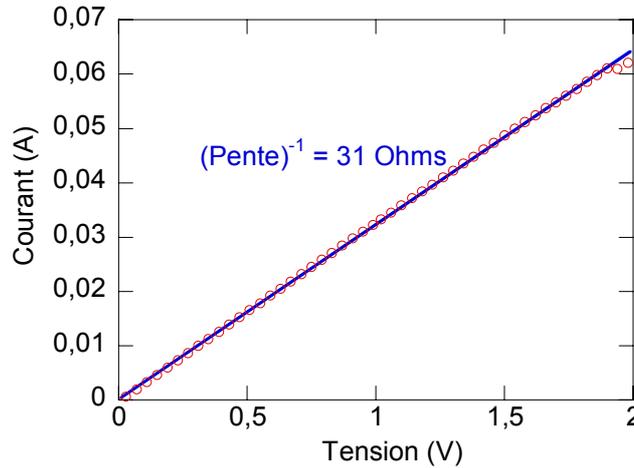


Figure 49 Courbe *I-V* d'une structure ITO/PEDOT-PSS (60 nm)/Al(30 nm)

L'inverse de la pente de la droite donne une résistance de 31 Ω . Si on suppose que la conduction se fait au travers d'une structure parallélépipédique de surface de base 10 mm² et de hauteur 60 nm, on obtient **une conductivité du PEDOT-PSS d'environ 2.10⁻⁴ S.m⁻¹** (à température ambiante). Cette valeur est en accord avec la littérature ^{90,91}.

3.1.1.2. *Effets de la présence de PEDOT-PSS sur les courbes I-V-L des PLEDs*

La Figure 50 représente les courbes *I-V* et *L-V* de PLEDs à base de BDMO-PPV (175 nm) avec et sans la couche de PEDOT-PSS de 60 nm d'épaisseur. Sans PEDOT-PSS, la courbe *I-V* présente une anomalie que nous appellerons par la suite "**bosse de courant**". Il s'agit d'une augmentation anarchique du courant aux faibles champs électriques. Ce phénomène est d'origine très controversée. Il sera commenté régulièrement tout au long de ce manuscrit. L'utilisation du PEDOT-PSS permet de réduire ou même d'éliminer (dans le cas présenté) cette anomalie de courant.

Les **courants de fuites** (pour $V < 2$ V) sont également réduits par l'utilisation du PEDOT-PSS. On obtient une courbe *I-V* régulière avec un seuil d'injection situé vers 2 V.

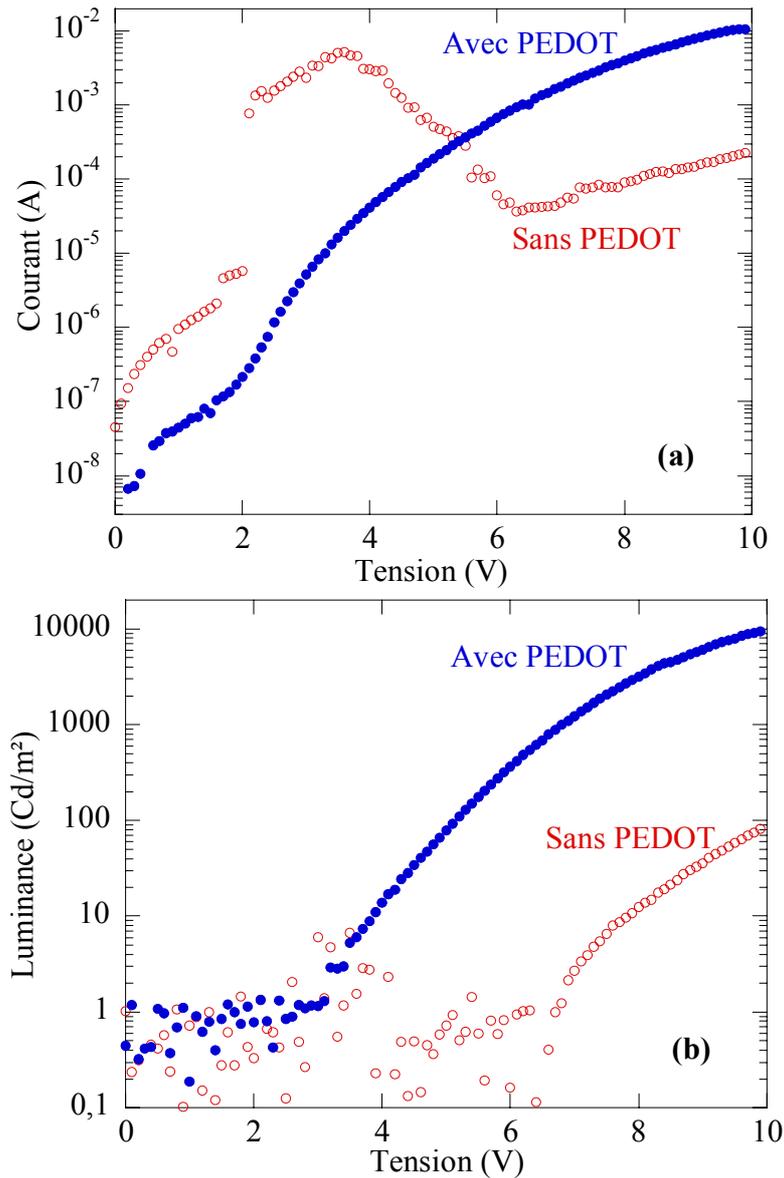


Figure 50 Effet d'une couche de PEDOT-PSS sur les caractéristiques $I-V$ (a) et $L-V$ (b) de structures ITO/(PEDOT-PSS)/BDMO-PPV(175nm)/Ca/Al

L'ajout de PEDOT-PSS permet d'augmenter le courant et la luminance de deux ordres de grandeurs. Par exemple, à 10 V la luminance passe de 100 Cd/m² à 10 000 Cd/m² et le courant de 0,2 mA à 10,5 mA.

L'épaisseur globale du dispositif augmente de 175 à 235 nm avec l'utilisation de PEDOT-PSS. Si ce matériau est résistif, le champ électrique le long de cette couche est non négligeable et par conséquent, on pourrait s'attendre à des tensions de seuil supérieures. Ici, la tension de seuil de détection de la lumière est réduite de 6,5 V à 3 V.

Dans ce cas, il n'y a donc aucune perte de champ dans le PEDOT-PSS. Ce matériau est peu résistif comparé au BDMO-PPV et le champ électrique au sein de la couche émissive peut

être évalué par le rapport de la tension appliquée par l'épaisseur de BDMO-PPV (dans l'hypothèse d'un champ homogène).

La **diminution de la tension de seuil** s'explique alors par l'abaissement de la barrière énergétique à franchir pour les trous. En effet, l'augmentation de courant par l'utilisation de PEDOT-PSS montre que l'injection de trous à l'interface anode/polymère émissif est facilitée. Le niveau HOMO des dérivés du PPV se situe entre 4,9 et 5,1 eV (cf. paragraphe 2.2.2.4). Le travail de sortie de l'ITO est lui d'environ 4,7 à 4,8 eV suivant la méthode de fabrication^{31, 83}. La barrière à franchir par les trous est donc comprise entre 0,1 et 0,4 eV. Les améliorations induites par le PEDOT-PSS laissent donc penser à une réduction de la barrière énergétique. Par conséquent, le potentiel d'ionisation du PEDOT-PSS est au moins égal à celui de l'ITO. Brown *et al.* l'ont estimé à 5,2 eV⁸³. Le schéma de bande d'une PLED avec PEDOT-PSS est alors décrit par la Figure 51.

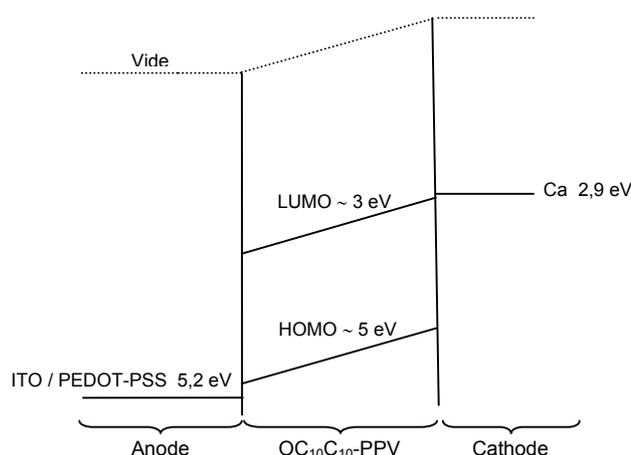


Figure 51 Schéma de bande d'une structure ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/Ca/Al polarisée

Par ailleurs, d'autres améliorations ont été observées par l'utilisation de PEDOT-PSS: une **meilleure reproductibilité** des mesures, une **réduction de l'effet du run** et une **amélioration très nette des durées de vie** des PLEDs. Tous ces effets sont liés à la diminution des tensions de seuil entraînant une réduction des puissances dissipées. Par exemple, la durée de vie à 1000 Cd/m² d'une structure sans PEDOT-PSS est de l'ordre de quelques minutes, alors qu'avec du PEDOT-PSS, elle est de 20 à 30 heures.

Etant données les améliorations apportées par l'utilisation du PEDOT-PSS, **cette couche additionnelle sera utilisée dans la quasi-totalité des études présentées.**

3.1.2. Effet de la rugosité de l'ITO

La rugosité de l'ITO est souvent tenue comme responsable de disfonctionnements au sein des OLEDs, étant données les faibles épaisseurs des couches utilisées⁷⁵. L'étude présentée ici consiste à observer les effets de cette rugosité sur les performances des PLEDs.

3.1.2.1. Traitement des substrats d'ITO à l'acide dilué

Pour la gravure humide de l'ITO sur $\frac{1}{3}$ de sa surface, l'acide utilisé est une solution particulièrement agressive, appelée eau régale, composée comme suit: $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 5:4:1. L'idée est d'utiliser une solution acide diluée afin de modifier la rugosité de la couche d'ITO en la gravant partiellement. La solution choisie est diluée suivant: $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 12:3:1. L'attaque acide se fait à température ambiante sans agitation. Il est important de ne pas agiter car il est bien connu, en électrochimie, que le traitement de surface s'opère alors en priorité sur les pics de rugosité où le renouvellement des espèces réactives est aisé (comparé aux puits). Un tel traitement est donc un **polissage chimique de la rugosité**. Nous étudierons l'effet du temps de traitement entre 0 et 60 minutes.

3.1.2.2. Topologie des couches d'ITO

La Figure 52 présente les images AFM de substrats d'ITO pour différentes durées de traitement à l'acide dilué. Le Tableau 9 présente divers paramètres mesurés sur ces mêmes substrats: l'épaisseur de la couche mesurée par profilométrie et par analyses nucléaires RBS (cf. 3.1.2.3), la résistance de surface mesurée par la méthode 4 pointes et les différentes terminologies de rugosité déduites par AFM R_a , $R_{r.m.s}$ et R_{pv} (cf. 2.2.6.1).

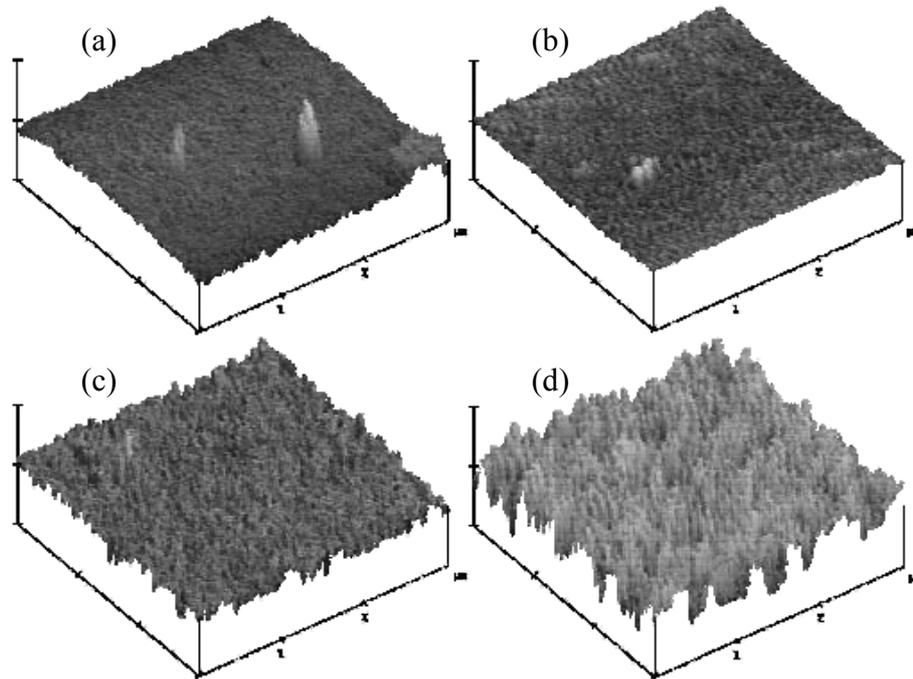


Figure 52 Images AFM de substrats d'ITO: (a) ITO non traité, (b) ITO traité 5 minutes, (c) ITO traité 30 minutes, (d) ITO traité 60 minutes. Echelle verticale: 50 nm/div, échelle horizontale 1 μ m/div.

Les couches d'ITO non traités, de 115 nm d'épaisseur, présentent une surface constituée d'une multitude de petits pics induisant une rugosité moyenne de 14,2 Å. Après un traitement de 5 minutes, la surface est lissée et la rugosité moyenne est d'environ 8,9 Å. Pour des traitements plus longs (30 et 60 min), la rugosité moyenne augmente pour atteindre des valeurs supérieures à celle de l'ITO non traité (29,8 et 76,4 Å). Les autres terminologies de rugosité évoluent dans le même sens vis-à-vis du temps de traitement. Par conséquent, le traitement à l'acide dilué utilisé ici permet de réduire la rugosité des couches d'ITO à condition de traiter pendant un temps court d'environ 5 minutes.

Durée du traitement de surface (min)	Epaisseur (nm) profilomètre	Epaisseur (nm) RBS	Resistance de surface (Ω/\square)	Rugosité (Å)		
				R_a	$R_{r.m.s}$	R_{pv}
0' (non traité)	115	115	17,43	14,2	18,6	83,2
5'	109	105	17,98	8,9	10,9	46,6
15'	97	100	19,17	11,4	17,7	64,6
30'	85	90	21,23	29,8	34,8	159,4
60'	70	65 - 100	29,84	76,4	96,5	527,5

Tableau 9 Paramètres topologiques et électriques des substrats d'ITO pour différents temps de traitement

L'augmentation de rugosité pour des traitements acides longs a déjà été observée^{92,93}. Kim *et al.*⁹³ attribuent cette augmentation à la nature mixte de l'ITO. D'après eux, les couches d'ITO sont constituées d'oxyde d'indium et d'oxyde d'étain et l'un de ces deux oxydes (oxyde d'indium) est plus sensible que l'autre aux attaques acides. La rugosité serait alors due à la formation de colonnes d'oxyde d'étain résiduel. Pour vérifier cette hypothèse, des analyses nucléaires ont été menées.

3.1.2.3. Analyses nucléaires RBS et PIXE des couches d'ITO

Afin de mieux connaître la composition des couches d'ITO en fonction du traitement acide, des analyses nucléaires, diffusion Rutherford (RBS) et émissions de rayons X induite par particules (PIXE), ont été effectuées sur l'accélérateur de particules de type Van De Graff 4 MeV du **Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan (CENBG)**.

3.1.2.3.1. La diffusion Rutherford (RBS)

Principe:

La technique RBS pour *Rutherford Backscattering Spectroscopy* est une méthode d'analyse des régions proches de la surface des solides (quelques microns de profondeur). La cible à analyser est bombardée par un faisceau monocinétique de particules légères.

L'analyse en énergie des particules rétrodiffusées élastiquement par les noyaux des atomes constituant la cible (effet coulombien) va permettre :

- une identification de tous les éléments de masse supérieure ou égale à celle du bore,
- un dosage quantitatif absolu de ceux-ci sans étalonnage préalable,
- la localisation des constituants de l'échantillon dans le volume du film et l'établissement des profils de concentration sans érosion,
- l'étude de la texture des matériaux et de leur prise d'épitaxie sur le substrat.

Données expérimentales:

Les particules incidentes sont, ici, des ions $^4\text{He}^+$ de 2 MeV avec une stabilité en énergie de $\Delta E_0/E_0$ de 10^{-4} . L'angle de détection est de 155° . Le courant ionique est d'environ 0,5 nA. Les échantillons sont polarisés à 200 V pour piéger les électrons secondaires. Le faisceau incident mesure environ 2 mm de diamètre. Le détecteur utilisé est un détecteur silicium ayant une résolution de 13,5 keV, mesuré avec de l'américium ^{241}Am . Il est vu sous un angle solide de 2,8 msr et est étalonné avec des film d'aluminium anodisé ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$). Le signal est enregistré

via un amplificateur de charge de faible capacité. La pression à l'intérieur de l'enceinte est d'environ 10^{-7} mbar pendant la mesure.

3.1.2.3.2. Emissions X induites par particules (PIXE)

Principe:

La technique PIXE, pour *Particle Induced X-ray Emission*, consiste en l'analyse des rayons X émis par un échantillon bombardé par des particules. Lorsqu'une particule légère de haute énergie pénètre dans la matière, elle peut entrer en interaction avec les couches électroniques internes des atomes et les ioniser si le transfert énergétique est suffisant. L'ionisation se matérialise par l'émission d'électrons primaires des couches profondes K, L ou M ou des couches externes. Lorsqu'une lacune est créée sur une couche profonde (K par exemple), l'atome est dans un état particulièrement instable. La lacune sera comblée au bout d'un temps de 10^{-17} à 10^{-14} s par désexcitation d'un électron venant d'une couche plus externe (L_2 par exemple), déplaçant ainsi la lacune vers les couches périphériques. Dans ce cas, l'atome possède un excédent d'énergie correspondant à la différence d'énergie de liaison des électrons sur les deux couches évoquées. Cet excédent sera libéré soit par création d'un photon X_K , soit, après transfert d'énergie à un autre électron (L_3 par exemple), par l'émission d'un électron secondaire (transition Auger KL_2L_3). L'énergie du rayonnement X émis est caractéristique de la désexcitation qui lui a donné naissance, donc **de l'atome ionisé**. Un spectre PIXE se présente donc comme une succession de pics correspondant à des émissions X caractéristiques des éléments de la cible (raies $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$, $K_{\beta 2}, \dots$, $L_{\alpha i}$, $L_{\beta i}$, $L_{\gamma i}, \dots$, $M_{\alpha i}, \dots$). Si l'on dispose de tables où sont répertoriées, en énergie, les transitions possibles de chaque élément et leur abondance relative, le PIXE permet :

- une identification facile de tous les éléments de $Z \geq 3$. En particulier, nous pouvons distinguer, sans ambiguïté, deux éléments lourds de masses voisines,
- comme la RBS, "ce n'est pas une analyse destructive",
- le PIXE est très sensible. Sous certaines conditions, on peut détecter des traces à l'échelle du ppm,
- pour rendre l'analyse PIXE quantitative, il est nécessaire de recourir à des **étalons**,
- **le PIXE est une analyse de volume**. En effet, on ne peut pas distinguer les photons X émis à la surface de ceux émis en profondeur dans la cible. Contrairement aux particules rétrodiffusées, les photons ne sont pas ralentis dans la matière, ils sont soit transmis, soit absorbés.

Données expérimentales:

Les particules utilisées pour cette étude sont des protons $^1\text{H}^+$ de 2,8 MeV. Le courant ionique est, comme pour les mesures en RBS, d'environ 0,5 nA. La détection se fait avec un capteur au germanium refroidi à l'azote liquide (marque *Canberra*). Un film absorbant de carbone de 315 μm d'épaisseur est placé en face du détecteur pour exalter le signal des photons de haute énergie. La résolution du détecteur, garantie par le constructeur, est de 160 eV. Le signal est enregistré via un amplificateur de charges de faible capacité. La pression à l'intérieur de l'enceinte est d'environ 10^{-7} mbar pendant la mesure.

3.1.2.3.3. Résultats

La Figure 53 représente les spectres de RBS obtenus: sur une couche d'ITO non traitée, sur une couche traitée 30 min et sur une couche traitée 60 min. La présence d'indium (In) et d'étain (Sn) est confirmée mais ces spectres ne permettent pas de séparer la contribution de In de celle de Sn. On remarque également la présence d'atomes d'oxygène ainsi que la présence d'atomes de silicium et de calcium dans le substrat. Les spectres de PIXE obtenus sur les mêmes échantillons (Figure 54), confirment eux aussi la présence de In et Sn. Dans ce cas, les pics sont distincts et leurs amplitudes respectives permettent d'obtenir le rapport suivant :

$$\frac{[\text{In}]}{[\text{Sn}]} \approx 13 \quad (24)$$

Il y a donc nettement **plus d'atomes d'indium que d'atomes d'étain** dans l'ITO utilisé.

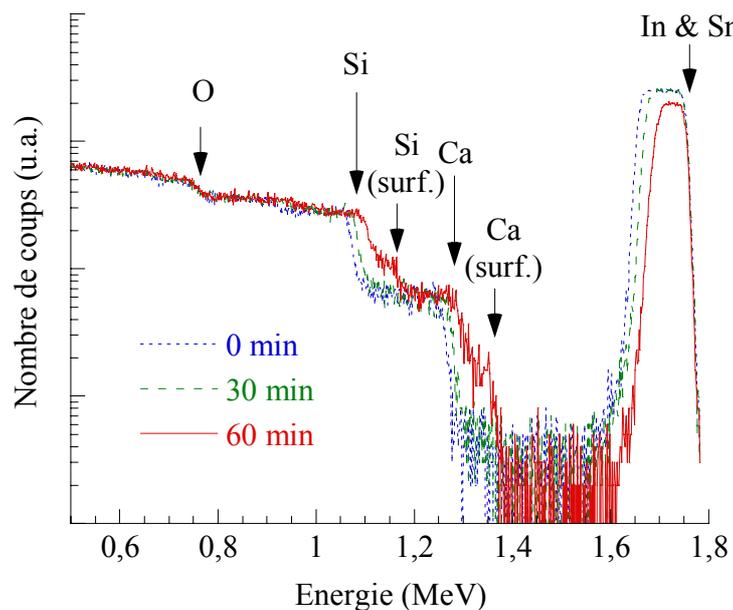


Figure 53 Spectres RBS de couches d'ITO: non traitée, traitée 30 min et traitée 60 min

Sur la Figure 53, la variation de largeur du pic In/Sn est significative de la **variation d'épaisseur** de la couche mince analysée. La pente du front de descente de ce pic varie elle aussi, ce qui est du à une **variation de la rugosité**. La couche d'ITO non traitée est donc plus épaisse et moins rugueuse que les couches traitées 30 min et 60 min. La couche d'ITO traitée 60 min est la moins épaisse et la plus rugueuse. Sur le spectre RBS de cette couche, on observe également la signature d'atomes de silicium et de calcium présent à la surface de l'échantillon alors que sur les deux autres échantillons ces deux éléments ne sont présents que dans la masse. Par conséquent, sur la couche d'ITO traitée 60 minutes, il y a des zones où il n'y a plus d'ITO. Le pourcentage de **surface découverte est évalué à 20 %**.

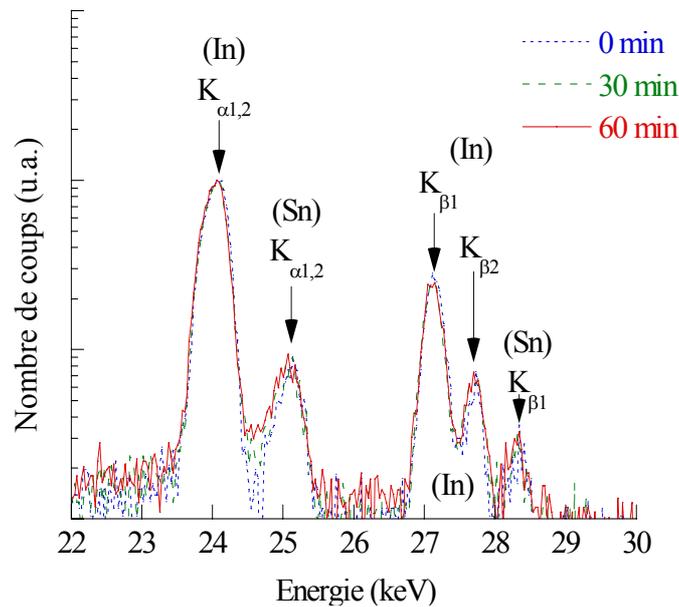


Figure 54 Spectres PIXE de couches d'ITO: non traitée, traitée 30 min et traitée 60 min (spectres normalisés sur la raie K_{α} de l'indium)

Sur la Figure 54, on remarque que les amplitudes des raies PIXE de l'étain sont identiques quel que soit le temps de traitement. Par conséquent, le **rapport In/Sn est indépendant du traitement**. Les observations faites par Kim *et al.*⁹³ ne sont donc pas en accord avec nos résultats. Il n'y a pas formation de colonnes d'oxyde d'étain ou de colonnes d'oxyde d'indium de manière privilégiée. L'augmentation de rugosité en fonction du temps de traitement est alors attribuée à la **nature polycristalline de l'ITO**, l'attaque acide se faisant préférentiellement le long de joints de grains de faibles cohésions.

3.1.2.4. Topologie des anodes avec PEDOT-PSS

Pour examiner le rôle du PEDOT-PSS vis-à-vis de la rugosité de l'ITO, nous avons observé la topologie des anodes ITO/PEDOT-PSS pour différents temps de traitement préalable de l'ITO. Les paramètres sont reportés au Tableau 10.

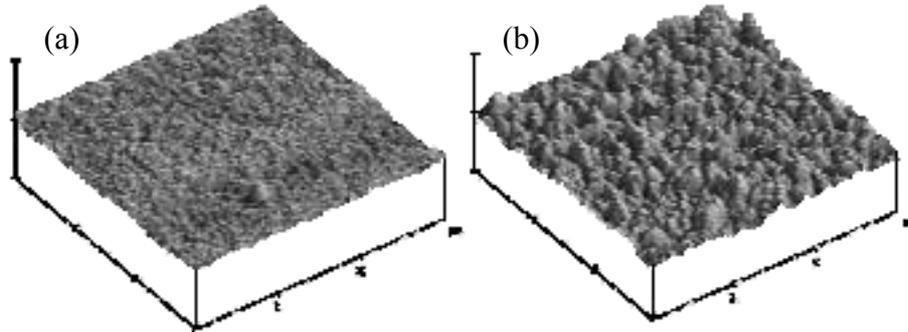


Figure 55 Images AFM de substrats d'ITO recouvert d'une couche de PEDOT-PSS: (a) ITO non traité, (b) ITO traité 60 minutes. Echelle verticale: 50 nm/div, échelle horizontale 1 μ m/div.

La Figure 55-a montre l'image AFM d'une couche de PEDOT-PSS déposée sur une lame d'ITO non traitée. Cette couche est très régulière avec une rugosité moyenne de 6,3 \AA ce qui est moins que celle de l'ITO sans PEDOT-PSS (14,2 \AA cf. Tableau 9). Des valeurs de rugosité similaires sont reportées dans la littérature⁹⁰ mais des valeurs supérieures de l'ordre de 130 \AA (r.m.s) sont également trouvées⁹⁴, ce qui témoigne de la qualité des films réalisés ici. Par conséquent, le PEDOT-PSS permet de gommer la rugosité de l'ITO. Cependant, si l'ITO est fortement rugueux, comme c'est le cas de celui traité 60 minutes ($R_a = 76,4 \text{\AA}$ cf. Tableau 9), l'ajout d'une couche de PEDOT-PSS ne peut pas gommer intégralement cette rugosité. Celle-ci passe tout de même de 76,4 \AA à 26,1 \AA .

	Epaisseur (nm) profilomètre	Rugosité (\AA)		
		R_a	$R_{r.m.s}$	R_{pv}
ITO 0' / PEDOT-PSS	115 / 60	6,3	8,5	41,5
ITO 60' / PEDOT-PSS	70 / 60	26,1	31,4	122,6

Tableau 10 Paramètres topologiques des substrats ITO/PEDOT-PSS

La mouillabilité d'un substrat varie en fonction de sa rugosité⁹⁵. On pourrait alors s'attendre à ce que l'épaisseur de PEDOT-PSS déposée à la tournette varie en fonction du temps de traitement des ITO. Cependant, cette épaisseur (environ 60 nm) est la même sur ITO traités

ou non à la précision de mesure près (+/- 5 nm due au profilomètre). Dans la suite, des films de BDMO-PPV seront déposés sur les ITO plus ou moins traités. Nous avons constaté que **l'épaisseur de PPV ne varie pas en fonction de la rugosité de l'ITO.**

3.1.2.5. Effets du traitement d'ITO sur les courbes I-V-L des PLEDs

Des diodes sont réalisées à partir de ces lames d'ITO traitées à l'acide. Il faut noter que ce traitement est effectué après la phase de nettoyage des lames d'ITO et que, suite à celui-ci, les substrats sont simplement abondamment rincés à l'eau distillée sous ultrasons. Des PLEDs avec et sans PEDOT-PSS sont fabriquées avec une épaisseur de BDMO-PPV de 175 nm.

3.1.2.5.1. Résultats sans PEDOT-PSS

Sur la Figure 56 sont tracées respectivement les caractéristiques courant-tension et luminance-tension de PLEDs du type: ITO/BDMO-PPV/Ca/Al pour différents temps de prétraitement des substrats d'ITO. Les courbes I-V présentent le défaut "bosse de courant" à faible champ. Ce défaut semble légèrement affecté par le traitement acide avec une réduction significative pour les traitements de 30 et 60 min. Il est donc peu probable qu'il soit dû à la rugosité des ITO.

Le courant et la luminance sont dépendants du traitement de l'ITO. La luminance des PLEDs non prétraitées est de 850 Cd/m² @ 13 V. Elle est augmentée par l'utilisation du traitement acide jusqu'à 4000 Cd/m² @ 13 V dans le cas 30 minutes. Un traitement de 60 minutes montre une légère diminution à 3300 Cd/m² @ 13 V. L'amélioration de luminance semble donc avoir une **limite atteinte après 30 minutes de traitement**. Ceci est cohérent avec les observations faites par RBS car, dans le cas 60 minutes, la couche d'ITO est mise à nue localement, ce qui entraîne une diminution de la surface active de 20 %. Or, 3300 Cd/m² représente 82,5 % de 4000 Cd/m². La diminution de luminance est donc de 17,5 %. Elle est alors probablement directement reliée à la **réduction de surface active**.

L'évolution des rendements quantiques, incrustée dans la Figure 56, montre une faible influence du traitement acide. Cependant, une tendance semble se dégager avec des valeurs supérieures pour des rugosités importantes et des valeurs plus faibles pour le substrat le moins rugueux (ITO traité 5 minutes).

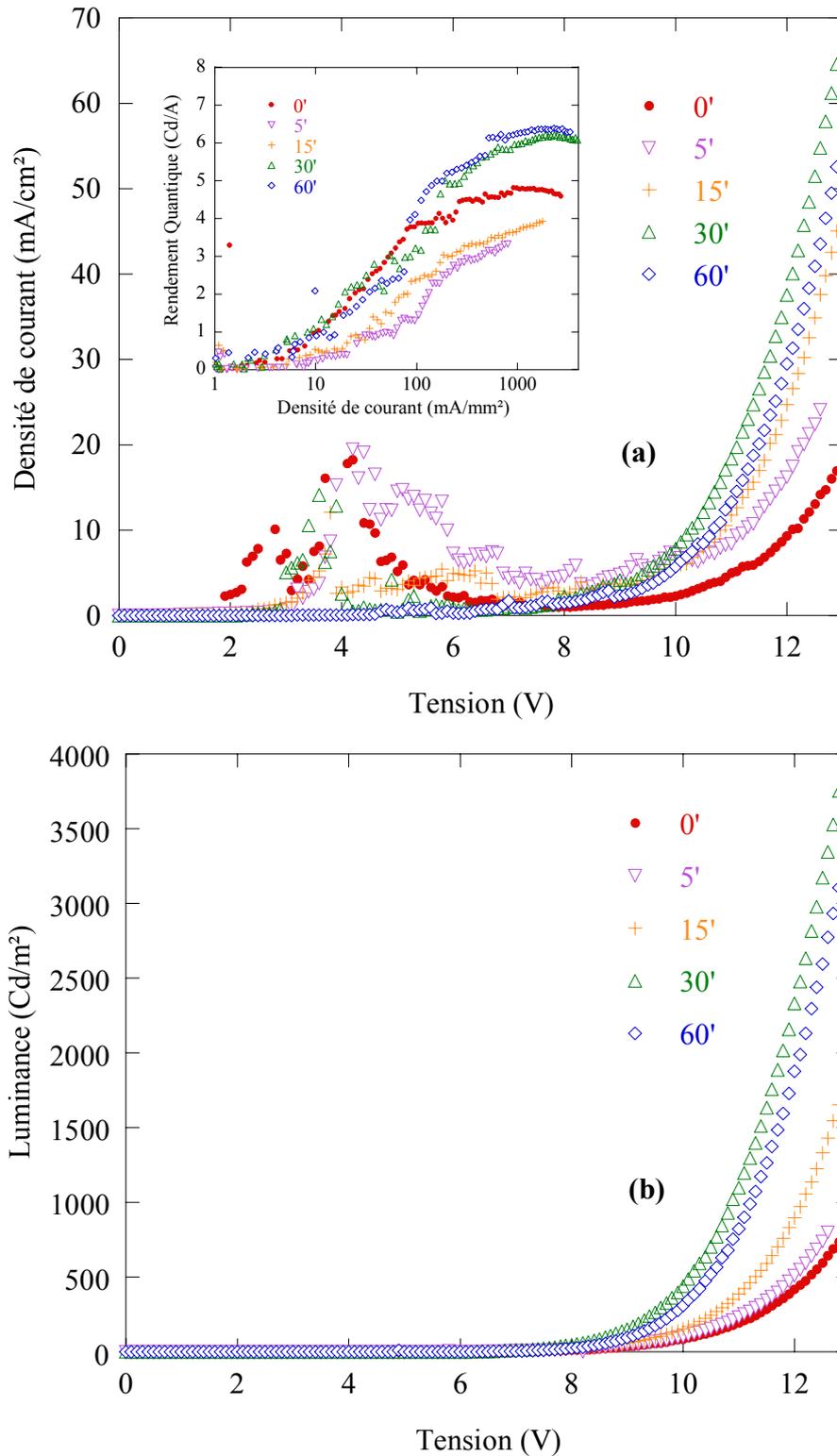


Figure 56 Effet du traitement acide – courbes $I-V$ (a) et $L-V$ (b) - diodes ITO/BDMO-PPV/Ca/Al; Insert: Rendement quantique fonction de la densité de courant

Une telle amélioration des performances pourrait être due à l'augmentation de la surface de contact entre l'anode et le polymère qui augmenterait alors l'injection de porteurs de charges. La Figure 57 montre la surface spécifique relative de contact anodique pour

différents temps de traitement acide, avec et sans PEDOT-PSS. Ces paramètres sont moyennés grâce au logiciel de traitement d'image de l'AFM. Les différents points correspondent à plusieurs mesures effectuées sur des zones différentes afin de tenir compte de l'erreur introduite par le choix de la zone de mesure.

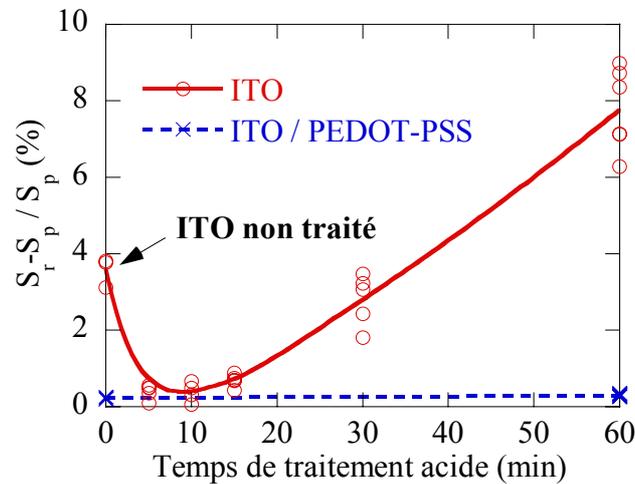


Figure 57 Surface spécifique de contact anodique relative en fonction du temps de traitement acide, avec et sans PEDOT-PSS, S_r est la surface développée d'une zone de surface projetée S_p .

Un traitement court réduit la surface développée alors qu'un traitement long augmente celle-ci. Si on considère une PLED de 10 mm² de surface macroscopique, la surface réelle de contact microscopique est donc de 10,4 mm² pour un substrat non traité et de 10,8 mm² pour un substrat traité 60 minutes. Par conséquent, un tel développement de surface ne permet pas de rendre compte des augmentations de courant et de luminance observées.

L'augmentation des luminances ne semble donc pas liés uniquement à des critères morphologiques. Une autre explication possible des améliorations **serait l'augmentation du travail de sortie de l'ITO avec le traitement acide** favorisant ainsi l'injection de trous dans le polymère électroluminescent. Cependant, il a été montré que le travail de sortie de l'ITO est indépendant du rapport In/Sn et indépendant du type de nettoyage subi ⁹⁶. Nous n'avons pas réalisé de mesure du travail de sortie dans notre cas pour conforter ces conclusions.

Enfin, il a été récemment montré par Bianchi *et al.* ⁹⁷ que les traitements à l'eau régale permettent **d'augmenter le caractère hydrophobe des couches d'ITO**. Ainsi, l'**adhésion** entre l'ITO et la couche de PPVs est améliorée et il en résulte **une amélioration des performances des PLEDs** associées. C'est là aussi une explication potentielle des augmentations de luminances observées.

3.1.2.5.2. Résultats avec PEDOT-PSS

Sur la Figure 58 sont tracées respectivement les caractéristiques courant-tension et luminance-tension de PLEDs du type ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/Ca/Al pour différentes durées de traitement des substrats d'ITO.

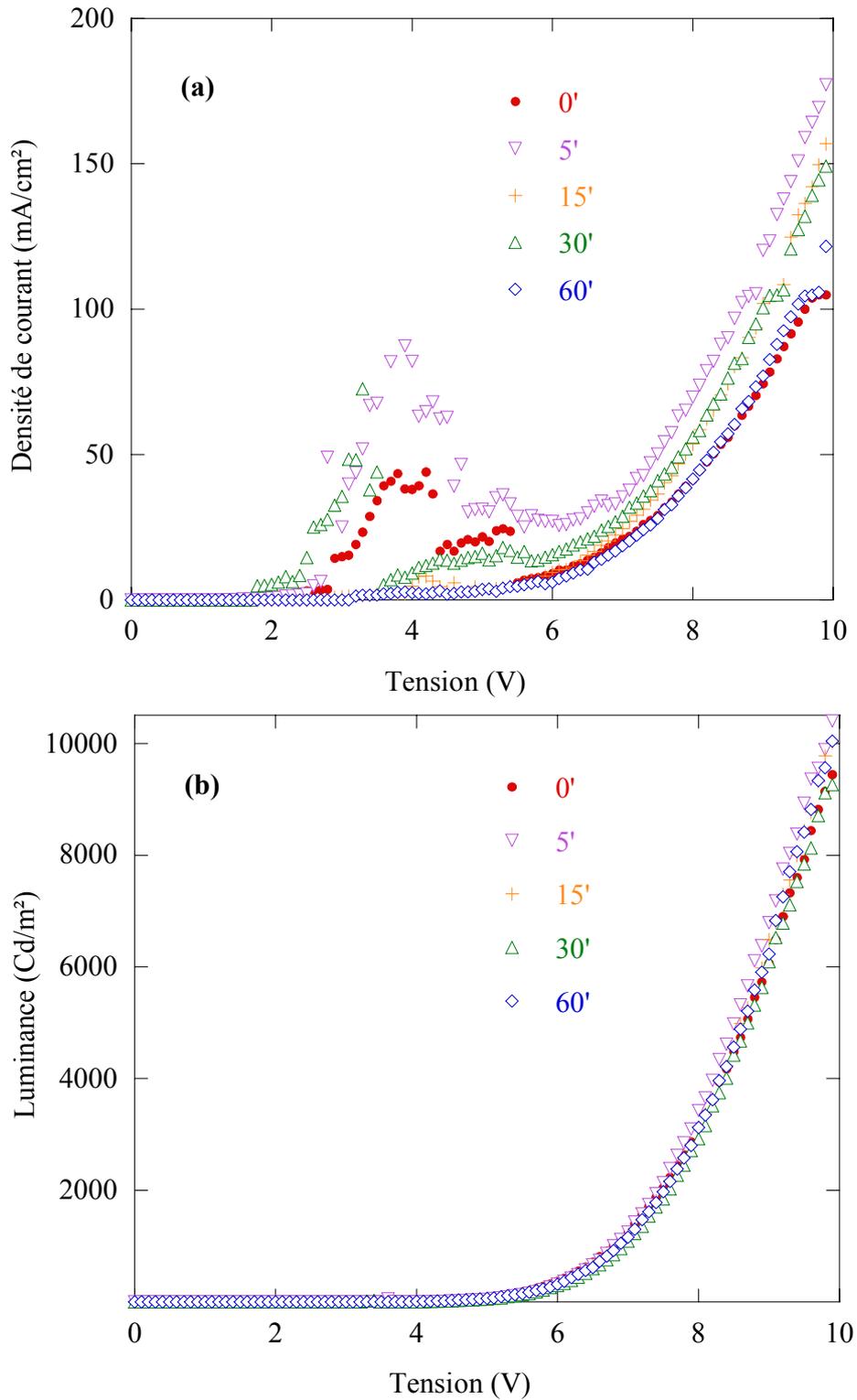


Figure 58 Effet du traitement acide – Courbes $I-V$ (a) et $L-V$ (b) - diodes ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/Ca/Al

Les courbes $J-V$ présentent là aussi le défaut de type "bosse de courant" à faible champ. Ce défaut n'est donc pas dû à l'interface entre ITO et BDMO-PPV. Il est d'ailleurs annulé pour un traitement de 60 minutes ce qui confirme qu'il **n'est pas causé par la forte rugosité de l'ITO**. Les courbes $J-V$ sont très faiblement dépendantes du temps de traitement acide. Les courbes $L-V$ sont totalement indépendantes du prétraitement des ITO, 10000 Cd/m² sont obtenus à 10 V.

Quelque soit la durée du traitement, le PEDOT-PSS permet de réduire la rugosité de l'anode résultante. Cependant, la rugosité de cette couche varie légèrement en fonction de celle de l'ITO support, mais comme le souligne la Figure 57 **la surface anodique microscopique développée est quant à elle, indépendante de la rugosité de l'ITO**. C'est la raison pour laquelle les courbes $I-V-L$ sont invariantes du temps de traitement avec l'utilisation de PEDOT-PSS. Par ailleurs, comme il a déjà été montré, l'utilisation du PEDOT-PSS permet d'abaisser la tension de seuil et d'augmenter les luminances des PLEDs⁸⁴⁻⁸⁶. C'est pourquoi l'utilisation de PEDOT-PSS sera privilégiée dans la suite.

3.1.2.6. Effet du temps de traitement sur les durées de vie des PLEDs

Au-delà des caractéristiques $I-V-L$ des PLEDs, la mesure des durées de vie est indispensable pour qualifier les performances des dispositifs. La rugosité de l'ITO semble être un paramètre important dans la dégradation des PLEDs car responsable de la formation de *dark spot*⁹⁸. Les durées de vie mesurées sur les composants précédents ne montrent **aucune amélioration avec l'usage du traitement**. Celles-ci sont très faibles (environ 100 s @ 1000 Cd/m²) pour les diodes sans PEDOT-PSS quelle que soit la durée du traitement.

L'utilisation du PEDOT-PSS permet d'atteindre des durées de vie d'environ 4000 s @ 1000 Cd/m² pour une diode non-prétraitée... *Il s'agit là d'une valeur très faible comparée à celles présentées au paragraphe 2.3.6. Elle est citée car c'est la valeur obtenue sur ce lot de fabrication qui présente notamment des tensions de seuil élevées...* Malgré l'absence de dépendance des courbes $I-V-L$ des diodes avec PEDOT-PSS, la rugosité joue un rôle important sur les durées de vie. Nous avons observé que **plus la rugosité est importante plus la durée de vie est faible** (100 s @ 1000 Cd/m² pour une diode traitée 60 min). **La rugosité est donc un paramètre important dans les phénomènes de dégradation des diodes électroluminescentes polymères.**

En conclusion, l'utilisation d'un traitement acide des substrats d'ITO permet de **moduler la rugosité de surface**. Ce traitement **influe sur les caractéristiques $I-V-L$ des PLEDs sans PEDOT-PSS en augmentant les luminances (pour une raison encore inconnue)**. Cependant, l'utilisation de PEDOT-PSS est nécessaire pour atteindre de bonnes performances. Dans ce cas, la rugosité **n'influe plus sur les caractéristiques $I-V-L$** des diodes. Le PEDOT-PSS est donc une couche tampon efficace du point de vue de la surface spécifique anodique. Par contre, **la rugosité influe sur les durées de vie des PLEDs avec PEDOT-PSS** avec des valeurs supérieures pour les ITO les moins rugueux. Tous ces résultats ont fait l'objet d'une publication ⁹⁹.

3.1.3. Anode en calcium: structures "tous électrons"

L'objectif ici est d'observer la circulation des charges sur la LUMO du polymère uniquement. Il faut donc empêcher l'injection de trous et ne permettre que l'injection d'électrons. Pour ce faire, nous utilisons le calcium de part et d'autre du polymère. Cela présente de nombreuses difficultés technologiques car le calcium est très réactif à l'oxygène et à l'eau contenus dans l'air. Dans un premier temps, il suffit d'évaporer un film de calcium sur un substrat de verre préalablement nettoyé. Puis de transférer la lame dans la boîte à gants à l'abri de l'air grâce à une canne de transfert dont est muni l'évaporateur. Ensuite, il faut déposer le polymère à l'aide d'une tournette située dans la boîte à gants. Et, pour finir déposer la cathode en calcium dans l'évaporateur en évitant à nouveau tout passage dans l'air.

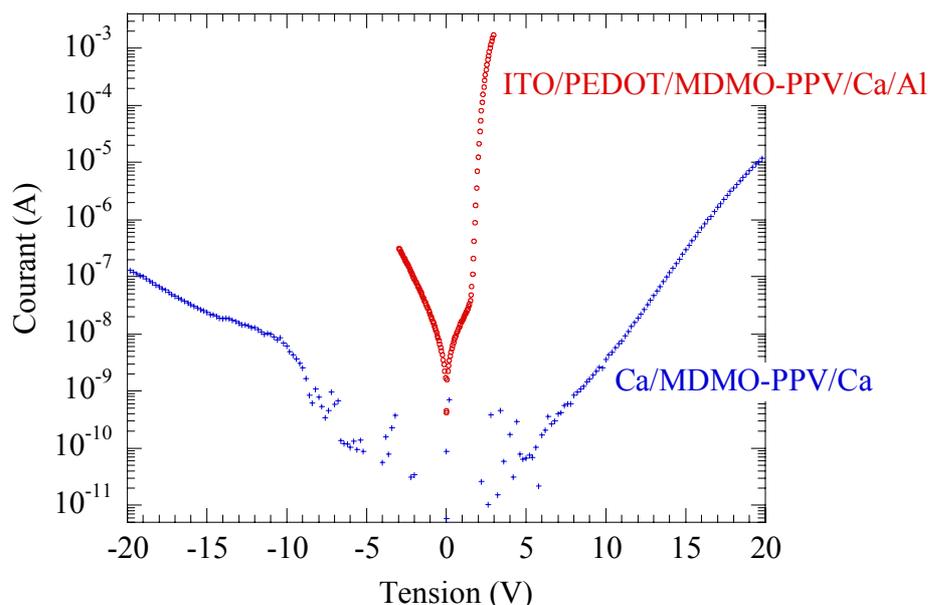


Figure 59 Courbes $I-V$ de structures Ca/MDMO-PPV/Ca et ITO/PEDOT-PSS/MDMO-PPV/Ca/Al

La Figure 59 représente la courbe $I-V$ d'une structure Ca/MDMO-PPV/Ca. Les courants observés sont **très faibles**, même pour des tensions appliquées élevées (0.01 mA @ 20 V). Les courants de fuites sont également très faibles (à la limite de la détection de l'appareillage), ce qui témoigne de la qualité de la structure (absence de micro-court-circuit). En comparaison avec la courbe $I-V$ d'une structure mixte ITO//Ca de même épaisseur (Figure 59), les courants sont significativement réduits. **Les électrons sont moins aisément portés par le polymère que les trous**. On peut donc conclure que les charges permettant le transport du courant mesuré dans une structure ITO//Ca sont principalement des **trous**.

L'observation des courants en polarisation inverse sur la Figure 59 montre une **asymétrie** de la courbe $I-V$ par rapport à l'axe des ordonnées avec des courants plus faibles pour les tensions négatives (-0.1 μ A @ -20 V), alors que le composant Ca/.../Ca est symétrique. Cette asymétrie montre que l'interface métal/polymère est différente de l'interface polymère/métal. En effet, déposer un matériau organique sur un métal ou déposer un métal sur un matériau organique ne fournit pas la même interface du point de vue électrique²⁷.

3.2. La cathode: injection d'électrons

3.2.1. Etat de l'art

La cathode est l'électrode injectant les électrons dans le polymère électroluminescent. Ces charges sont injectées depuis le métal vers le niveau LUMO du polymère situé dans notre cas environ à 2,9 eV au dessous du niveau du vide d'après les mesures d'électrochimie (*cf.* paragraphe 2.2.2.3). Il est donc préférable d'utiliser un métal à **faible travail de sortie**. C'est le cas du **calcium** ($W_F = -2,9$ eV) qui est très utilisé dans la littérature à condition d'être passivé par une couche d'aluminium et de travailler sous atmosphère contrôlée³¹. Cependant, il a été montré que des cathodes de calcium déposées sous ultravide (10^{-9} mbar) induisent des performances moins bonnes que celles déposées à 10^{-6} mbar et qu'elles seraient à l'origine de l'anomalie "bosse de courant" à faible champ¹⁰⁰. Egalement, il a été montré que la forte réactivité de ce métal peut induire des réactions chimiques néfastes avec le polymère¹⁰¹. D'autres métaux à faible travail de sortie sont donc utilisés comme l'ytterbium Yb (-2,6 eV) ou le samarium Sm (-2,7 eV) par certains auteurs^{31, 102}.

Etant donnée la forte instabilité des métaux à faible travail de sortie, certains groupes de recherche ont envisagé d'utiliser **des alliages** contenant un métal stable et un métal réactif.

C'est le cas notamment de l'alliage Mg-Ag (10:1) ¹⁰³ ou de l'alliage Li-Al déposé par pulvérisation cathodique ¹⁰⁴.

Une autre technique consiste à utiliser une très fine couche interfaciale de **fluorure de lithium LiF** sous une cathode d'aluminium ¹⁰⁵⁻¹⁰⁷, bien que LiF soit un matériau isolant. L'explication de l'amélioration des performances par rapport à une cathode d'aluminium seule est controversée. Il y aurait réaction entre Al et LiF pour former AlF₃ et libérer du Li qui diffuserait alors à l'interface et faciliterait l'injection d'électrons ¹⁰⁸. Il s'agit alors d'un dopage local. Cet argumentaire a été récemment confirmé par Jin *et al.* ¹⁰⁹. De plus, la nature isolante de cette interface pourrait permettre de ralentir le transfert de trous et ainsi d'améliorer le rendement global en déplaçant la zone de recombinaisons. **D'autres fluorures** sont utilisables comme le fluorure de sodium NaF ¹¹⁰, le fluorure de calcium CaF₂ ¹¹¹ ou le fluorure de césium CsF ¹¹².

D'autres "astuces" technologiques plus exotiques permettent d'obtenir de bonnes performances comme l'insertion d'une fine couche de carbone diamant (1,5 nm) ¹¹³, d'une fine couche d'alumine Al₂O₃ isolante (1,2 nm) ¹¹⁴ ou encore de films fins isolants de polymère (PMMA) par la technique de Langmuir-Blodgett ¹¹⁵ entre le polymère et l'aluminium.

3.2.2. Choix du métal

Ce paragraphe présente les résultats expérimentaux concernant le choix du métal de la cathode au laboratoire. La Figure 60 présente la position du travail de sortie du calcium, de l'aluminium, du cuivre et de l'or comparativement aux niveaux HOMO et LUMO des polymères étudiés (travaux de sortie selon Sze ²⁵). Il est alors évident que l'injection d'électrons dans les polymères utilisés sera facilitée avec le calcium.

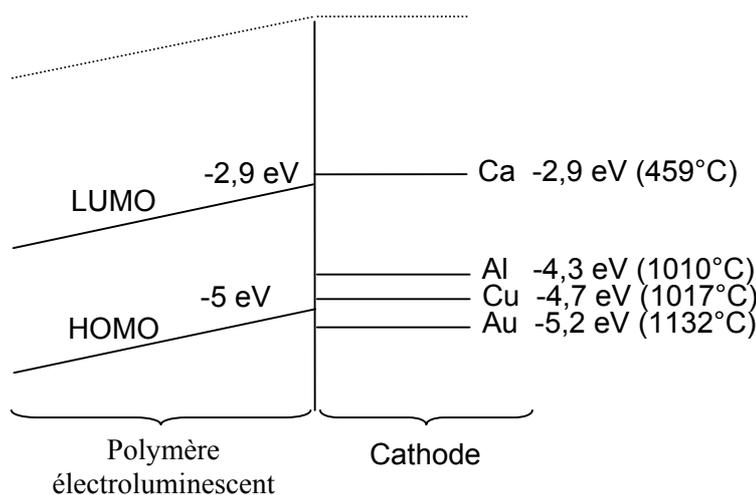


Figure 60 Travail de sortie des différents métaux utilisés en cathode, entre parenthèses figure la température à la pression de vapeur de 10^{-4} mbar

3.2.2.1. Résultats

La Figure 61 montre les caractéristiques $I-V$ et $L-V$ à température ambiante des PLEDs réalisées avec ces quatre métaux. Avec le calcium, les luminances sont 100 fois supérieures à celles avec l'aluminium ou le cuivre. Avec l'or, la luminescence est très faible et ce, à très fort champ électrique.

Les courbes $I-V$ présentent très clairement des seuils différents à partir desquels le courant croît très vite (quelques décades en 1 V). Ces seuils sont en fait relatifs à la tension de bande plate V_{bi} (*built-in potential*) à vaincre avant d'injecter des charges. On ne retrouve pas ces seuils sur les courbes $L-V$. Dans le cas du calcium, la luminance doit apparaître juste au-delà du V_{bi} . Par contre dans le cas du cuivre ou de l'aluminium, l'injection d'électron ne se réalise qu'à des tensions bien supérieures au V_{bi} car il faut que la barrière énergétique soit suffisamment réduite.

Théoriquement, dans le cas le plus simple du schéma de bande plate, V_{bi} équivaut à la différence des travaux de sortie entre l'anode et la cathode (cf. paragraphe 3.4). Relever graphiquement la valeur précise de V_{bi} est délicat à cause des courants de fuites présents pour $V < V_{bi}$ qui masquent le seuil réel. Cependant, on note clairement sur la Figure 61-a que

$$V_{bi}(Ca) \geq V_{bi}(Al) \geq V_{bi}(Cu) \geq 0 \geq V_{bi}(Au) \quad (25)$$

ce qui est cohérent avec les valeurs prédites considérant le niveau de l'anode ITO/PEDOT-PSS à environ -5 eV.

On note également sur la Figure 61-a que les courants de fuites sont fortement dépendants de la cathode utilisée. Ceci est relatif à la pénétration d'atomes métalliques dans la couche organique lors du dépôt de la cathode. Certains auteurs ont mis en évidence les problèmes de pénétration et/ou de diffusion d'atomes métalliques lors du dépôt sur matériaux organiques^{27, 116}. Les atomes d'or sont plus difficiles à évaporer que ceux de calcium, d'aluminium ou de cuivre. Ils pénètrent alors plus facilement dans la couche organique. Ceci est cohérent avec des courants de fuites plus importants avec l'or qu'avec le cuivre, l'aluminium et le calcium.

L'argent ($W_{Ag}=-4,6$ eV) a également été testé comme cathode. Aucune émission lumineuse n'a été observée et les courbes $I-V$ présentaient d'importants courants de fuites car l'argent diffuse fortement au sein de la structure.

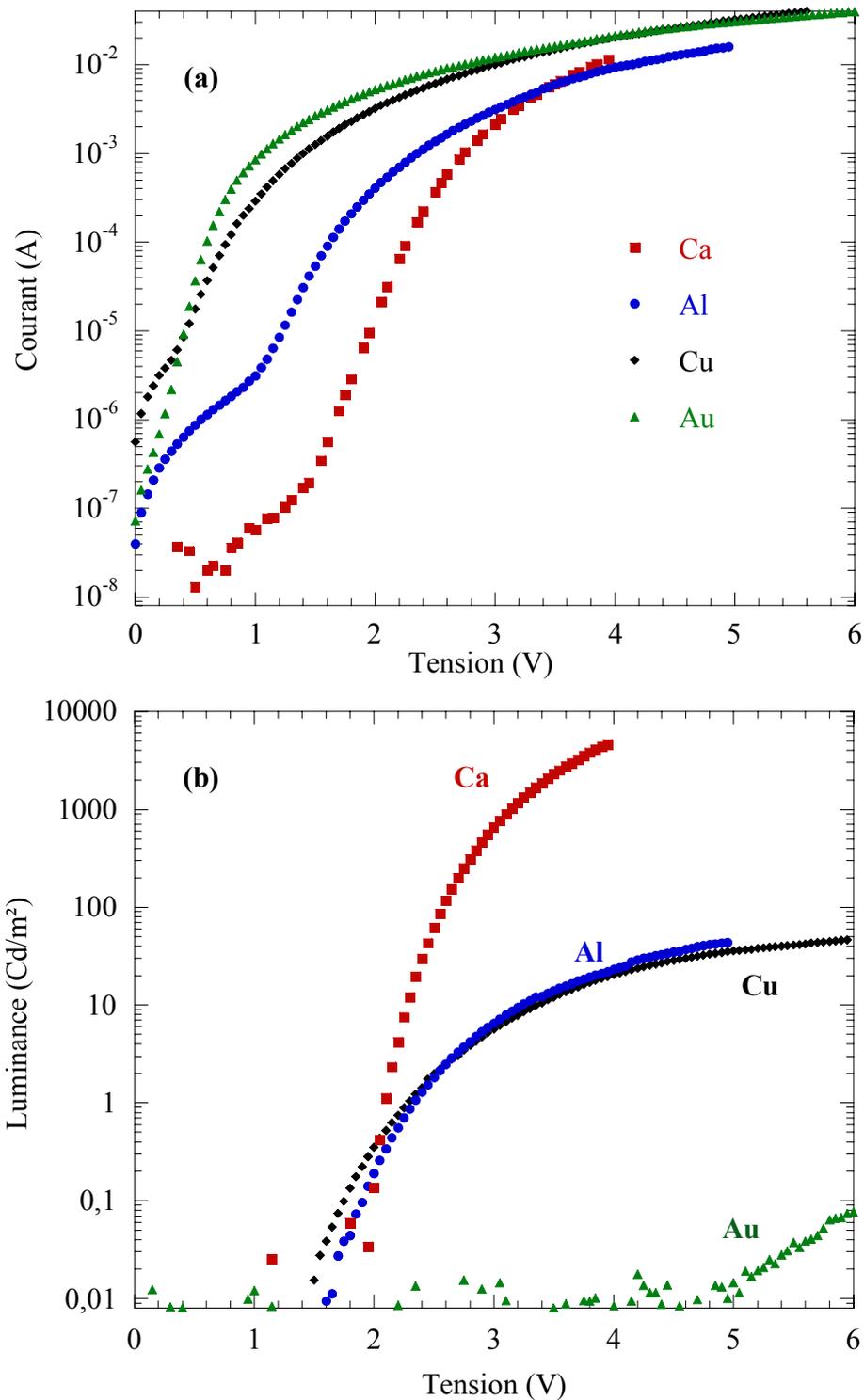


Figure 61 Courbes $I-V$ (a) et $L-V$ (b) de diodes du type ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Cathode pour différents métaux

Les courbes $I-V$ de la Figure 61-a présentent encore une particularité. **Les niveaux de courants atteints aux forts potentiels par ces quatre types de diodes sont du même ordre de grandeur.** Or, avec une cathode à fort travail de sortie, il est très peu probable d'injecter des électrons dans la LUMO du polymère car la barrière à franchir est trop importante (entre

1,4 et 2,3 eV). Par conséquent, **le transport des électrons influe peu sur le courant macroscopique**. Ceci implique que **les trous sont les charges majoritaires**.

Les polymères dérivés du *para*-phénylène vinylène (PPV) étudiés sont donc plus aisément **transporteurs de trous** que d'électrons. De nombreux articles soutiennent ces observations sur le MEH-PPV et sur d'autres poly(di-alkoxy-*para*-phénylène vinylène)^{44, 58, 59, 117-119}. La mobilité des trous est en effet rapportée entre 5.10^{-8} et 6.10^{-7} $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ alors que celle des électrons est inférieure de un à quatre ordres de grandeurs. Remarquons que les mesures de voltamétrie cyclique décrites au paragraphe 2.2.2 sont en accord avec cette conclusion car le polymère s'oxyde plus facilement qu'il ne se réduit.

3.2.2.2. Modélisation de la luminance par effet tunnel

Avec une **cathode en or**, l'injection d'électrons dans la LUMO ne peut se faire que par effet tunnel car la barrière à franchir est trop grande pour que l'on envisage une émission thermique dans la gamme de températures explorées. La luminance doit donc refléter un tel mécanisme. La Figure 62 représente la droite de Fowler-Nordheim tracée en utilisant la courbe luminance-tension d'une diode ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Au. La pente de la droite obtenue est relative à la hauteur de barrière suivant l'équation (4) (*cf.* page 36).

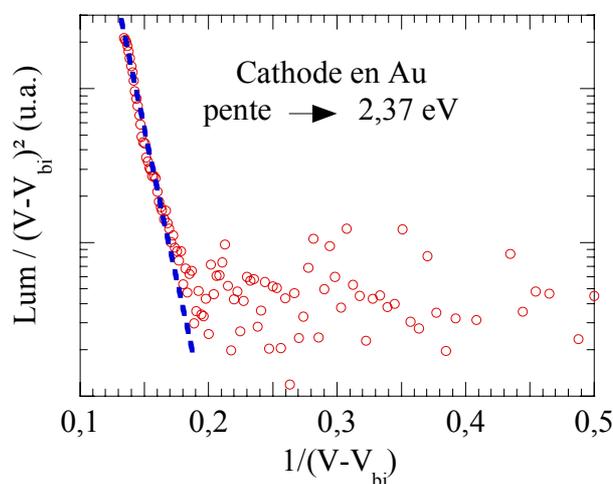


Figure 62 Tracé de Fowler-Nordheim pour la luminance d'une diode avec une cathode en Au

En supposant la masse effective de l'électron égale à la masse de l'électron libre, on calcule **une barrière de 2,37 eV entre le niveau de Fermi du métal et la LUMO du polymère**. Le travail de sortie de l'Au étant de -5,2 eV²⁵, le niveau LUMO est situé à **2,83 eV**. Cette valeur est en accord avec celle déduite par électrochimie (2,88 eV *cf.* 2.2.2.4).

Si on tient un tel raisonnement avec les **cathodes en cuivre et en aluminium**, on obtient des barrières à l'injection d'électrons respectivement de 0,76 eV et 0,72 eV. Ces résultats ne sont pas cohérents avec les travaux de sortie des métaux. Par conséquent, dans ces deux cas, l'injection d'électrons n'est pas limitée par un mécanisme d'injection de type tunnel.

3.2.3. Cathode du type LiF/Al

Comme présentée au paragraphe 3.2.1, une alternative au calcium est l'utilisation d'une fine couche de fluorure de lithium LiF évaporée sous une cathode d'aluminium. LiF est un matériau isolant électrique. C'est pourquoi, il est important que son épaisseur soit inférieure à un nanomètre (quelques couches atomiques uniquement). La Figure 63 montre les courbes I - V - L d'une diode ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/LiF(0,6 nm)/Al comparées à celles d'une diode ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/Ca/Al réalisée simultanément. Les luminances atteintes avec le LiF sont acceptables avec 6000 Cd/m² @ 5 V comparées à 14000 Cd/m² @ 5 V avec du Ca. La tension de seuil est inchangée (~ 2 V). Remarquons que les courants de fuites sont élevés sur la courbe Ca/Al présentée ici. D'autres structures de ce type ont été réalisées sans de telles fuites. Cependant, par souci de comparaison, la courbe présentée ici est celle d'une lame du même lot que celui de la diode avec LiF.

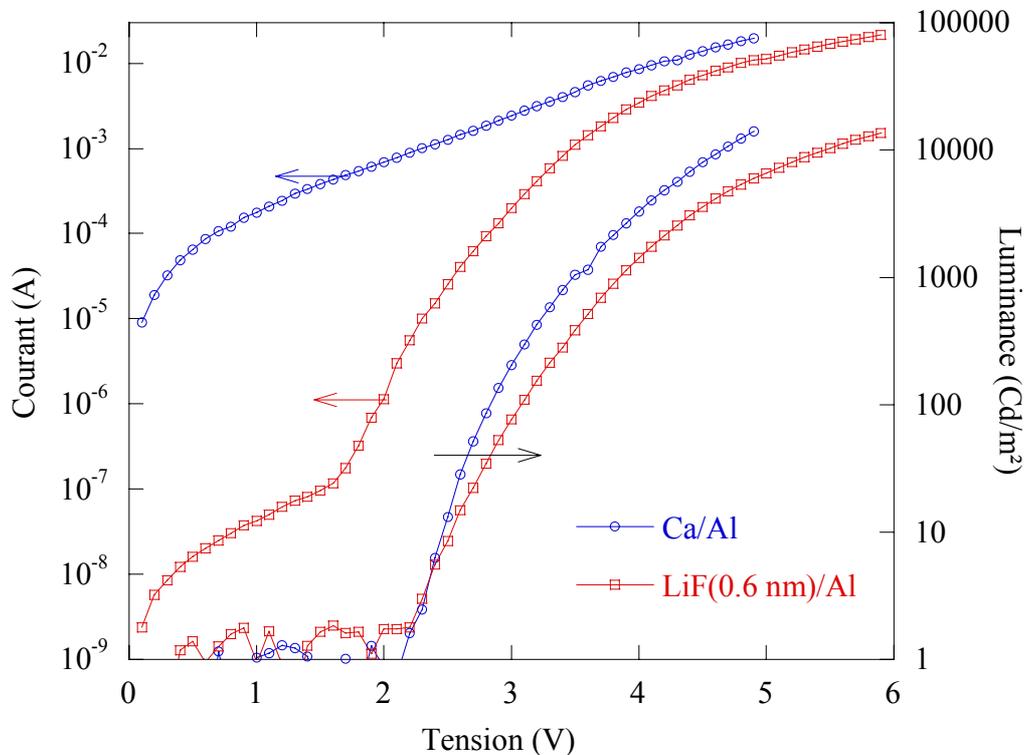


Figure 63 Courbes I - V - L de structures ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/Ca/Al et ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/LiF(0.6 nm)/Al

La Figure 64 montre les rendements énergétiques et quantiques atteints avec ces composants. Avec une cathode LiF/Al, ils sont du même ordre que ceux d'une diode au calcium. Les explications de l'injection d'électrons à partir d'une cathode LiF/Al sont variées et controversées. Notamment, il semblerait que LiF réagisse avec l'Al pour former AlF et libérer du Li qui dope alors l'interface polymère/cathode et favorise l'accumulation d'électrons^{108, 120}. Dans les cas des dialkoxy-PPVs, nous venons de voir que les trous sont majoritaires et que les électrons sont minoritaires. La nature isolante du LiF présente alors aussi l'intérêt de "ralentir" les trous tout en permettant l'injection d'électrons. C'est une des raisons expliquant un courant plus faible à tension donnée à la Figure 63 et des rendements quantiques meilleurs à faible courant (Figure 64-b).

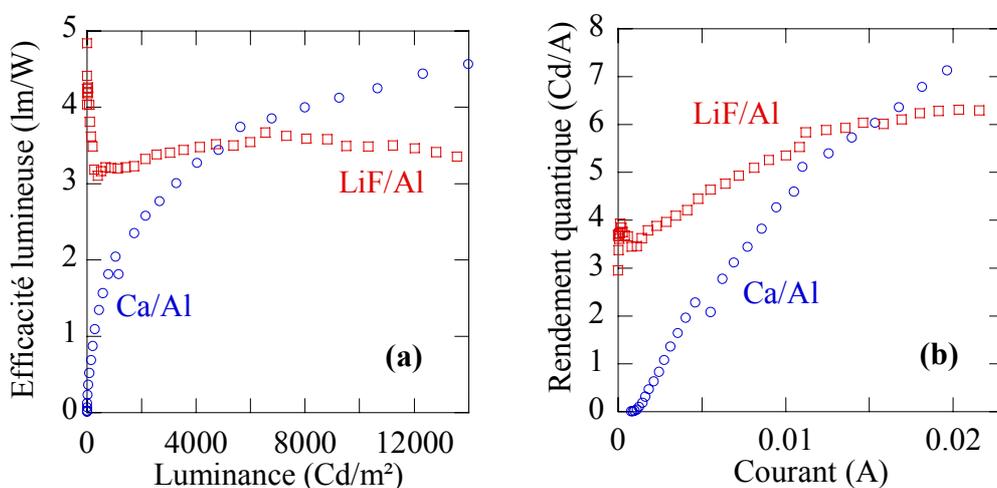


Figure 64 Efficacité lumineuse (a) et rendement quantique (b) de structures avec une cathode Ca/Al ou une cathode LiF(0,6 nm)/Al

L'utilisation de cathodes du type LiF/Al présente l'intérêt d'être relativement **stable à l'air** par rapport aux cathodes en calcium. Des performances comparables sont obtenues avec ces deux cathodes en terme de luminance, tensions de seuil mais aussi en terme de rendements. Il a été également montré que le calcium peut réagir avec le polymère et que ces réactions sont une cause de dégradation des OLEDs¹⁰¹. L'utilisation de LiF permet d'éviter ce phénomène. Par conséquent, **les cathodes de LiF/Al sont à privilégier pour la réalisation de dispositifs organiques électroluminescents.**

Cependant, dans la suite, nous privilégierons l'utilisation du calcium pour deux raisons. Premièrement, le mécanisme de transfert électronique dans le cas du LiF est très controversé et par conséquent, **l'étude des mécanismes de transfert est moins aisée** que dans le cas d'un contact métal/semi-conducteur organique. Deuxièmement, il nous est difficile expérimentalement de **maîtriser parfaitement l'épaisseur de LiF déposée**. Or, il a été

montré que cette épaisseur comprise entre 0,1 et 1 nm est déterminante au niveau des luminances mesurées ^{105, 121}. L'utilisation de LiF induit donc une importante erreur de reproductibilité sur les mesures.

3.3. Analyse des spectres de photoconduction

3.3.1. Mécanisme de photoconduction dans les polymères conjugués

Dans le cas des dispositifs à base de polymères conjugués, la littérature fournit des informations assez peu précises quant aux mécanismes de création de photocourant. Selon Harrison *et al.* ¹¹⁷, le photocourant proviendrait de l'absorption de photons par le polymère semi-conducteur. En effet, l'absorption de photons entraîne la formation d'excitons qui se dissocient pour former des porteurs de charges. Le photocourant, selon ce mécanisme, est alors généré à proximité de l'électrode qui offre la plus petite distance à parcourir pour les porteurs les moins mobiles, à savoir ici les électrons. Ainsi, en polarisation directe, on peut considérer que le photocourant provient de l'interface polymère/ITO. Dans le cas d'une polarisation inverse, le photocourant est dû au transport de trous issus de la dissociation d'excitons générés près de l'interface polymère/aluminium, comme le montre la Figure 65.

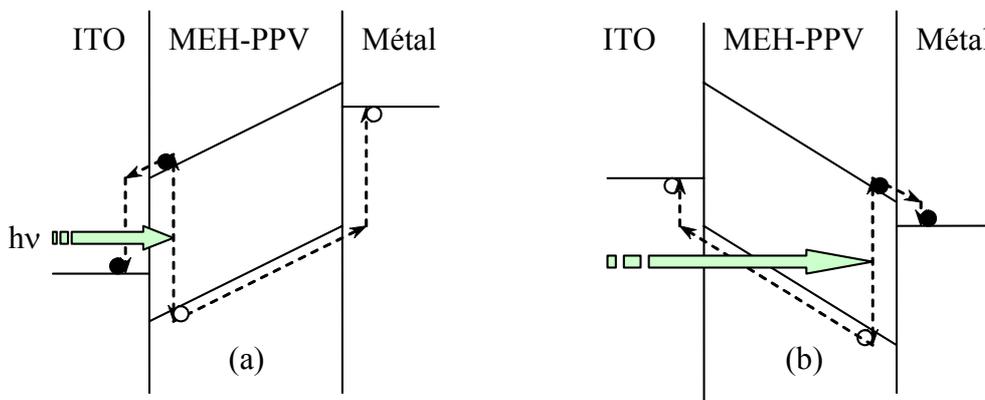


Figure 65 Génération de porteurs par absorption photonique en polarisation directe (a) et en polarisation inverse (b)

Une autre hypothèse consiste à considérer que le photocourant est généré par le transport de trous injectés depuis l'électrode polarisée positivement. En effet, lorsque l'apport d'énergie lumineuse est suffisant pour permettre à des trous de franchir la barrière de potentiel entre le niveau de Fermi de l'une ou l'autre des électrodes et le niveau HOMO du polymère, ces porteurs migrent sous l'effet du champ électrique appliqué à l'échantillon. Le photocourant ainsi créé dépend directement de la barrière de potentiel d'injection de trous, comme le

montre la Figure 66. On peut alors, par analyse des spectres de photocourant, déterminer les hauteurs de barrières énergétiques d'injections de trous, aussi bien par l'ITO en appliquant une polarisation directe, que par la cathode en polarisation inverse. Il suffit pour ce faire d'appliquer la loi de Fowler, qui, bien que développée à l'origine pour des matériaux inorganiques, semble relativement bien s'appliquer au domaine organique⁸¹.

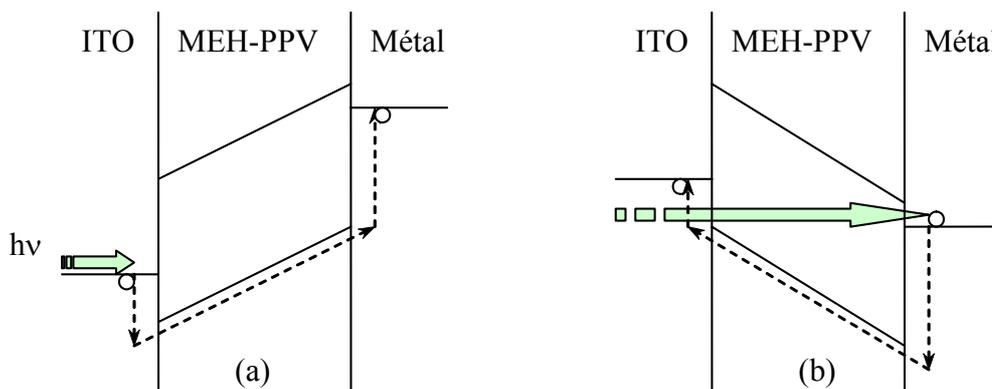


Figure 66 Injection de trous des électrodes vers le polymère par apport d'énergie lumineuse, en polarisation directe (a) et en polarisation inverse (b)

En réalité, on peut supposer que les deux phénomènes décrits contribuent tour à tour à l'établissement du photocourant. En effet, le gap du MEH-PPV est de l'ordre de 2.1 eV⁷³. Ainsi, si l'on suppose que les barrières d'injection de trous sont inférieures à cette valeur du gap et si l'on admet également que l'injection d'électrons ne conduit à l'apparition d'aucun photocourant du fait de la très faible mobilité de ces porteurs, on peut s'attendre a priori à observer sur les spectres de photoconduction la superposition successive du photocourant créé par l'injection de trous depuis les électrodes, puis du photocourant généré par la création de porteurs suite à l'absorption photonique du polymère.

3.3.2. Résultats expérimentaux

La Figure 67 représente les spectres de photoconduction obtenus sur une structure ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Ca/Al en polarisation directe et inverse ainsi que le spectre d'absorption du MEH-PPV.

En polarisation directe, l'électrode collectant les électrons est l'ITO. L'éclairement se fait au travers de cette électrode, il y a donc création de porteurs à proximité de cette interface. Les trous traversent, quant à eux, la couche de polymère pour être collectés par le calcium. L'allure du spectre de photoconduction suit donc celle du spectre d'absorption du matériau. On parle de **comportement symbatique**¹¹⁷.

En polarisation inverse, les électrons sont collectés par le calcium. Les créations de porteurs se font donc à proximité du calcium. Or, les photons doivent, pour atteindre cette zone, traverser la couche de polymère. Un certain nombre d'entre eux est absorbé par le matériau sans pour autant créer de photocourant. C'est pourquoi le spectre de photoconduction présente un puits correspondant au maximum d'absorption du polymère. Pour des photons de fortes énergies, le photocourant augmente à nouveau. L'origine de ce phénomène fait probablement intervenir des niveaux de haute énergie. On parle de **comportement antibatique** ¹¹⁷.

Par conséquent, les mesures de photoconduction sont en accord avec le fait que les électrons sont les porteurs minoritaires dans le MEH-PPV.

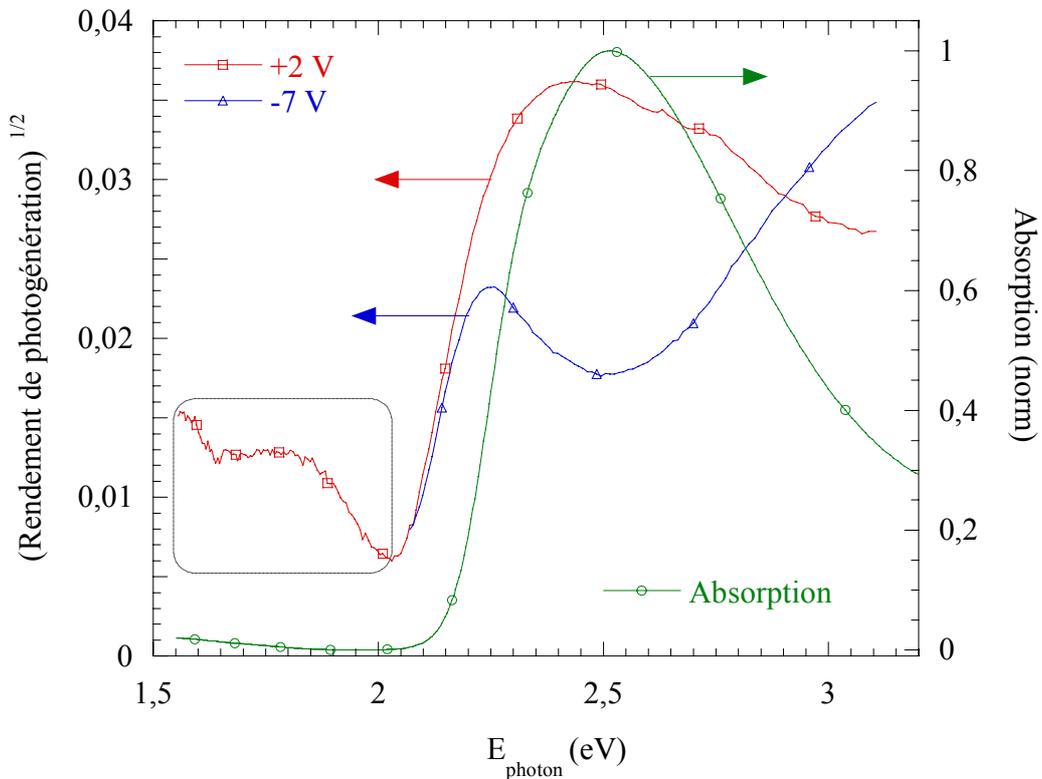


Figure 67 Spectres de photoconduction d'une structure ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Ca/Al en polarisation directe (+2 V) et inverse (-7 V) superposés au spectre d'absorption optique du MEH-PPV

Il faut remarquer que l'allure du spectre de photoconduction en polarisation inverse à la Figure 67, n'est observée qu'à condition que le film de polymère soit d'une **épaisseur suffisante** (>150 nm) afin que l'absorption préalable soit importante. Pour de faibles épaisseurs (<70 nm) nous avons remarqué que le spectre de photoconduction en polarisation inverse est similaire à celui en polarisation directe.

Sur les spectres, les points expérimentaux obtenus pour des photons d'énergie inférieure à 2 eV ne sont pas significatifs. Ils proviennent d'un **problème technique**. En effet, dans cette

gamme le monochromateur produit une lumière avec une composante de forte énergie due au **second ordre de la dispersion spectrale**. L'expérience ne permet donc pas de discerner des transitions électroniques d'énergie inférieure à 2 eV. Nous avons tenté de filtrer ces composantes avec un filtre optique à 600 nm. Cependant, aucune autre transition électronique n'a été distinguée. Par conséquent, le mécanisme de photogénération de porteur est unique: c'est celui décrit en Figure 65.

D'après l'équation (23) (page 75) de la théorie de Fowler sur la photoémission interne, le front de montée des courbes de photoconduction (en polarisation directe et inverse) permet d'évaluer la bande interdite du matériaux. On trouve alors une largeur de **bande interdite de 2,05 eV**. Cette valeur est cohérente avec le seuil du spectre d'absorption.

Pour conclure sur cette étude, **les hauteurs de barrières de potentiel aux interfaces métal/polymère n'ont pas pu être déterminées**. Par ailleurs, **le transport électrique dans ce matériau est assuré par les trous**. De plus, la limitation se fait dans le volume: **les électrons ne peuvent pas passer d'une électrode à l'autre** (Figure 65).

3.4. Evaluation expérimentale du "built-in potential"

3.4.1. Définition

La Figure 68 représente le schéma de bande simplifié d'un polymère entre deux électrodes possédant des travaux de sortie différents, pour différentes tensions appliquées. A la mise en contact des matériaux et à la mise en court-circuit du dispositif, les niveaux de Fermi des électrodes s'alignent. Les barrières aux interfaces sont, quant à elles, invariantes. Il en résulte la création d'un champ électrique \vec{F}_0 dans la structure. Ce champ s'oppose au transfert de trous de l'ITO vers le Ca et d'électrons du Ca vers l'ITO. Pour transférer ces charges il faut vaincre ce champ interne par l'application d'une tension V suffisante.

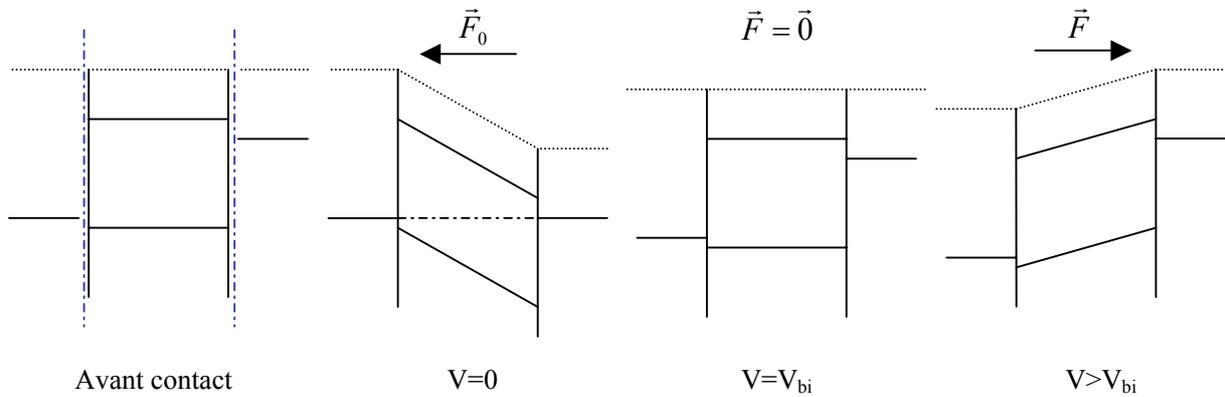


Figure 68 Schéma de bandes plates pour différentes tensions appliquées

On définit alors la tension de bande plate ou *built-in potential* (V_{bi}). Théoriquement, cette tension est égale à la différence des travaux de sortie des deux électrodes utilisées selon

$$qV_{bi} = W_{cathode} - W_{anode} \quad (26)$$

Le champ électrique réel (ou utile) F_u présent au sein du polymère n'est donc pas simplement le rapport de la tension appliquée V par l'épaisseur e du film mais est donné par

$$F_u = \frac{V - V_{bi}}{e} \quad (27)$$

3.4.2. Zone de charge d'espace

La représentation en bandes plates de la Figure 68 n'est valide que dans l'hypothèse d'une zone de charge d'espace (ZCE) homogène dont la largeur est l'épaisseur de la structure²⁹. Des

mesures capacitives ont été menées sur des PLEDs à base de MEH-PPV en fonction de la température et de la tension appliquée. La Figure 69 représente les courbes $C-V$ mesurées à différentes températures. Ces mesures sont faites avec un analyseur d'impédance *Solartron 1250* à 80 Hz et avec des variations sinusoïdales de ± 50 mV.

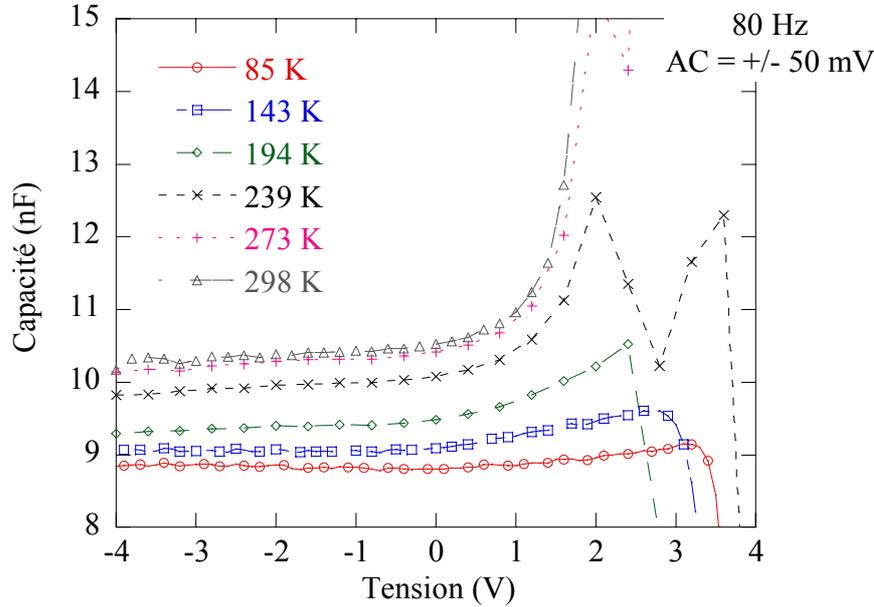


Figure 69 Mesures capacitives $C-V$ d'une structure ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV(55nm)/Ca/Al à différentes températures.

Pour des tensions négatives, la capacité est constante ce qui témoigne d'une **zone de charge d'espace présente sur l'ensemble de l'épaisseur** de MEH-PPV (55 nm). La capacité géométrique C est peu dépendante de la température. Elle est donnée par la formule suivante

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{e} \quad (28)$$

avec ϵ_0 la constante diélectrique du vide, ϵ_r la permittivité relative du matériau, S la surface de la PLED et e l'épaisseur de la ZCE. Considérant une surface S de 10 mm² et une épaisseur e indépendante de la température (pas de dilatation), il est possible de calculer **la permittivité relative** en fonction de la température. On obtient les valeurs présentées à la Figure 70. Ces valeurs sont en accord avec la permittivité relative du MEH-PPV relevée dans la littérature.

Une fois l'injection de porteurs effectuée, la mesure de capacité devient impossible et l'on obtient des valeurs chaotiques. Cette injection est thermiquement activée. C'est pourquoi l'injection de porteurs de charges se manifeste sur la Figure 69 à plus forte tension à froid (3.5 V @ 85 K contre 1.5 V @ 298 K).

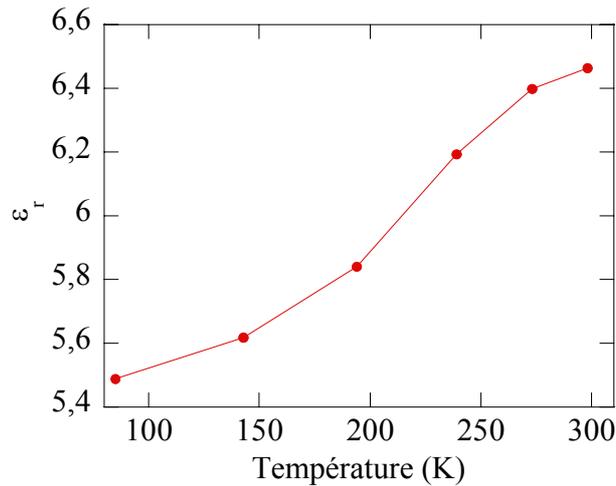


Figure 70 Permittivité diélectrique relative du MEH-PPV en fonction de la température @ 80 Hz

La conclusion de cette étude est que **l'épaisseur de la ZCE est au moins égale à l'épaisseur de la couche de polymère. Il n'y a pas de porteurs de charges libres dans la structure** tant que l'on n'en injecte pas.

3.4.3. Evaluation de la tension de bande plate par photoconduction

3.4.3.1. Principe

Lors de l'obtention d'un spectre de photoconduction, le photocourant obtenu est fonction du champ interne à la structure. Plus le champ électrique dans le polymère est important, plus les charges sont facilement collectées. La Figure 71 représente le spectre de photoconduction d'une structure ITO/MEH-PPV/Ca/Al pour des polarisations croissantes. Remarquons que ces spectres ne présentent pas le "puits" discuté à la Figure 67 car l'épaisseur de polymère utilisée ici est faible (environ 70 nm).

Plus la polarisation est grande plus le photocourant est grand. A tension appliquée nulle, le photocourant généré est non nul, ce qui témoigne de l'existence d'un champ électrique interne à la structure. C'est le *built-in potential* V_{bi} .

L'idée ici est de chercher à annuler le photocourant en polarisant la structure avec une tension positive égale au V_{bi} . Pour cela, il suffit de tracer le photocourant en fonction de la polarisation considérant un photon donné et d'extrapoler cette courbe à photocourant nul.

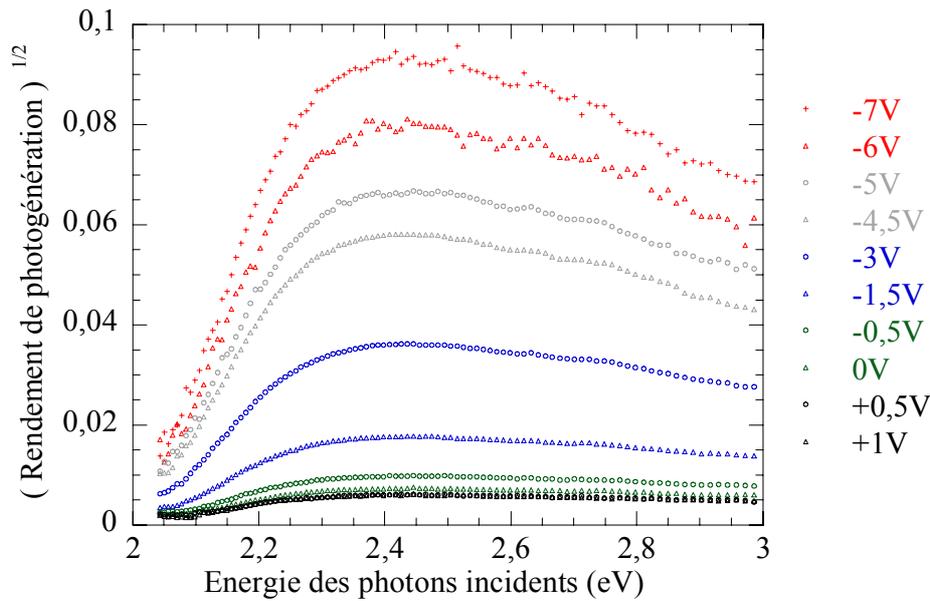


Figure 71 Effet de la polarisation sur le spectre de photoconduction d'une structure ITO/MEH-PPV/Ca

3.4.3.2. Résultats

Le tracé de la photoconduction en fonction de la polarisation n'est linéaire que pour de faibles valeurs de polarisations. C'est le cas de la Figure 72 qui traite le cas d'une structure ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/CaAl. L'extrapolation à photocourant nul permet d'évaluer une valeur de tension de bande plate $V_{bi} = 1,69 \text{ V}$ qui est alors trouvée indépendante du photon incident. Si on considère le travail de sortie du calcium à 3 eV^{25} et celui de l'ITO à $4,7 \text{ eV}^{31}$, on obtient un V_{bi} théorique de $1,7 \text{ V}$. Le résultat expérimental est parfaitement cohérent par rapport à la valeur théorique.

Cette approche systématique a aussi été appliquée dans le cas de dispositifs avec d'autres métaux de cathode. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 11

Avec une cathode en aluminium ou en cuivre, la tension de bande plate expérimentale est proche de la valeur théorique. Dans le cas d'une cathode en or, les courants de fuites très importants (*cf.* paragraphe 3.2.2.1) n'ont pas permis l'obtention d'un spectre de photoconduction significatif. Les très faibles photocourants n'ont pas été révélés par détection synchrone.

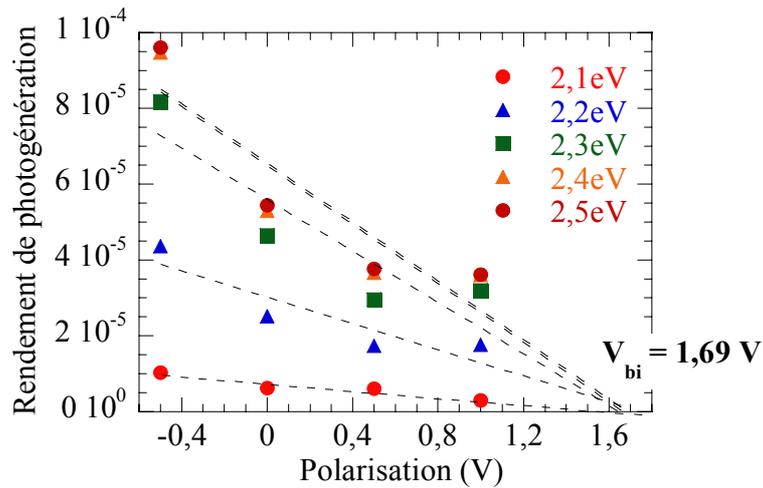


Figure 72 Détermination graphique du V_{bi} avec des photons incidents d'énergies différentes dans le cas d'une structure ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Ca

	Ca	Al	Cu	Au
V_{bi} expérimental	1,69 V	0,33 V	0,19 V	Non mesurable
V_{bi} théorique	1,7 V	0,4 V	0,2 V	-0,5 V

Tableau 11 Valeur de V_{bi} mesurée comparée à la valeur théorique considérant $W_{ITO}=4,7$ eV

Nous venons donc de décrire **une méthode expérimentale de détermination de la tension de bande plate V_{bi}** . Cette méthode est **fiable** mais reste limitée à des composants présentant un minimum de courants de fuites.

3.5. Effets de l'épaisseur de polymère électroluminescent

D'après les études précédentes, il n'y a pas de limitations à l'injection des porteurs de charges aux interfaces d'une structure ITO/PEDOT-PSS/polymère/Ca/Al. Le phénomène limitatif du transfert de charge est donc relatif au volume (*bulk*) de polymère émissif. L'étude de l'effet de l'épaisseur de ce polymère est donc pertinente.

La Figure 73 représente les courbes $I-V$ et $L-V$ obtenues avec différentes épaisseurs de BDMO-PPV : 40 nm, 90 nm, 130 nm, 190 nm et 350 nm.

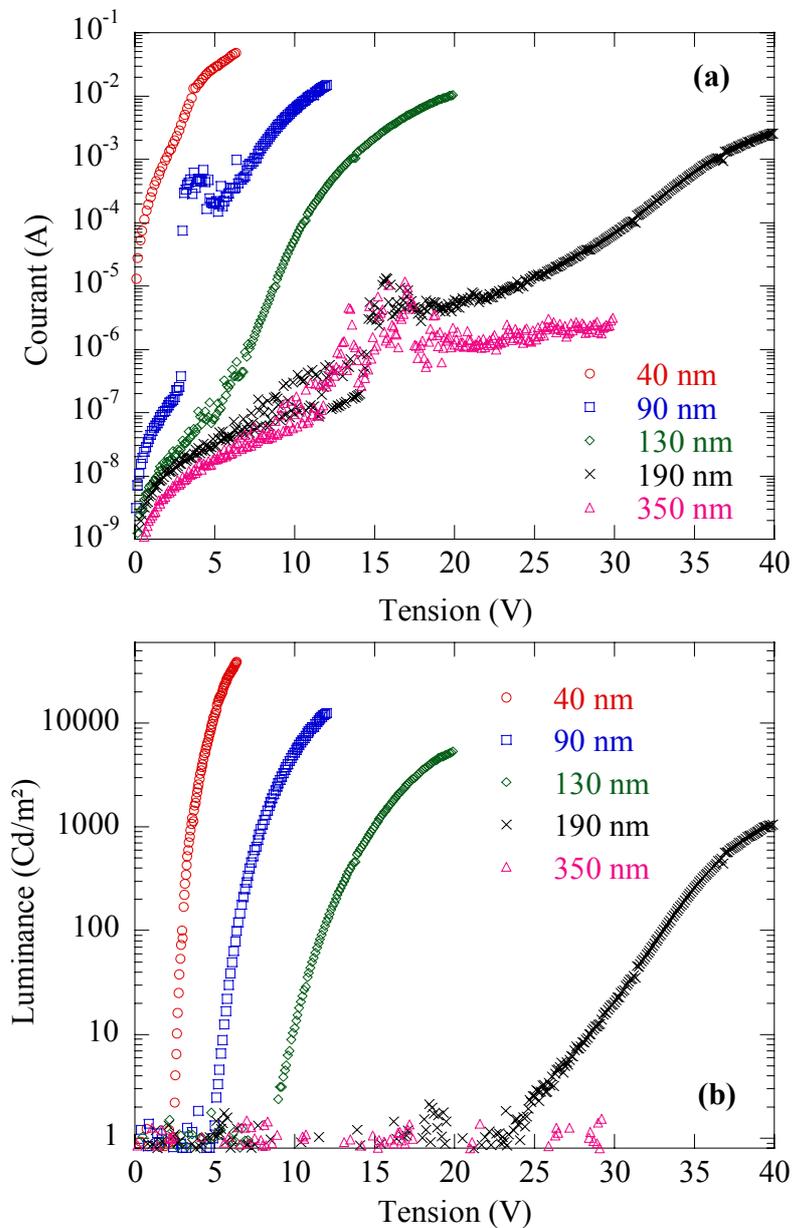


Figure 73 Courbes $I-V$ (a) et $L-V$ (b) pour différentes épaisseurs de BDMO-PPV

On remarque que plus le film de polymère est épais, plus les courants et les luminances sont faibles à une tension donnée. Le champ électrique dans la structure s'exprime comme le rapport de la tension appliquée par l'épaisseur de polymère. Par conséquent, pour l'obtention de courants et luminances comparables dans une structure épaisse il faut augmenter les tensions appliquées. Pour **des épaisseurs très grandes** (350 nm), **aucune luminescence** n'est observée dans la gamme 0-40 V. Dans ce cas, il faudrait appliquer des tensions encore supérieures, or, interviendrait alors le problème de claquage. Pour un film très fin (40 nm), la gamme de tensions appliquées est 0-6 V. On atteint alors des luminances très élevées (40000 Cd/m² @ 6.4 V et 50 mA). Remarquons que **les courants de fuites sont extrêmement dépendant de l'épaisseur** de BDMO-PPV : ils sont élevés pour des films fins (40 et 90 nm) et négligeables dans le cas de films plus épais. Ceci indique que ces courants de fuites sont due à des micro-courts-circuits au travers de la couche de polymère.

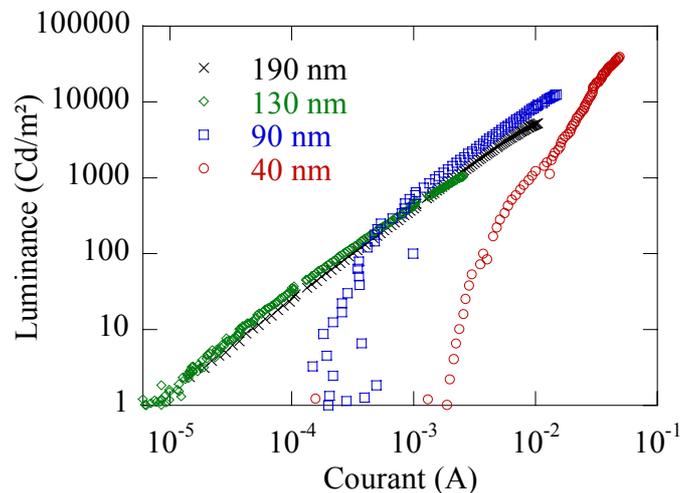


Figure 74 Luminance fonction du courant pour différentes épaisseurs de polymère

La Figure 74 montre l'évolution linéaire de la luminance en fonction du courant pour les différentes épaisseurs. Ces courbes sont superposées (sauf dans la zone des courants de fuites), ce qui implique que l'efficacité des PLEDs ne dépend pas de l'épaisseur. Dans les cas 40 nm et 90 nm, les courbes ne se superposent pas à cause des courants de fuites trop élevés. Cependant, elles se rejoignent lorsque les fuites deviennent négligeables par rapport au courant utile de conduction. Tout ceci est en accord avec une **zone de recombinaison electron-trou d'épaisseur très fine à proximité de la cathode**. Les électrons ne peuvent donc pas traverser la structure d'une électrode à l'autre.

3.6. Effets de la température sur les courbes I - V - L

L'étude des courbes I - V en fonction de la température permet d'analyser la nature des mécanismes de transfert de charges en distinguant notamment ceux qui sont thermiquement activés de ceux qui ne le sont pas. Cet outil a déjà été utilisé sur des structure ITO/.../Al pour étudier le transport des trous^{56, 61, 67, 122}, mais plus rarement sur des structures mixtes ITO/.../Ca¹²³. L'idée ici est d'étudier des structures mixtes ITO/.../Ca et de mesurer simultanément le courant et la luminance en fonction de la température. Comme nous l'avons vu précédemment, le courant est dominé par le flux de trous qui sont les porteurs de charges majoritaires. L'originalité réside, ici, dans l'objectif d'extraire de la luminance des informations relatives au transport des électrons qui sont les porteurs minoritaires.

3.6.1. Résultats expérimentaux sur une structure "mixte"

La Figure 75 représente les courbes I - V et L - V relevées à différentes températures entre 300 K et 89 K sur une structure ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Ca/Al. On distinguera trois domaines de tensions et de températures, notés **I**, **II** et **III**, correspondant à trois mécanismes de transfert de charges distincts.

Le transport dans le **domaine I** (pour $V < 1.5$ V @ 300 K et $V < 3.5$ V @ 89 K) est très faiblement dépendant de la température. De plus, dans ce domaine, aucune émission lumineuse n'est détectée. Par contre, dans les **domaines II et III** les processus mis en jeu sont fortement affectés par la température et une émission lumineuse est détectée.

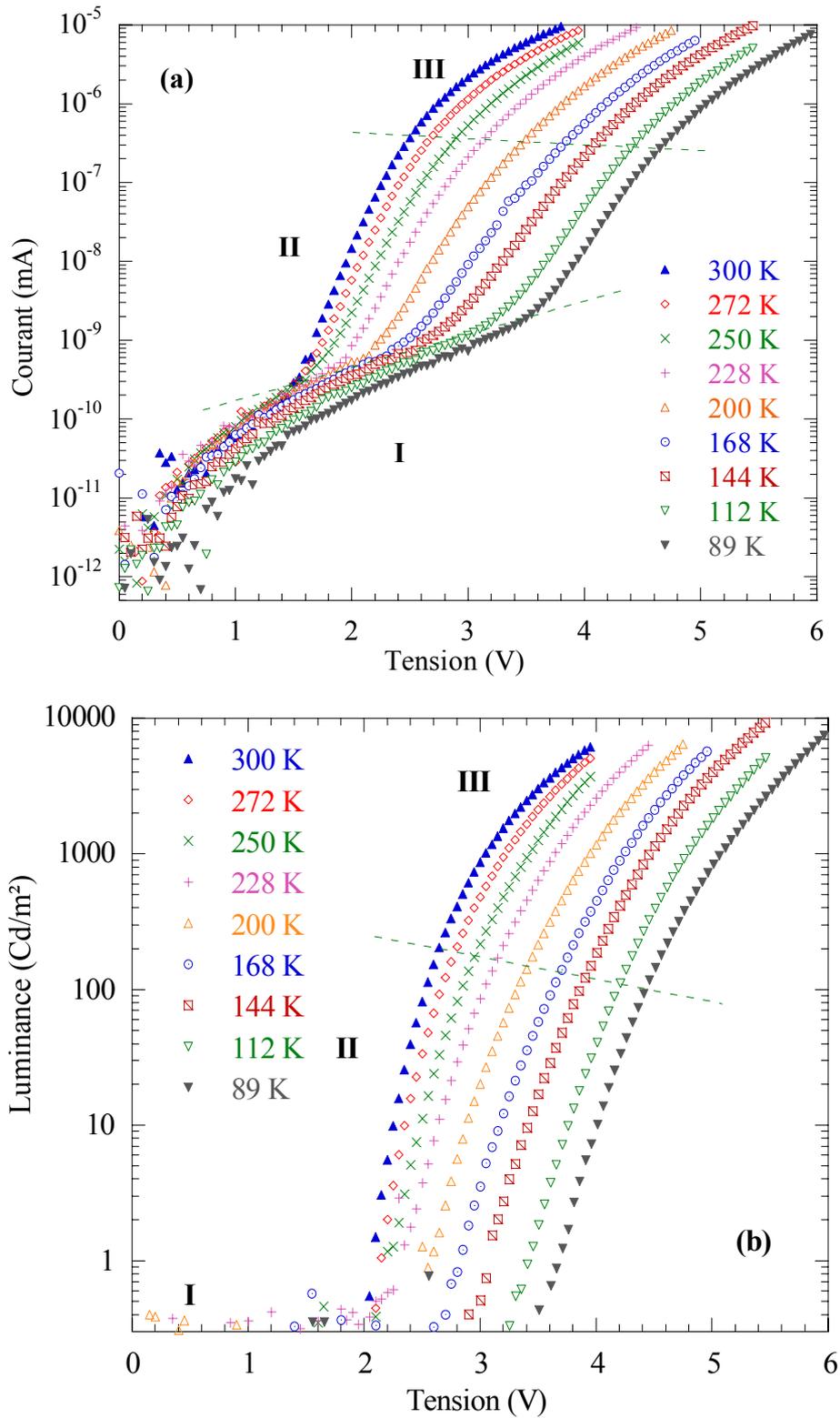


Figure 75 Courbes I - V (a) et L - V (b) d'une structure ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Ca/Al à différentes températures

3.6.2. Effets de la température sur les rendements

Sur les courbes $L-V$ (Figure 75-b), on remarque que l'émission lumineuse est dépendante de la température au même titre que l'est le courant sur la Figure 75-a. Il en est de même pour les rendements de luminescence calculés à partir de ces courbes (*cf.* Figure 76).

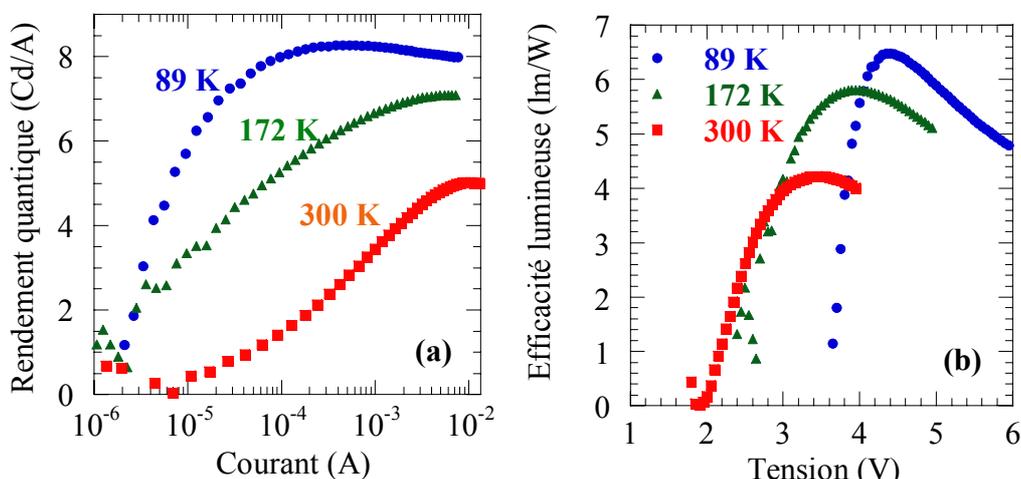


Figure 76 Rendement quantique (a) et efficacité lumineuse (b) à différentes températures

A basse température, les rendements quantiques et énergétiques sont meilleurs qu'à température ambiante. On obtient au maximum 8,2 Cd/A et 6,5 lm/W @ 89 K contre 5 Cd/A et 4,2 lm/W @ 300 K. Qualitativement, le diagramme de configuration, Figure 77, peut expliquer ce phénomène. L'énergie thermique apportée au système permet de peupler des états excités de plus haute énergie, ce qui entraîne l'élargissement du spectre d'électroluminescence (*cf.* paragraphe 3.8.1.1). Cependant, le chemin de désexcitation non radiatif (représenté en pointillés sur la figure) est accessible grâce à l'agitation thermique. Il y a donc perte d'efficacité. A basse température, ces niveaux sont moins accessibles et donc il y a moins de perte par le chemin non radiatif. Dans ce cas, le rendement de photoluminescence est augmenté par abaissement de la température ¹²⁴.

Par ailleurs, le rendement quantique est gouverné par la balance de charges entre trous et électrons. Dans les dialkoxy-PPV les trous sont majoritaires. La mobilité des trous est affaiblie à basse température ⁴⁵, celle des électrons aussi. Cependant la recombinaison électron-trou se faisant à l'interface polymère/Ca, Bozano *et al.* ¹²³ ont proposé que la balance des charges soit alors améliorée à basse température.

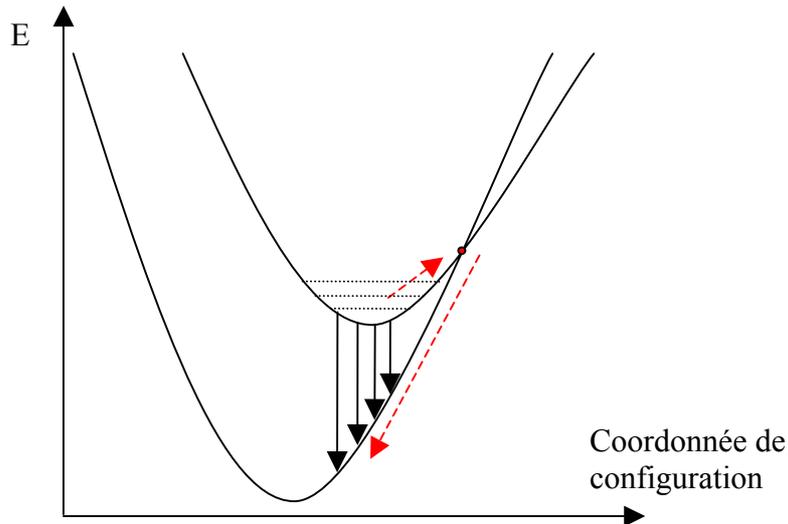


Figure 77 Diagramme de configuration

L'augmentation des rendements à basse température est un des atouts de la technologie OLED comparé à la technologie LCD, pour laquelle les dispositifs sont inutilisables à basse température.

3.6.3. Courbes d'Arrhénius et énergies d'activation

Les courbes $I-V$ et $L-V$ en fonction de la température permettent de tracer expérimentalement les courbes d'Arrhénius associées au courant et à la luminance (Figure 78).

Si on suppose que l'activation thermique du courant et de la luminance se fait selon une loi d'Arrhénius, la pente des droites ci-dessous fournit l'énergie d'activation du phénomène. On peut alors déduire l'énergie d'activation en fonction de la tension appliquée au sein de chacun des domaines **I**, **II** et **III**. Les variations de ces énergies d'activation déduites des diagrammes d'Arrhénius en fonction de la tension appliquées sont présentées à la Figure 79. L'analyse de ces données expérimentales est discutée dans le paragraphe suivant.

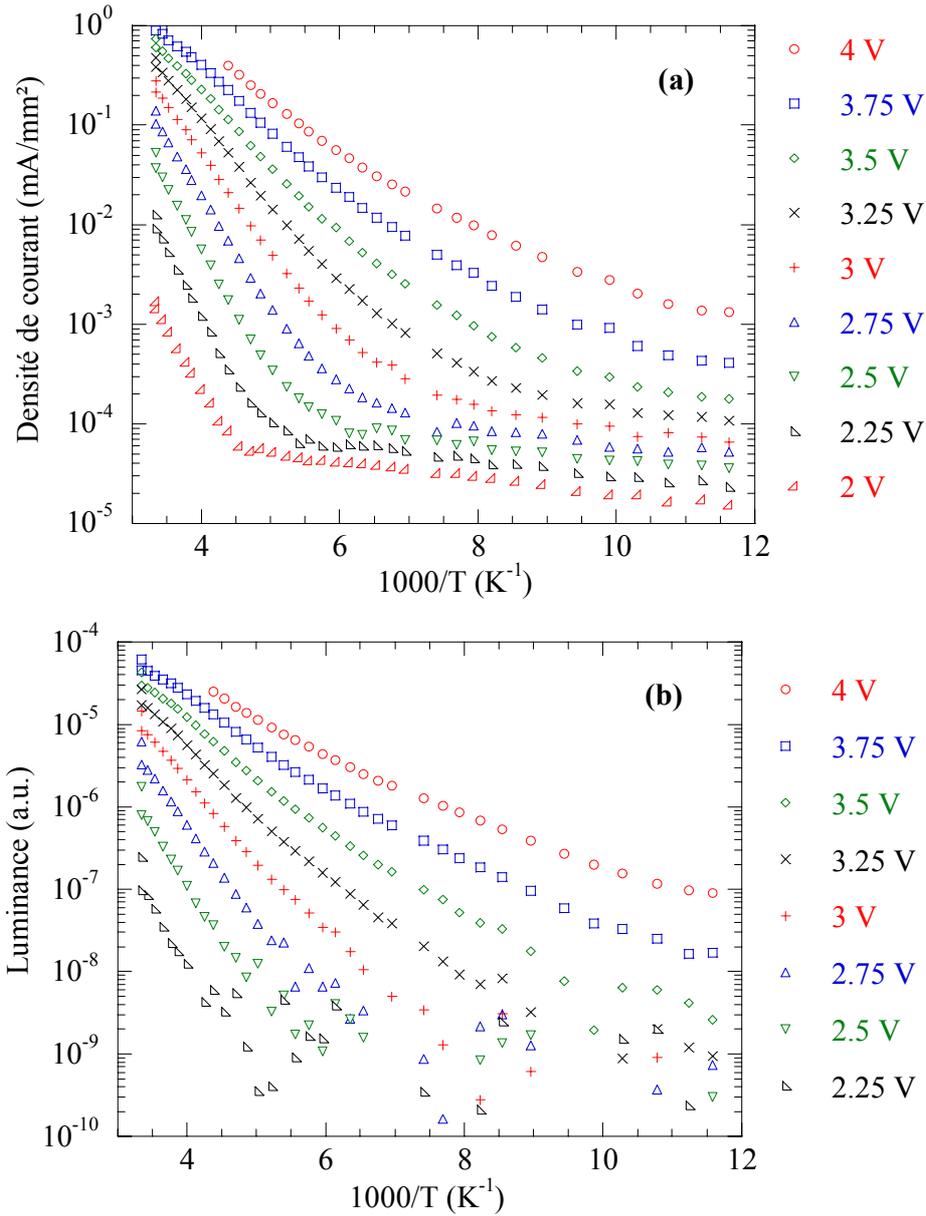


Figure 78 Courbes d'Arrhénius pour le courant (a) et pour la luminance (b) à différentes tensions

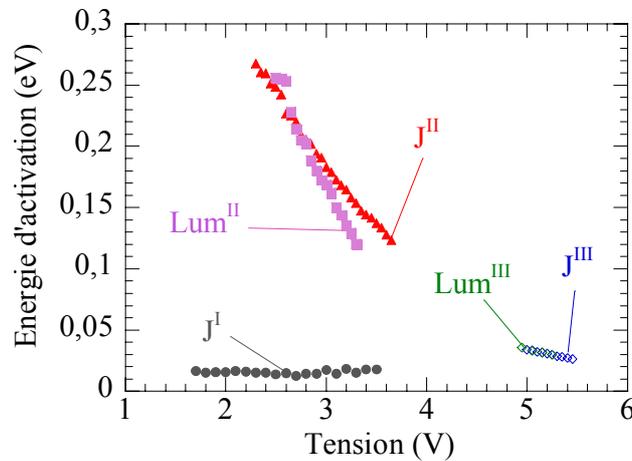


Figure 79 Energies d'activations déduites des courbes d'Arrhénius en fonction de la tension appliquée: J^I , J^{II} et J^{III} pour les courants et Lum^{II} et Lum^{III} pour la luminance dans les domaines I, II et III

3.7. Discussion des mécanismes de transport de charges

Nous discutons, ici, les mécanismes de transfert de charges qui apparaissent dans les trois domaines de tension et de température **I**, **II** et **III** définis Figure 75.

3.7.1. Préliminaires

D'après le schéma de bandes plates théoriques, pour une structure ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Ca/Al, tant que la tension directe appliquée V_{ap} est inférieure à la tension de bande plate V_{bi} le champ électrique dans le polymère s'oppose au transfert de trous émanant de l'anode et d'électrons émanant du calcium. Par ailleurs, les barrières de potentiel pour les électrons, entre l'ITO et le MEH-PPV et pour les trous entre le calcium et le MEH-PPV, sont de l'ordre de 2 eV. A ces faibles tensions, on ne peut donc pas envisager le transfert de trous depuis le calcium et d'électrons depuis l'ITO/PEDOT-PSS. Ainsi, dans tous les cas la résistance du polymère R_{poly} est quasi-infinie. Cependant, nous avons observé des courants directs et inverses du même ordre de grandeur dans le domaine **I** des basses tensions (*cf.* Figure 59). Ceux-ci imposent l'existence d'une résistance de fuite (R_{leak}) en parallèle avec le polymère. Dans ce cas, le schéma électrique équivalent à la structure est donné Figure 80. Précisons, que les résistances mises en jeu ne sont pas nécessairement ohmiques.

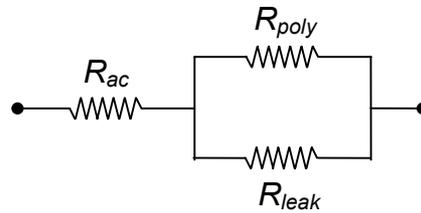


Figure 80 Schéma électrique équivalent d'une structure ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Ca/Al

La résistance d'accès R_{ac} représente la contrainte due à l'ITO et au PEDOT-PSS et R_{leak} la résistance de fuite. La résistance équivalente est donc :

$$R_{eq} = R_{ac} + \frac{R_{poly} R_{leak}}{R_{poly} + R_{leak}} \quad (29)$$

3.7.2. Domaine I

Avec ce qui précède, dans le domaine **I**, R_{poly} est très grand comparé à R_{leak} . Dans ce cas, la résistance équivalente de la structure s'écrit :

$$R_{eq} \approx R_{ac} + R_{leak} \quad (30)$$

Dans le **domaine I**, les courants ne croissent que d'une décade lorsque la tension est triplée. Ces courants sont très faiblement activés thermiquement avec une énergie d'activation indépendante du champ électrique voisine de **14 meV** (cf. Figure 79). Pour interpréter ces observations, on peut admettre, vue la rugosité des substrats et la facile diffusion des électrodes métalliques évaporées à travers le film de polymère, qu'il se forme des filaments conducteurs (*pin-holes*) pouvant être considérés comme des "courts-circuits". Ces "courts-circuits" ne traversent pas la totalité de la structure du calcium à l'ITO car le comportement en température de tels "courts-circuits" devrait être métallique avec une augmentation de la conductivité à basse température. Or, nous observons une faible activation thermique de type semi-conducteur dans le **domaine I** caractéristique d'une conduction par *hopping* dans les polymères conducteurs. Alors, R_{leak} est faible devant R_{ac} qui se limite aux **surfaces en regard entre *pin-holes* et PEDOT-PSS** (surface utile S_u). Dans cette hypothèse, la résistance équivalente de la diode se limite à R_{ac} et à partir des données expérimentales, il est possible de remonter à la valeur de S_u .

A température ambiante, le courant de fuite pour une tension de 1 V est voisin de 10^{-7} A. Dans ce cas, R_{ac} sur le domaine I vaut $10^7 \Omega$. L'épaisseur de PEDOT-PSS étant de 60 nm et sa conductivité de $2 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ (cf. paragraphe 3.1.1.1), la surface utile S_u est donc voisine de $30 \mu\text{m}^2$. Pour une diode de surface totale 10 mm^2 , les *pin-holes* ne représentent alors que 3 ppm de la surface totale.

La très faible activation thermique dans le domaine **I** est alors due aux variations de conductivité du PEDOT-PSS en fonction de la température.

Il faut noter que les courants de fuites varient d'une diode à l'autre. Ils peuvent alors être considérés comme un indicateur de la qualité des diodes. Cependant, comme leur valeur demeure faible comparée aux courants de conduction, ils ne contribuent pas de manière significative à une baisse du rendement de luminescence.

3.7.3. Domaine II

Le domaine **II** correspond à l'augmentation brutale du courant dans le dispositif. Celle-ci se manifeste à partir d'une tension minimale (de 1.6 V @ 300 K jusqu'à 3.6 V @ 89 K) qui coïncide avec l'apparition de luminescence et que l'on appellera tension de seuil ou *turn-on voltage* V_{to} . Pour une tension appliquée $V_{ap} > V_{to}$, le champ électrique F est alors suffisant pour que les porteurs puissent vaincre la contrainte à leur migration et, comme le montre la Figure 75-a, la diode se débloque. Dès lors, la résistance du polymère R_{poly} devient plus faible

que la résistance de fuite R_{leak} . De plus, dans le domaine **II**, la diode devenant passante, la surface utile est celle de l'électrode métallique ($S_u = 10 \text{ mm}^2$). Il s'en suit que R_{ac} ne vaut plus que 31Ω (cf paragraphe 3.1.1.1) et la résistance équivalente R_{eq} est donnée par :

$$R_{eq} = R_{ac} + R_{poly} \approx R_{poly} \quad (31)$$

Nous avons vu préalablement que le courant est principalement constitué de trous qui sont les porteurs majoritaires. Nous allons analyser dans le domaine **II**, le phénomène de **transport par trous** grâce aux **courbes courant-tension**. Cependant, l'injection d'électrons dans le polymère est nécessaire pour expliquer la luminescence. Les **courbes luminescence-tension** renseignent alors, en partie au moins, sur les **mécanismes de transfert des électrons**. Cette distinction semble réaliste car à la Figure 79, les courbes des énergies d'activation en fonction de la tension font apparaître des pentes différentes (relatives à des mécanismes différents) pour les courbes $I-V$ et les courbes $L-V$ au sein du domaine **II**. Staudigel *et al.*¹²⁵ ont également reporté le même type d'énergies d'activation pour la luminance et le courant dans le cas d'OLEDs à base de petites molécules. Par contre sur la Figure 79, on verra que dans le domaine **III**, une telle distinction n'est plus valide car alors la luminance semble refléter la capacité des trous à traverser la couche de polymère.

Notons, dans un premier temps, que les courants sont ici fortement dépendants de la tension appliquée quelle que soit la température étudiée. Par ailleurs, les données bibliographiques et nos études préliminaires indiquent que les barrières aux interfaces Ca/MEH-PPV pour les électrons et ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV pour les trous n'excèdent pas 0,1 eV. Enfin, vu le caractère fortement désordonné du matériau, on peut envisager, notamment près des interfaces, une forte densité d'états électroniques localisés distribués en énergie qui faciliterait une injection de porteurs par *hopping*.

Par ailleurs, la Figure 78-a montre que les courants sont activés thermiquement de façon significative. Par conséquent, une **contrainte** de type **barrière** ou de type **puits** apparaît. Elle requiert une émission thermoionique et s'atténue quand la tension croît. Les deux cas sont envisagés ci-après.

3.7.3.1. 1^{er} cas: présence de barrières de potentiel

La Figure 81 représente schématiquement la barrière énergétique limitant le transfert des trous sur la HOMO du polymère. L'origine physique microscopique de cette barrière peut être le passage entre deux zones conjuguées comme le saut inter-chaine.

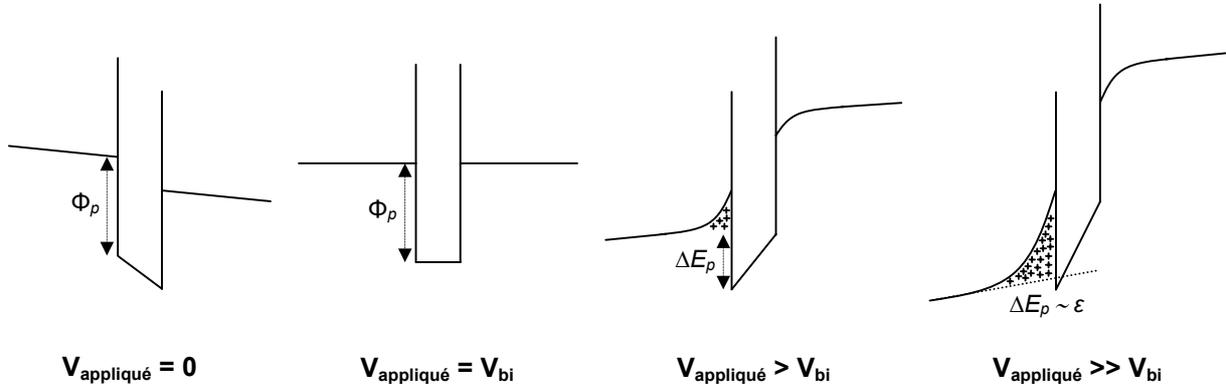


Figure 81 Représentation schématique de la barrière énergétique limitant le transfert de trous

A l'équilibre thermodynamique, le champ interne est contraire au transport des trous. Ce n'est qu'à des tensions appliquées supérieures à V_{bi} que les trous sont transportés de l'anode vers la cathode dans la bande HOMO. Ils rencontrent alors une barrière énergétique Φ_p . Cette zone "non conductrice" est naturellement de résistivité supérieure à celle des zones conjuguées. Elle supporte donc le champ électrique en grande partie. Elle est, sur l'exemple, plus étroite que les zones de conjugaisons.

Pour une tension appliquée supérieure à la tension de bande plate, l'accumulation de trous engendre la création d'une zone de charge d'espace (ZCE). Cette ZCE provoque un abaissement de la barrière de potentiel alors réduite à ΔE_p qui dépend de la tension appliquée V_{ap} . Pour des champs internes moyens, cette barrière est franchie par émission thermoïonique suivant la relation :

$$J_p = A^* . T^2 . \exp\left[-\frac{\Delta E_p}{kT}\right] \quad (32)$$

Pour $V_{appliqué} \gg V_{bi}$, la barrière est réduite au point d'être quasiment annihilée. Le champ interne important déforme la zone non-conjuguée fortement de telle sorte que la barrière résiduelle peut être très facilement franchie par effet tunnel et thermoïonique.

Après passage de ce défaut, la Figure 81 présente une autre ZCE due à l'accumulation d'électrons sur la LUMO. Cette courbure de bande est cependant moins prononcée car, dans les PPVs utilisés dans ce travail, les trous sont majoritaires.

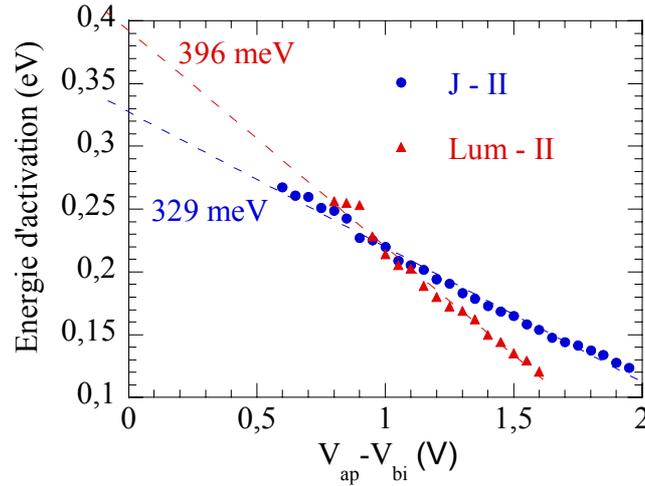


Figure 82 Energies d'activations dans le domaine II pour une contrainte de type barrière

La Figure 82 montre les énergies d'activation en fonction de $V_{ap} - V_{bi}$. Une telle représentation permet d'extrapoler la valeur de la barrière $\Phi_p = 329 \text{ meV}$. Si on considère que le transport des électrons est soumis également à une contrainte de type de barrière Φ_n suivant un schéma inverse de celui représenté à la Figure 81, alors l'information contenue par le signal de luminescence (dans le **domaine II**) permet de même d'accéder à la valeur de $\Phi_n = 396 \text{ meV}$.

La barrière trouvée pour les électrons est supérieure à celle trouvée pour les trous, ce qui est cohérent avec le fait que le courant macroscopique soit dû en majorité aux trous. D'après ces valeurs, le courant de trous est environ deux fois plus important que le courant d'électrons car

$$\frac{J_p}{J_n} \propto \exp\left(\frac{\Phi_p}{\Phi_n}\right) = \exp\left(\frac{329}{396}\right) = 2,3 \quad (33)$$

Or, les études de structures à un seul type de porteur ont montré une différence de courant de plusieurs ordres de grandeur. Remarquons de plus qu'une telle modélisation est délicate car les pertes de champ électrique dans chacune des barrières sont inconnues.

Cependant, on remarque que sur ce domaine **II**, la pente de $\log I = f(V)$ décroît quand la température s'abaisse de 300 à 100 K, ce que ne peut expliquer la formule de l'émission thermoïonique avec le champ à la puissance 1.

3.7.3.2. 2^{ième} cas: présence de puits Coulombiens

Afin de lever ces ambiguïtés, il faut considérer qu'après une facile injection des trous à l'interface, les porteurs sont piégés sur des centres coulombiens situés dans la bande interdite du polymère. Si Φ_p est l'énergie d'ionisation de ces centres lorsque $V_{ap} = V_{bi}$ (champ électrique

nul), pour poursuivre leur mouvement sous l'effet du champ F , les porteurs n'auraient plus qu'à franchir une barrière de potentiel donnée par :

$$W = \Phi_p - \beta.F^{1/2} \text{ avec } \beta = \left(\frac{q}{\pi.\epsilon_r^\infty.\epsilon_0} \right)^{1/2} \text{ et } F = \frac{V_{ap} - V_{bi}}{e} \quad (34)$$

Le courant est alors donné par une loi de type Poole-Frenkel selon :

$$J = K.\mu.F.\exp\left(-\frac{\Phi_p - \beta.F^{1/2}}{k_B T}\right) \quad (35)$$

avec K une constante.

Sur la faible plage de tension du domaine II, cette loi d'évolution semble bien vérifiée, comme le montre la Figure 83 avec une évolution linéaire de $\log(I/(V_{ap}-V_{bi}))$ en fonction de $(V_{ap}-V_{bi})^{1/2}$.

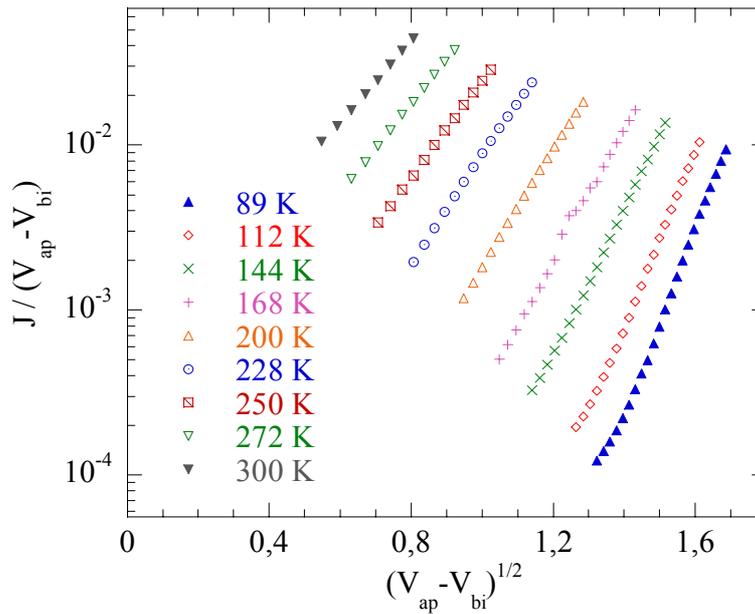


Figure 83 Validation d'un mécanisme de type Poole-Frenkel dans le domaine II

De plus, dans ce cas, comme attendu, la dépendance courant-tension s'accroît quand la température diminue.

A partir des énergies d'activation W , déduites des diagrammes d'Arrhénius de la Figure 78, il est alors possible de déduire l'énergie d'ionisation des centres mis en cause en représentant W en fonction de $(V_{ap}-V_{bi})^{1/2}$. L'extrapolation à champ électrique nul sur la Figure 84 conduit à $\Phi_p = 435 \text{ meV}$. De même que précédemment, l'information sur la luminance renseigne sur la

contrainte au transfert d'électrons. Dans ce cas, l'énergie d'ionisation des puits Coulombiens mis en jeu pour les électrons est de $\Phi_n = 565 \text{ meV}$. Une fois de plus, la contrainte au transfert d'électrons est supérieure à celle du transfert de trous ce qui est cohérent avec les résultats précédents. La valeur de Φ_p est confirmée par l'étude de l'effet de la température sur les courbes $I-V$ de structure "tous trous" du type ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Au qui donne une valeur de 437 meV .

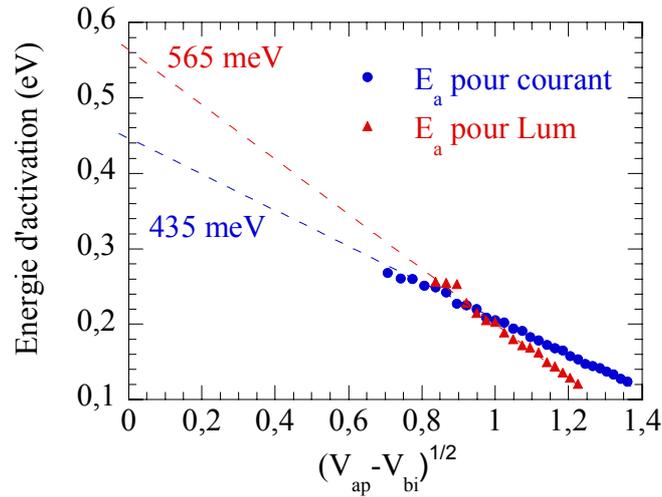


Figure 84 Energies d'activations dans le domaine II pour une contrainte de type puits coulombien

Ces deux types de puits coulombiens forment alors des niveaux pièges dans la bande interdite du polymère selon le schéma de la Figure 85.

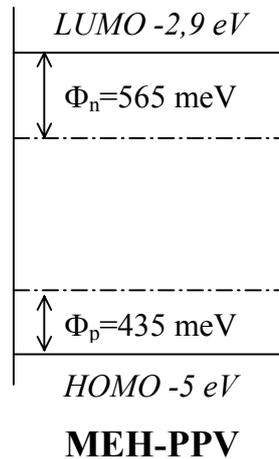


Figure 85 Représentation schématique des niveaux pièges des polymères

L'analyse des niveaux pièges dans ce type de polymère a été abondamment menée dans la littérature. Gaudin *et al.*¹²⁶ ont mesuré par Q-DLTS (pour *Charge Deep Level Trap Spectroscopy*) une énergie d'ionisation des pièges du PPV comprise entre 0,49 eV et 0,53 eV pour les trous et comprise entre 0,4 eV et 0,42 eV pour les électrons. Ces valeurs sont

comparables à celles trouvées ici. Malm *et al.* ont également mesuré, par la technique des Courant Stimulés Thermiquement (TSC), des niveaux pièges comparables¹²⁷. Cependant, à l'inverse des valeurs de Gaudin *et al.*, les pièges pour les électrons sont ici plus profonds que les pièges pour les trous, ce qui est cohérent avec une mobilité des trous supérieure. Une fois de plus, les valeurs trouvées ne permettent pas de rendre compte de l'écart de mobilité de plusieurs décades. Par conséquent, d'autres considérations sont à considérer pour rendre compte des différences de mobilité entre électrons et trous : par exemple, les **densités de pièges**, inconnues ici, sont probablement des facteurs déterminants.

3.7.3.3. Discrimination entre puits et barrières

Nous cherchons ici à discriminer les deux mécanismes proposés, à savoir si la contrainte au transport est une barrière énergétique avec un modèle en F à la puissance 1, ou un puits de potentiel avec un modèle en F à la puissance $1/2$. Pour cela, nous proposons d'observer les énergies d'activation W calculées à partir des diagrammes d'Arrhenius. L'optimisation de n dans l'évolution de W en fonction de $(V_{ap}-V_{bi})^{1/n}$ à la Figure 86 fournit **$n=1.77$** . Cette valeur est plus proche de 2 que de 1, ce qui laisserait penser que **l'hypothèse des puits est plus probable que celle des barrières énergétiques.**

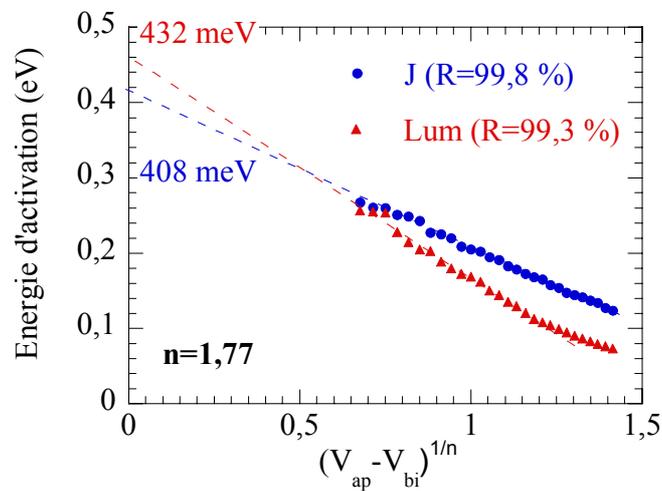


Figure 86 Optimisation de n dans l'évolution de W en fonction de $(V-V_{bi})^{1/n}$

D'autres hypothèses telles qu'une limitation par charge d'espace (SCLC) ont été proposées par divers auteurs pour expliquer les courants observés dans le domaine **II**^{45, 56}. Mais, nous semble-t-il, avant de parler d'intervention de charge d'espace, faudrait-il encore que celle-ci se soit formée. C'est ce qui nous semble être le cas aux "fortes" tensions quand on observe une saturation des courbes $I-V$ dans le domaine **III**.

3.7.4. Domaine III

Dans le domaine **III**, il y a accumulation de charges, en majorité des trous dans le polymère. La charge d'espace créée est alors importante au point de devenir une contrainte au transport. Dans ce domaine, le courant suit donc un modèle de SCLC présenté au paragraphe 1.3.2.4 selon :

$$J = J_n + J_p = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r (\mu_n + \mu_p) \frac{F^2}{e} \text{ avec } F = \frac{V_{ap} - V_{bi}}{e} \quad (36)$$

Dans notre étude, la contribution des électrons au courant est négligeable par rapport à la contribution des trous dans le domaine **III**. Le modèle est donc simplifié à celui du transport dans une structure "tous trous" avec la **dépendance empirique** de la mobilité en fonction du champ électrique et de la température suivante :

$$\mu = \mu_p + \mu_n \approx \mu_p = \mu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \cdot \exp\left(G \cdot \left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0}\right) \cdot F^{1/2}\right) \quad (37)$$

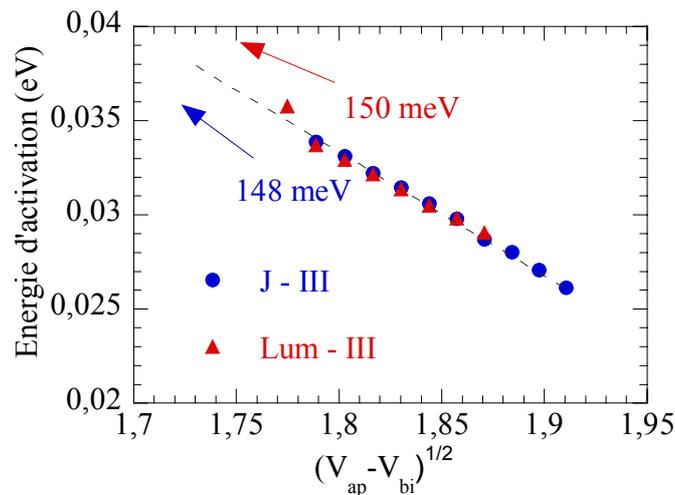


Figure 87 Energies d'activation dans le domaine III

Dans le domaine III, la luminance ne fournit plus d'information concernant le transport des électrons car elle est alors limitée par le flux de trous atteignant l'interface polymère/cathode. Dans ce domaine, les **trous sont très majoritaires** et la zone de recombinaison électron-trou est réduite à un film très fin à proximité de la cathode. Dès lors, nous supposons que **les électrons ne pénètrent plus suffisamment dans le polymère** pour permettre l'identification de leur mécanisme de transport. C'est pourquoi les énergies d'activation sont les mêmes pour le courant et pour la luminance (Figure 87). Leurs

extrapolations à champ électrique nul fournit en effet des valeurs de E_a identiques: **148 meV** pour le courant et **150 meV** pour la luminance.

Le réseau de courbes $I-V$ présenté à la Figure 75 se limite à des tensions inférieures 6 V afin de ne pas dégrader les composants et de permettre ainsi l'obtention d'un faisceau de courbe régulier et reproductible. Il y a fort à penser que si l'on pouvait explorer des domaines de tensions supérieures, on observerait en fait une superposition des courbes $I-V$ dans le domaine **III. Le modèle SCLC ne présenterait alors aucune activation thermique et se limiterait à l'équation Mott-Gurney dans sa forme simple.** Cette remarque se confirme sur la courbe représentant l'énergie d'activation en fonction de la tension (Figure 79) qui tend vers la valeur zéro pour de fortes tensions. Pour conclure, **le paramètre E_a dans l'équation (38) est un artefact issu de la superposition d'un mécanisme Poole-Frenkel et d'un mécanisme SCLC simple dans le domaine III.**

3.7.5. Comparaison entre polymères: effets des chaînes latérales

Des réseaux de courbes $I-V-L$ en température similaires ont été obtenus avec les deux autres polymères MDMO-PPV et BDMO-PPV. Le Tableau 12 récapitule les valeurs d'énergies d'activation extrapolées pour les trois polymères le long des trois domaines de tension et de température.

<i>Extrapolation à champ nul des énergies d'activation</i>		MEH-PPV	MDMO-PPV	BDMO-PPV
Courant	Domaine I	~ 14 meV	~ 10 meV	~ 5 meV
	Domaine II	435 meV	310 meV	276 meV
	Domaine III	148 meV	80 meV	220 meV
Luminance	Domaine II	565 meV	374 meV	325 meV
	Domaine III	150 meV	86 meV	226 meV

Tableau 12 Récapitulatifs des énergies d'activations extrapolée à champ nul pour les trois polymères et sur les trois domaines de tensions et de température I, II et III

Les valeurs concernant le **domaine I** des courants de fuites sont comparables ce qui confirme que le même mécanisme intervient quel que soit le polymère. Pour le domaine III, nous avons vu que les valeurs E_a sont artificielles. De plus, ces valeurs dépendent de la délimitation du

domaine III qui varie d'une expérience à l'autre. En effet, le domaine de tensions explorées dépend de la capacité des PLEDs à supporter les sollicitations électriques tout en donnant des courbes reproductibles. Le domaine exploré dans le cas du BDMO-PPV se situe à plus basse tension que dans les autres cas. On observe alors une valeur de E_a particulièrement élevée car le domaine II était alors trop proche.

Le domaine II fournit les niveaux des pièges Coulombiens dans les trois polymères. On trouve des valeurs différentes d'un polymère à l'autre (Figure 88). **Le BDMO-PPV semble présenter les niveaux pièges les moins profonds.** C'est donc le polymère où le transport de charges est le plus favorisé.

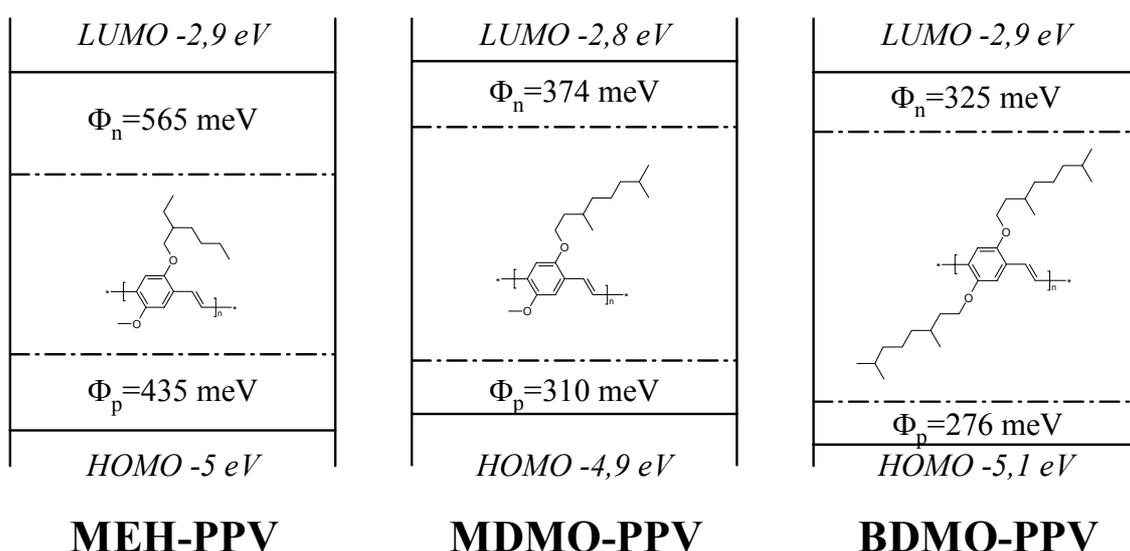


Figure 88 Positionnement des niveaux pièges dans les trois polymères MEH-PPV, MDMO-PPV et BDMO-PPV

Initialement, nous pensions que le transport de charges serait limité par le transfert entre deux chaînes de polymère (inter-chaînes). Dans cette thématique, nous avons choisi de comparer des polymères présentant des chaînes latérales plus ou moins longues. Nous pensions alors que les polymères avec des longues chaînes latérales présenteraient des contraintes supérieures à cause d'un écartement stérique entre squelettes conjugués supérieurs. Les résultats présentés ici montrent qu'un raisonnement aussi simplifié ne suffit pas pour prédire les propriétés de transport dans les polymères. Nous montrerons dans la suite que des critères de morphologie et d'organisation microscopique peuvent rendre compte des résultats expérimentaux.

3.7.6. Validation des mécanismes par modélisation

Une fois les mécanismes limitant le transport identifiés, il est possible de modéliser les données expérimentales avec les modèles mathématiques afin d'évaluer les paramètres mis en jeu (mobilité de porteurs, ...).

3.7.6.1. Domaine III : modèle SCLC

Dans un premier temps, les données expérimentales sont modélisées le long du domaine III en utilisant le **modèle SCLC avec $\mu = (F,T)$** décrits aux équations (36) et (37). Les paramètres suivants sont utilisés :

Paramètres constants : $V_{bi}=1,7$ V ; $e=70$ nm ; $\epsilon_r=6$ et $E_a=150$ meV (valeur expérimentale).

Paramètres à optimiser : μ_0 ; T_0 et G .

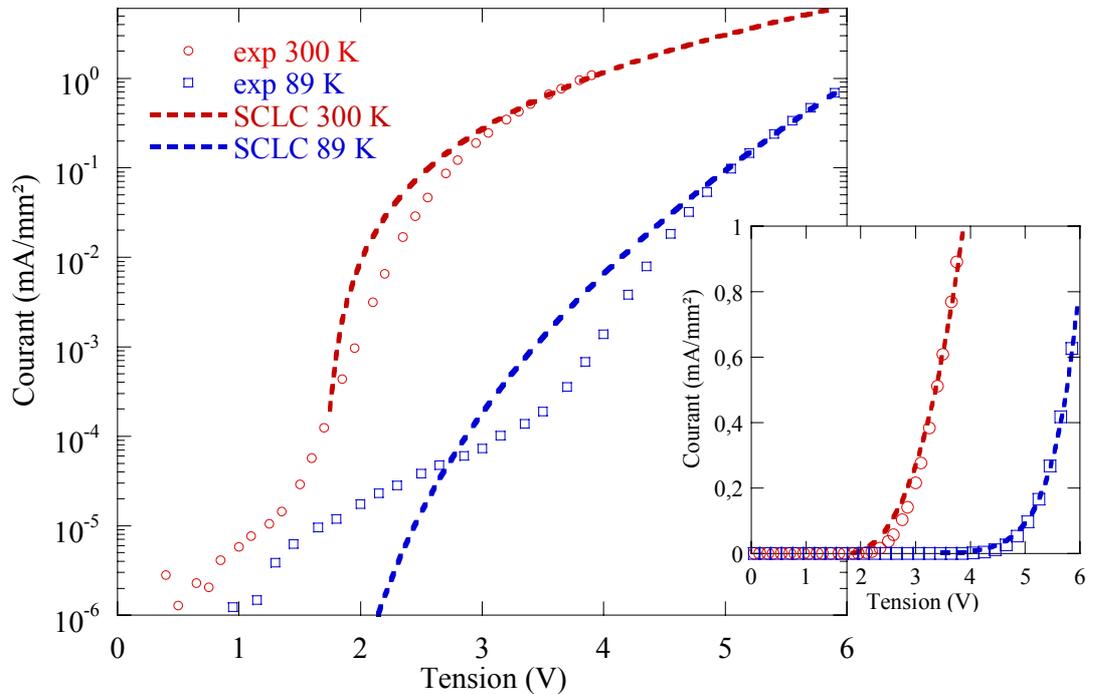


Figure 89 Modélisations SCLC des courbes I - V expérimentales concernant le MEH-PPV à 300 K et à 89 K

On obtient les résultats de la Figure 89 avec les valeurs suivantes :

$$\mu_0 = 1,18 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$T_0 = 462,8 \text{ K}$$

$$G = 1,63 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot (\text{V/m})^{-1/2}$$

Il y a une bonne adéquation entre le modèle et les données expérimentales. Le Tableau 13 permet de comparer les valeurs des paramètres obtenus par rapport à celles reportées dans la littérature. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur. Il faut préciser que tous ces auteurs

ont utilisé le modèle SCLC sur tout le domaine d'étude, par conséquent, ils utilisent une énergie d'activation d'environ 0,4 eV. Ici, nous utilisons 0,15 eV.

Paramètre	<i>Ce travail</i>	Martin <i>et al.</i> ⁶¹	Lupton <i>et al.</i> ⁵⁶	Blades ¹²⁸	Blom <i>et al.</i> ⁴⁵	Bozano <i>et al.</i> ⁵⁹
$\mu_0(\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$1,18 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$T_0(\text{K})$	462,8	325	300	430	600	600
$G(\text{eV} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{m}^{-1/2})$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$

Tableau 13 Paramètres de mobilité relevées dans la littérature

Une fois de plus, on confirme sur la Figure 89 que le **mécanisme SCLC ne peut s'appliquer que sur le domaine III et qu'il y a donc un autre mécanisme de limitation mis en jeu pour de plus faibles tensions (domaine II).**

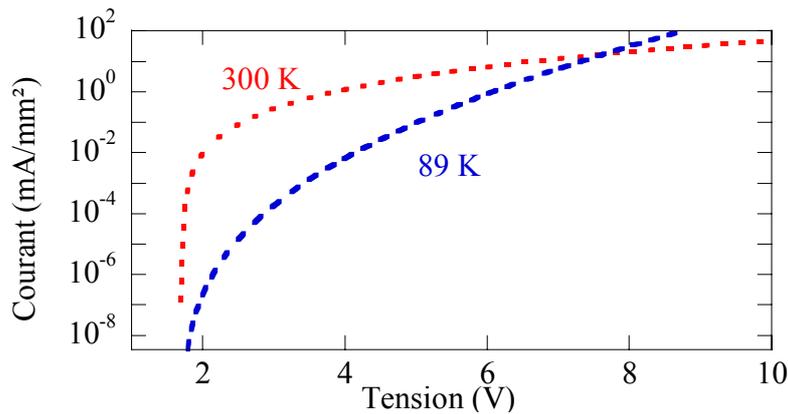


Figure 90 Modèle SCLC extrapolé aux fortes tensions à 300 K et à 89 K

Le Figure 90 représente les deux courbes issues du calcul SCLC pour des tensions supérieures à celles explorées expérimentalement. Ces deux courbes se rejoignent et se croisent. Au-delà du croisement, ce modèle n'est plus applicable car il aboutit à une situation qui est physiquement inconcevable. Cependant, ces observations confirment l'idée selon laquelle, **à très fort champ électrique, les courants ne sont plus thermiquement activés.**

3.7.6.2. Domaine II : modèle Poole-Frenkel

Dans un second temps, le **modèle de type Poole-Frenkel** discuté dans le domaine II est utilisé suivant l'équation :

$$J = K_0 \cdot F \cdot \exp\left(-\frac{\Phi_p - \beta \cdot F^{1/2}}{k_B T}\right) \text{ avec } \beta = \left(\frac{q}{\pi \cdot \epsilon_r^\infty \cdot \epsilon_0}\right)^{1/2} \quad (38)$$

Le potentiel d'ionisation des pièges est fixé à 435 meV qui est la valeur trouvée expérimentalement. La permittivité relative à fréquence infinie est prise égale à 3. Le seul paramètre à optimiser est le terme pré-exponentiel K_0 .

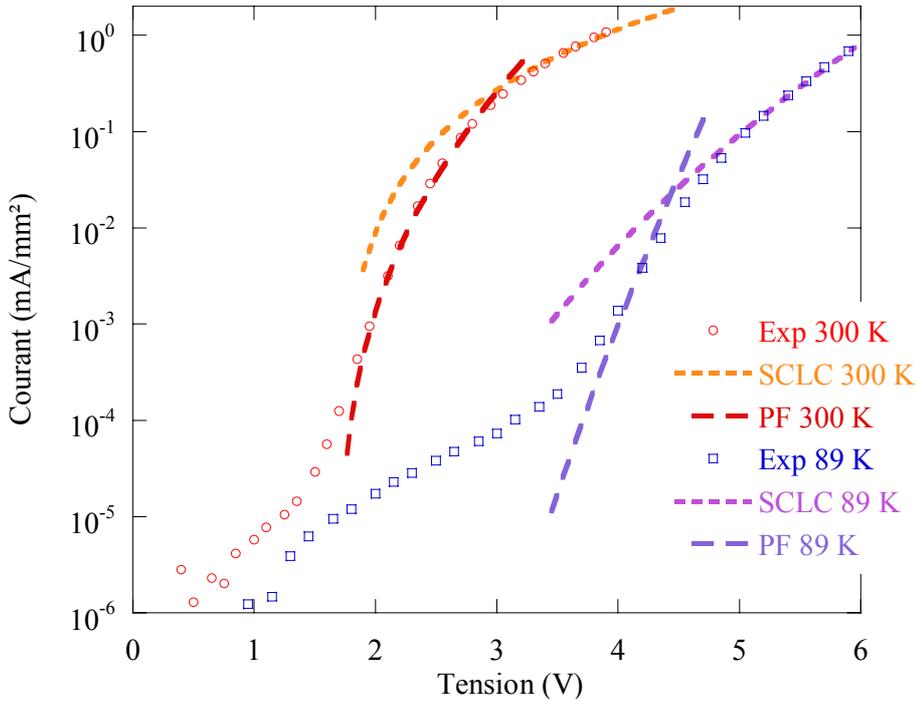


Figure 91 Modélisations Poole-Frenkel et SCLC des courbes $I-V$ à 300 K et à 89 K

On obtient les courbes présentées à la Figure 91. Pour avoir cette adéquation, le terme K_0 doit être dépendant de la température. Les courbes présentées sont calculées avec K_0 prenant les valeurs suivantes :

$$K_0 (300 \text{ K}) = 9,4 \cdot 10^{-2} \text{ A.m.V}^{-1}$$

$$K_0 (89 \text{ K}) = 3,7 \cdot 10^2 \text{ A.m.V}^{-1}$$

La variation de ce terme pré-exponentiel rend compte d'une variation résiduelle de la mobilité en fonction de la température et probablement d'une variation de la densité de pièges en fonction de la température.

Les courbes $J-V$ modélisées à la Figure 91 permettent de **décrire intégralement les données expérimentales et la dépendance en température.**

3.8. Effets de la température sur les spectres d'électroluminescence

De nombreux auteurs ont présenté les effets de la température sur le spectre de photoluminescence des polymères électroluminescents^{66, 129}. Nous présentons, ici, les effets de la température sur le spectre d'électroluminescence des PLEDs.

3.8.1. Résultats expérimentaux

3.8.1.1. Spectres d'électroluminescence

Les PLEDs émettent au travers de leur substrat de verre/ITO. La mesure du spectre d'électroluminescence en fonction de la température a été rendue possible dans un cryostat grâce un trou de 2 mm percé dans le doigt froid. La lumière est alors recueillie par une fibre optique au travers d'une fenêtre du cryostat. Il est important d'attendre un bon équilibre thermique entre chaque mesure.

Les figures ci-dessous représentent les spectres d'électroluminescence normalisés du BDMO-PPV et du MEH-PPV, mesurés à différentes températures et sous l'application d'un courant constant. Il est important d'observer les spectres normalisés pour permettre les comparaisons car, à courant constant, l'électroluminescence est bien plus efficace à basse température qu'à température ambiante (*cf.* paragraphe 3.6.2).

Les spectres sont dépendants de la température à plusieurs niveaux. Pour des températures croissantes, on observe un décalage vers les hautes énergies (décalage vers le bleu, *blue-shift*), une augmentation des largeurs à mi-hauteur et des variations des amplitudes relatives des différents pics constitutifs. Tous ces effets sont analysés et discutés grâce à une déconvolution appropriée de chacun de ces spectres.

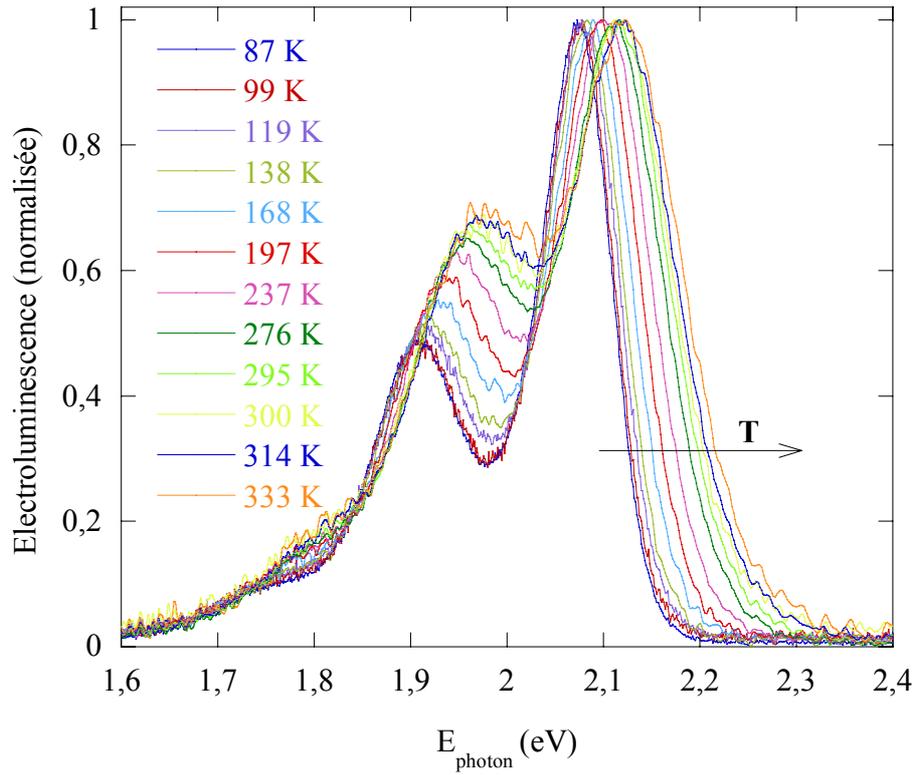


Figure 92 Spectre d'EL du BDMO-PPV à différentes températures

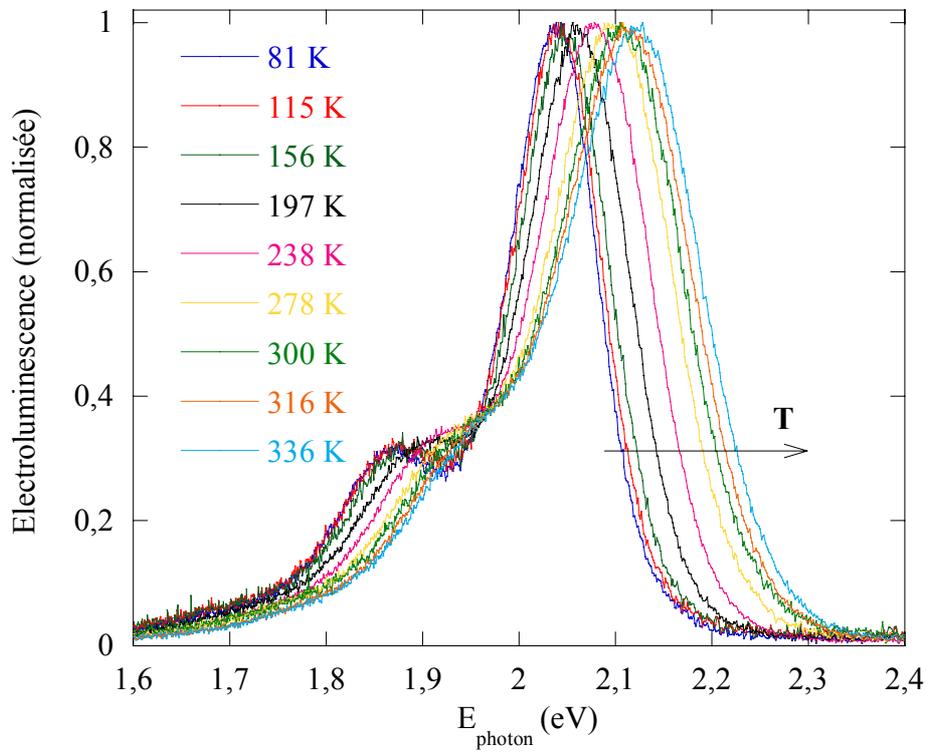


Figure 93 Spectre d'EL du MEH-PPV à différentes températures

3.8.1.2. Spectres d'absorption optique

Les figures ci-dessous représentent les spectres d'absorption optiques mesurés en fonction de la température pour le BDMO-PPV et le MEH-PPV.

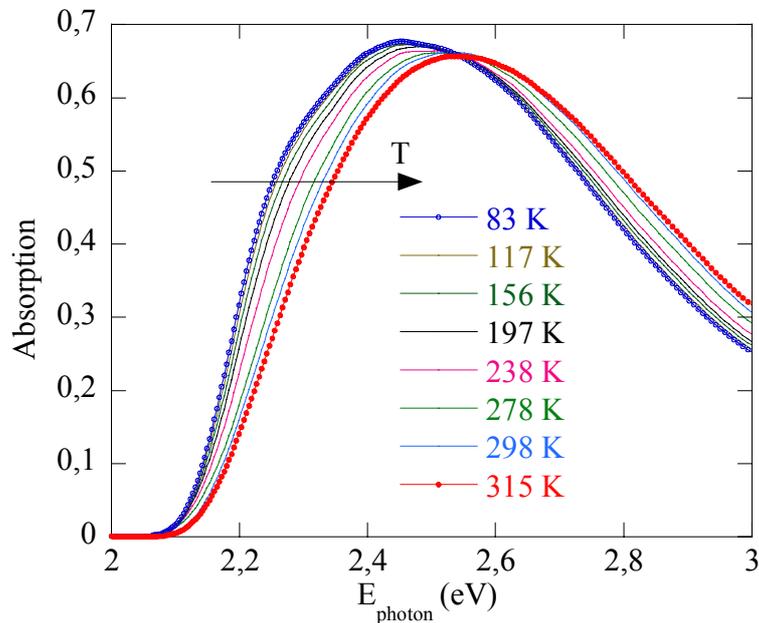


Figure 94 Effets de la température sur le spectre d'absorption du BDMO-PPV

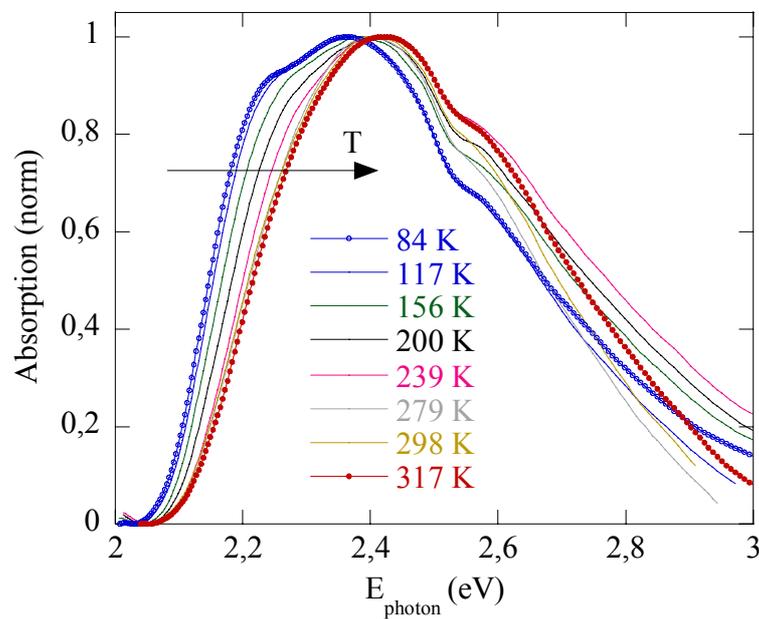


Figure 95 Effets de la température sur le spectre d'absorption du MEH-PPV

Dans les deux cas, on observe un décalage du maximum d'absorption vers les hautes énergies pour un température croissante. Ce décalage est cohérent avec le *blue-shift* observé sur les spectres d'électroluminescence. Oliveira *et al.*¹²⁹ ont observé la structure fine des spectres d'absorption d'un dérivé du PPV. Ils y voient la présence des répliques de phonons. Dans

notre cas, ces pics sont si larges qu'il est impossible de les séparer. Cependant, on distingue tout de même à basse température l'apparition de plusieurs composantes sans pouvoir en discuter.

Il est important de signaler que le seuil de montée de l'absorption est indépendant de la température. Ceci montre que **la largeur de la bande interdite est indépendante de la température.**

3.8.2. Méthode de déconvolution des spectres d'EL

Les spectres d'électroluminescences de polymères se présentent sous la forme d'une somme de plusieurs pics. Pour permettre d'expliquer l'origine de chacun de ces pics, il est important de déconvoluer ces courbes. Le modèle utilisé repose sur une somme de pics Gaussiens :

$$EL(E) = \sum_i A_i \exp\left(-\frac{4 \cdot (E - \mu_i)^2}{\sigma_i^2 \cdot \ln 2}\right) \quad (39)$$

avec A_i l'amplitude, σ_i la largeur à mi-hauteur et μ_i la position en énergie du $i^{\text{ème}}$ pic. Il est également possible d'utiliser des modèles de pics plus élaborés comme des fonctions Lorentziennes, cependant, l'utilisation de gaussiennes s'avère plus simple. La modélisation se fait alors grâce à la fonction *Solveur* de *Microsoft Excel*. Par exemple, la Figure 96 représente le spectre d'électroluminescence expérimental normalisé du BDMO-PPV à température ambiante ainsi que le spectre modélisé et chacune des trois contributions gaussiennes numérotées **0**, **1** et **2**.

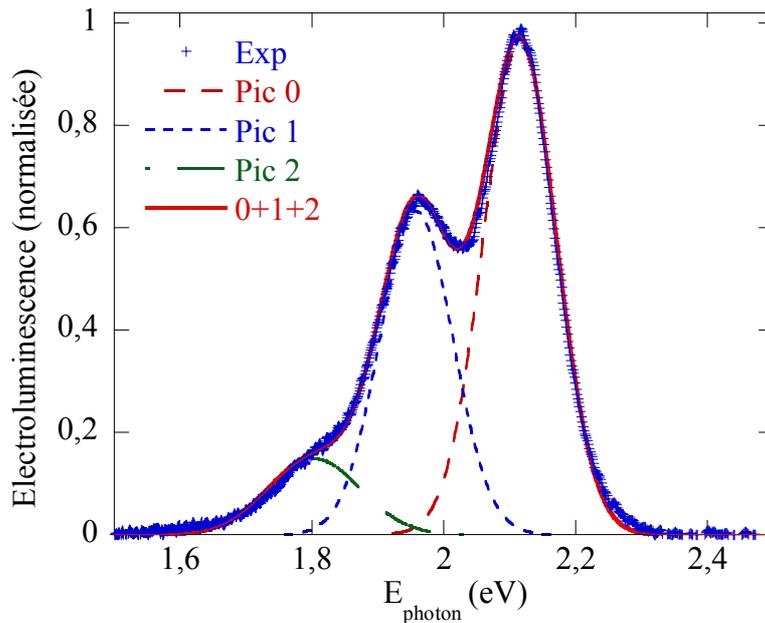


Figure 96 Déconvolution du spectre d'EL du BDMO-PPV à température ambiante

Notons que le spectre somme résultant est en adéquation avec le spectre expérimental. Cette remarque est valable pour tous les spectres étudiés quelle que soit la température. L'intérêt d'une telle déconvolution est de pouvoir observer l'évolution, en fonction de la température par exemple, de chacune des composantes du spectre d'électroluminescence comme la position, l'amplitude et la largeur à mi-hauteur de chacune des composantes.

3.8.3. Analyse des résultats

3.8.3.1. Structure vibronique de l'électroluminescence

Sur la Figure 96, l'écart énergétique entre les pics **0** et **1** est identique à l'écart énergétique entre les pics **1** et **2** (environ 160 meV). Par ailleurs, les spectres Raman du BDMO-PPV et du MEH-PPV présentent deux pics vibrationnels à environ 1282 cm⁻¹ (159 meV) et 1310 cm⁻¹ (162 meV) respectivement (*cf.* page 65). Les pics **1** et **2** semblent donc être des répliques de phonons du pic d'électroluminescence principal **0**. De plus, les amplitudes des pics **0**, **1** et **2** satisfont l'équation de Huang-Rhys suivante ¹³⁰:

$$A_n = \frac{S^n}{n!} A_0 \quad (40)$$

avec A_n l'amplitude du $n^{\text{ième}}$ pic et S le facteur de Huang-Rhys. A température ambiante, S vaut 0,66 pour le BDMO-PPV et 0,32 pour le MEH-PPV. L'**origine vibronique** de la structure fine du spectre d'électroluminescence est alors confirmée. La différence de facteur de Huang-Rhys entre les deux polymère témoigne de la différence d'importance des répliques sur les spectres d'électroluminescence. Notons que même dans le cas du BDMO-PPV, on distingue deux répliques uniquement car la troisième a une amplitude très faible. Cette dernière est donc noyée dans le bruit de mesure ($A_3=0,04$ sur l'échelle normalisée).

De plus, l'écart énergétique entre les pics **0** et **1** et les pics **1** et **2** ne varie pas significativement en fonction de la température (Figure 97). Notons que l'écart entre **1** et **2** dans le cas du MEH-PPV est peu précis car la réplique **2** est peu discernable sur le spectre d'EL, ce qui apporte une imprécision lors de la déconvolution. L'énergie des phonons mis en jeu dans le processus d'électroluminescence n'est donc pas dépendante de la température.

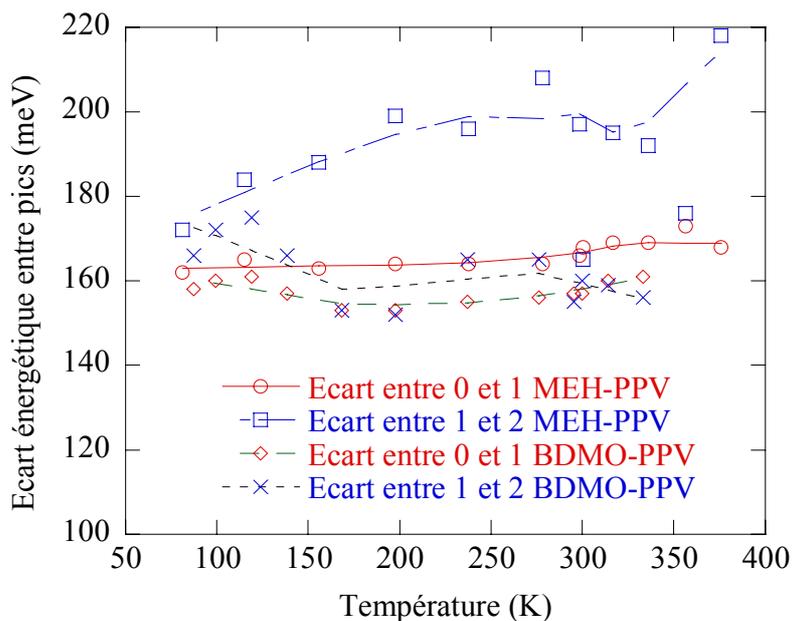


Figure 97 Ecarts énergétiques entre les principaux pics d'électroluminescence en fonction de la température

Des mesures de spectroscopie Raman ont été menées en fonction de la température par Oliveira *et al.*¹²⁹ sur ce type de polymère et montrent un décalage, des raies Raman nous concernant inférieur à 1 cm^{-1} ($< 0.124 \text{ meV}$) entre 72 K et 310 K. Ceci valide l'**indépendance en température de l'énergie des phonons mis en jeu lors du processus d'électroluminescence.**

3.8.3.2. Effet de la température sur le facteur de Huang-Rhys S

3.8.3.2.1. Cas du BDMO-PPV

Les spectres d'EL du BDMO-PPV laissent apparaître une forte dépendance des amplitudes relatives des répliques vibroniques en fonction de la température se traduisant par une forte dépendance du facteur de Huang-Rhys. La Figure 98 représente les valeurs de S calculées à partir des données expérimentales.

On observe une augmentation de S d'environ 0,2 pour une température croissante de 80 K à 330 K. Cette évolution est quasi-linéaire. Il est reporté dans la littérature que les **changements de longueurs de conjugaison** sous excitation sont caractérisés par le facteur de Huang-Rhys¹³¹. **Plus les états électroniques sont localisés, plus la structure vibronique est prononcée.** L'augmentation du facteur de Huang-Rhys observée ici est due à une **diminution de la longueur de conjugaison effective**¹²⁹. En effet, la conjugaison se faisant dans un plan

défini par le squelette d'orbitales π du polymère. L'agitation thermique peut rompre ces plans et donc réduire la longueur de conjugaison.

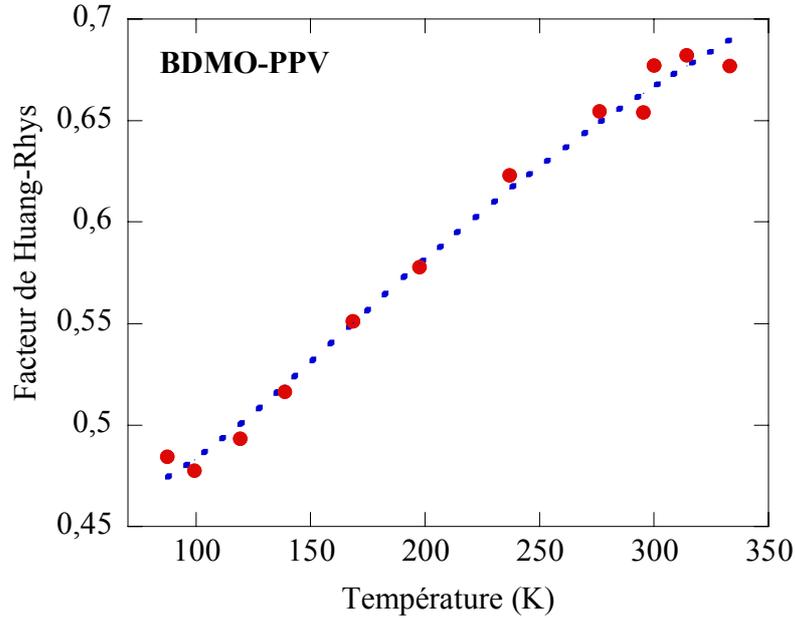


Figure 98 Facteur de Huang-Rhys S en fonction de la température pour le BDMO-PPV; lignes pointillées représentent la modélisation par les équations ci-dessous

D'après les études de Yu *et al.*¹³² et Shuai *et al.*¹³³, le facteur de Huang-Rhys est corrélé à la longueur de conjugaison. Ils montrent que même si la longueur de conjugaison diminue par élévation de température, elle reste toujours au moins égale à 8 ou 9 unités de monomère. Le facteur de Huang-Rhys est fonction de la température suivant la loi empirique suivante¹²⁹ :

$$S = A + \frac{B}{n(T)+1} \quad (41)$$

avec A le facteur de Huang-Rhys à basse température, B une constante dépendante du polymère et du mode de phonon concerné et $n(T)$ la longueur de conjugaison exprimée donnée par¹³⁴ :

$$n(T) = n_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta_j}{k_B T}\right) \quad (42)$$

avec n_0 la longueur de conjugaison effective minimale à haute température et Δ_j l'énergie caractéristique des changements conformationnels de la chaîne de polymère. La courbe en pointillés sur la Figure 98 est la modélisation des points expérimentaux par ces équations avec comme paramètres: $A=0.46$, $B=6.55$, $\Delta_j=27,7$ meV et $n_0=10,4$.

La valeur de 27,7 meV obtenue pour Δ_j correspond assez bien à **l'énergie des modes de torsion du squelette de PPV** qui a été mesurée à 25 meV par Papanek *et al.*¹³⁵. Avec $n_0 = 10.4$, la longueur de conjugaison effective n'est jamais inférieure à environ 10 unités de monomère, ce qui est en accord avec les auteurs citées précédemment.

3.8.3.2.2. Cas du MEH-PPV

Dans le cas du MEH-PPV, les spectres d'électroluminescence en Figure 93 laissent apparaître une quasi indépendance des amplitudes relatives des répliques vibroniques en fonction de la température. Le facteur de Huang-Rhys calculé et représenté en Figure 99 est donc constant sur toute la plage de températures explorées (80 K – 380 K).

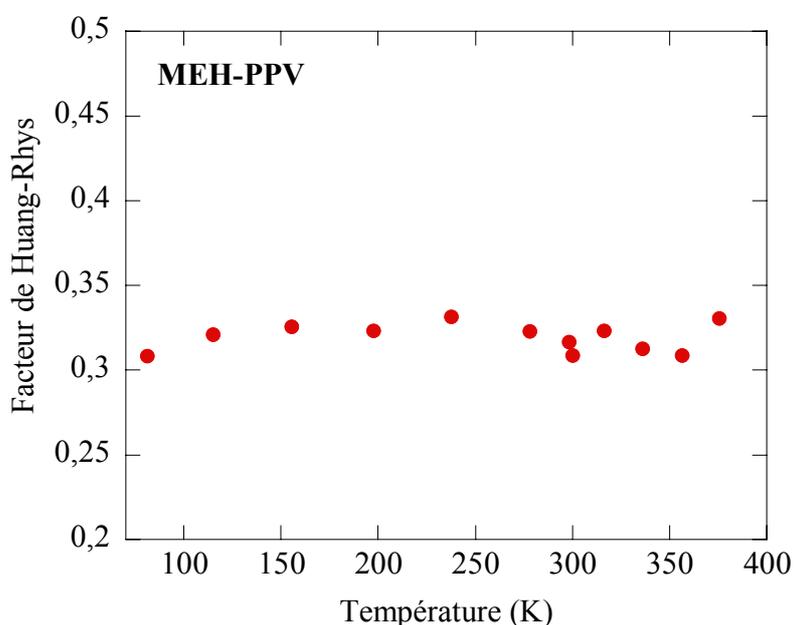


Figure 99 Facteur de Huang-Rhys S en fonction de la température pour le MEH-PPV

La structure vibronique d'électroluminescence du MEH-PPV est ici indépendante de la température. A la vue de l'argumentaire utilisé dans le cas du BDMO-PPV, il semble alors que la **longueur de conjugaison soit invariante** dans le domaine de températures considéré pour le MEH-PPV.

Il est probable, même, que les longueurs de conjugaisons dans le MEH-PPV soient plus faibles que celles du BDMO-PPV. Blom *et al.*⁵⁷ ont eu la même conclusion pour interpréter des mobilités supérieures dans le BDMO-PPV. En fait, **la nature symétrique de la chaîne de BDMO-PPV ainsi que ces longues chaînes latérales ramifiées favorisent l'empilement des chaînes de polymères les unes sur les autres** ce qui a pour effet d'augmenter le recouvrement des orbitales $\pi-\pi^*$. On parle alors de π -stacking des chaînes de polymère. Des

conclusions similaires ont été données à propos de l'organisation d'oligomères de PPVs en fonction des groupements latéraux par Vaidyanathan *et al.*¹³⁶.

3.8.3.3. Effet de la température sur la position du pic 0 d'EL

Le pic d'électroluminescence **0** se décale vers le bleu lorsque la température augmente. Ceci est valable pour le BDMO-PPV et pour le MEH-PPV avec un *blue-shift* respectivement d'environ 60 meV et 90 meV dans la gamme 80 K – 330 K. La Figure 100 montre les points expérimentaux obtenus.

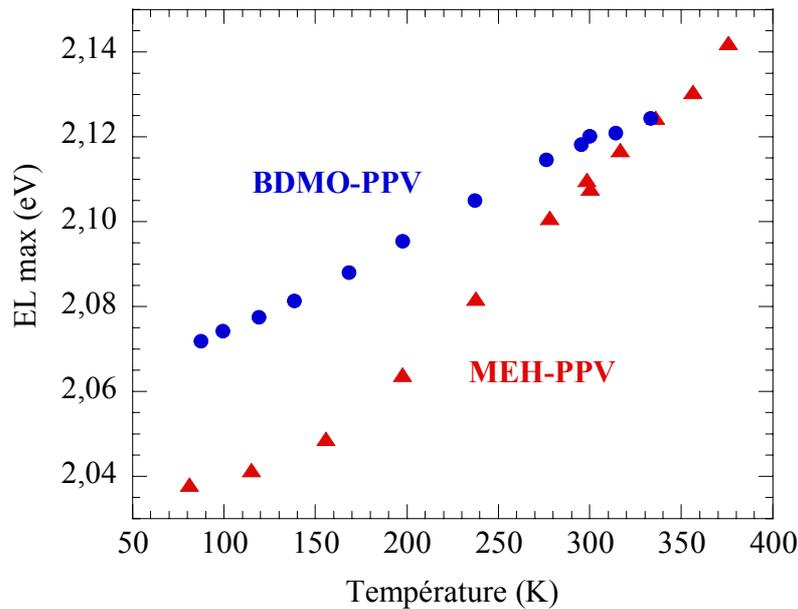


Figure 100 Position du pic d'électroluminescence principal en fonction de la température

On observe également que la largeur à mi-hauteur des spectres d'EL augmente lorsque la température augmente (Figure 101).

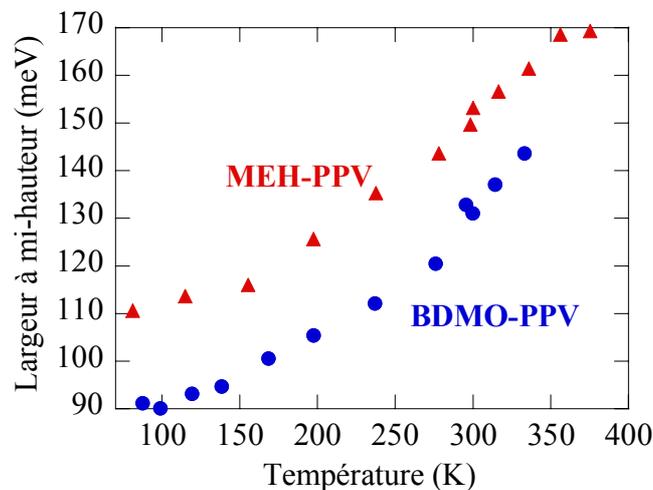


Figure 101 Largeur à mi-hauteur du pic d'EL en fonction de la température

Qualitativement, le diagramme de configuration simplifié de la Figure 77 (page 122) rend compte de l'élargissement des pics lorsque la température augmente. Le peuplement de niveaux par effet thermique implique certes des pertes d'efficacité, mais aussi la possibilité d'émettre des photons sur un plus large spectre ce qui se traduit par l'élargissement des pics d'électroluminescence.

3.8.4. Modélisation du *blue-shift*

3.8.4.1. Etude de l'effet du confinement

Tout d'abord, remarquons que la **variation de la longueur de conjugaison** peut participer au *blue-shift*. En effet, une diminution de longueur des chaînes d'états délocalisés se traduit par un effet de confinement des porteurs de charges, soit donc un éclatement des niveaux énergétiques.

L'effet du confinement se manifeste par une élévation des états quantiques de la LUMO et un abaissement de ceux de l'HOMO. Hagler *et al.*¹³¹ et Yu *et al.*¹³² ont supposé que la longueur de conjugaison effective dans les polymères est comparable à celle d'oligomères qui est finie. Cependant, ceci n'est qu'une approximation car la longueur de conjugaison définit les zones coplanaires du polymère et lorsque le système π est rompu, les liaisons σ existent toujours. Alors, si on considère la longueur de conjugaison comme un puits quantique, celui-ci doit avoir des "murs" finis. Cependant, Pedersen *et al.*¹³⁷ ont modélisé la zone de conjugaison par un modèle de particules dans une boîte quantique avec des murs infinis. Les résultats sont comparables à ceux obtenus par calculs des orbitales moléculaires sur les oligomères. Cependant, des murs infinis ne peuvent pas rendre compte de la conduction que nous observons.

Nous considérons ici que les zones conjuguées forment des puits quantiques à une dimension avec des murs de dimension finie. Le premier niveau permis au fond du puits varie en fonction de la largeur W_j et de la profondeur du puits Φ_0 (Figure 102).

La profondeur du puits doit être finie car même si la conjugaison est rompue, le squelette moléculaire existe encore. A la vue des observations faites sur le transport de charges au paragraphe précédent, la profondeur des puits, i.e. la hauteur des barrières aux frontières, est comprise entre 0,1 et 0,5 eV. La largeur du puits (qui reflète la longueur de conjugaison) est quant à elle de l'ordre quelques nanomètres.

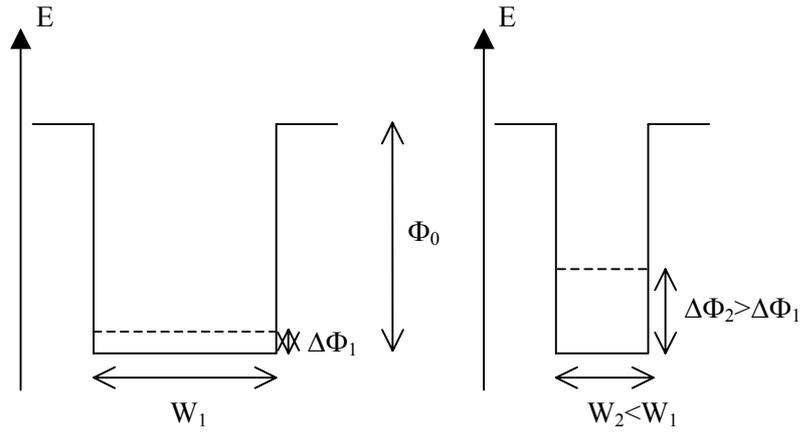


Figure 102 Représentation du puits quantique formée par la zone de conjugaison

Pour estimer la valeur de $\Delta\Phi$, il faut résoudre l'équation suivante^{25, 26} :

$$\cos^2\left(\frac{W}{2}k.\right) = \frac{k^2}{k_0^2} \text{ avec } k_0 = \sqrt{-\frac{2.m.\Phi_0}{\hbar^2}} \quad (43)$$

où k est le vecteur d'onde de la fonction d'onde associée à la charge dans le puits, m la masse de l'électron, Φ_0 la profondeur du puits et W la largeur du puits. Cette résolution se fait par développement limité sous *Maple*. La Figure 103 présente les valeurs de $\Delta\Phi$ obtenues en faisant varier W de 1 à 10 nm et pour Φ_0 valant 0,1 eV ou 0,5 eV. Le confinement de charge a un effet notable sur la position du niveau électronique uniquement pour des largeurs très faibles. Pour $W > 5$ nm, il n'y a pas d'effet du confinement.

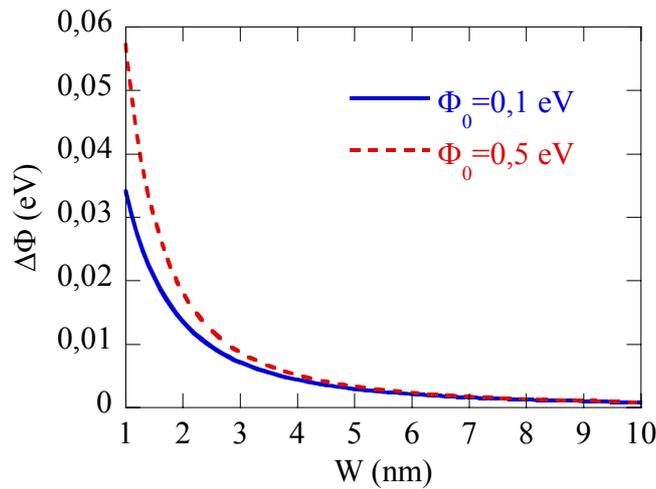


Figure 103 Effet de la largeur de confinement sur la position du niveau électronique

Nous avons vu précédemment que les longueurs de conjugaisons sont supérieures à 10 unités monomériques dans les polymères, c'est-à-dire environ 10 nm. Par conséquent, le confinement n'a pas d'effet notable sur la position des niveaux électroniques, aussi bien sur

ceux de la LUMO que ceux de la HOMO. Il ne peut donc pas expliquer le *blue-shift* de l'électroluminescence.

Par ailleurs, dans le cas du MEH-PPV, nous avons montré (paragraphe 3.8.3.2.2) que la longueur de conjugaison ne semble pas varier de manière significative dans la gamme de température considérée. Or, c'est avec ce polymère que le *blue-shift* est le plus important (Figure 100). Par conséquent, la variation de la longueur de conjugaison ne peut rendre compte des décalages du pic d'électroluminescence.

3.8.4.2. Statistique d'occupation

Nous envisageons alors d'expliquer le *blue-shift* observé par une statistique d'occupation des états excités. Supposons tout d'abord que les densités d'états électroniques des bandes LUMO et HOMO peuvent être décrit par des Gaussiennes selon :

$$\rho_{e,h}(E) = \rho_{0e,h} \exp\left(-\frac{(E - E_{0e,h})^2}{2\sigma_{0e,h}^2}\right) \quad (44)$$

avec ρ_{0e} , ρ_{0h} , E_{0e} , E_{0h} , σ_{0e} et σ_{0h} les paramètres définissant les Gaussiennes (amplitude, position et largeur) supposés indépendants de la température. Nous supposons ici que les densités d'états (DOS) sont indépendantes de la température car aucune transition ou détérioration des polymères n'a été observée dans la gamme de température explorée au cours des analyses thermiques (ATG et ATD).

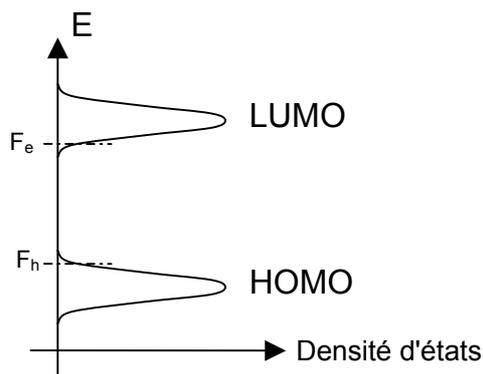


Figure 104 Représentation schématique des densités d'états HOMO et LUMO

Les densités d'électrons et de trous sont donc données respectivement par $N(E)$ et $P(E)$ suivant les expressions :

$$N(E) = \rho_e(E) \times f_e(E, T, F_e) = \rho_{0e} \exp\left(-\frac{(E - E_{0e})^2}{2\sigma_{0e}^2}\right) \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - F_e}{kT}\right)} \quad (45)$$

$$P(E) = \rho_h(E) \times f_h(E, T, F_h) = \rho_{0h} \exp\left(-\frac{(E - E_{0h})^2}{2\sigma_{0h}^2}\right) \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{F_h - E}{kT}\right)} \quad (46)$$

avec $f_e(E, T, F_e)$ et $f_h(E, T, F_h)$ les distributions de Fermi-Dirac considérant les quasi-niveaux de Fermi, F_e et F_h , dans la LUMO et la HOMO (approximation du quasi-équilibre) (Figure 104).

La recombinaison lumineuse s'effectue lorsqu'un électron et un trou rentre en interactions pour former un exciton qui se désexcite. Le spectre d'émission lumineuse spontanée $r_{sp}(E)$ d'un tel système est alors proportionnel au produit de convolution des deux densités de porteurs selon :

$$r_{sp}(E) \propto \int N(h\nu + E)P(h\nu).d(h\nu) \quad (47)$$

Si les quasi-niveaux de Fermi F_e pour les électrons dans la LUMO et F_h pour les trous dans la HOMO sont respectivement situés au bas de ρ_{0e} et en haut de ρ_{0h} (cf. Figure 104), et si on considère un domaine de température compris entre 80 K et 350 K, alors, $N(E)$ et $P(E)$ sont approximativement de forme Gaussienne.

La convolution de deux Gaussiennes fournit une autre Gaussienne ayant pour largeur à mi-hauteur la somme des largeurs des deux constituants. Alors pour simplifier l'analyse de l'occupation des densités d'états de la HOMO et de la LUMO, nous utilisons la distribution d'un porteur équivalent $N_{eq}(E)$ avec pour largeur à mi-hauteur la somme des distributions $N(E)$ et $P(E)$. Finalement, **le modèle revient à peupler une Gaussienne d'états excités depuis un niveau de Dirac.**

En suivant cette approche méthodologique, pour obtenir la position du maximum du spectre d'électroluminescence, il suffit de résoudre l'équation suivante :

$$\frac{d}{dE}(r_{sp}(E)) = 0 \quad (48)$$

On obtient les courbes de la Figure 105.

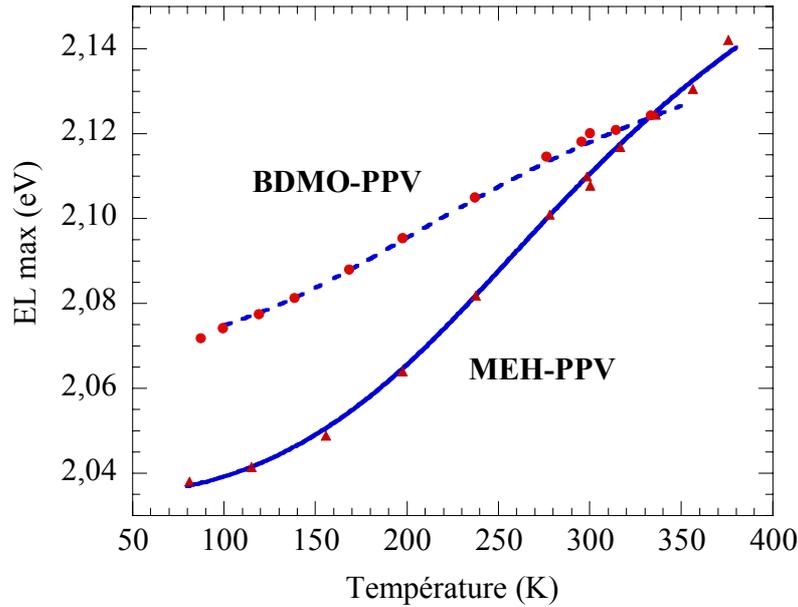


Figure 105 Modélisation du *blue-shift* en fonction de la température (points expérimentaux et courbes issues du calcul)

Ces courbes sont le résultat des calculs menés avec les paramètres numériques présentés au Tableau 14. $E_{0e} - E_{0h} - E_b$ correspond au maximum du spectre d'absorption moins l'énergie de liaison de l'exciton. $\sigma_{0e} + \sigma_{0h}$ est la largeur à mi-hauteur de la Gaussienne d'états excités résultante. Le quasi-niveau de Fermi est défini selon $E_{0e} - E_{0h} - (F_e - F_h)$. ρ_{0e} et ρ_{0h} sont pris égaux à 1 pour normaliser les Gaussiennes.

	BDMO-PPV	MEH-PPV
$E_{0e} - E_{0h} - E_b$	2,18 eV	2,12 eV
$\sigma_{0e} + \sigma_{0h}$	150 meV	220 meV
$E_{0e} - E_{0h} - (F_e - F_h)$	105 meV	154 meV

Tableau 14 Paramètres numériques pour la modélisation du *blue-shift* de l'électroluminescence

Les courbes calculées sont en accord avec les valeurs expérimentales. Cette modélisation permet non seulement de décrire les valeurs de *blue-shift* de l'électroluminescence mais également de rendre compte de la **forme sigmoïdale** de la dépendance en température. Cette modélisation a fait l'objet d'une publication [Wantz, 2004 #250].

Remarquons que la largeur à mi-hauteur de la Gaussienne représentant les états excités est plus faible dans le cas du BDMO-PPV (150 meV) que dans le cas du MEH-PPV (220 meV). Ceci est cohérent avec **un degré d'ordre plus important dans le BDMO-PPV** car

l'environnement autour de l'exciton est alors mieux défini. La population d'excitons est donc moins distribuée en énergie.

3.8.5. Effet de la température sur les coordonnées chromatiques

Nous venons de voir que la forme et la position du spectre d'électroluminescence d'une PLED sont fortement dépendants de la température. Ces modifications impliquent un changement de coordonnées chromatiques. Par exemple, pour le BDMO-PPV les coordonnées (X ; Y) sont de (0,64 ; 0,36) @ 87 K et (0,59 ; 0,41) @ 333 K. La dépendance en fonction de la température est trouvée linéaire dans le domaine 87 K – 333 K. Sur la Figure 106, on remarque que de telles variations sont peu visibles à l'œil. Dans le cas du MEH-PPV des résultats similaires sont obtenus: (0,63 ; 0,35) @ 81 K et (0,56 ; 0,43) @ 336 K.

Par conséquent, si on se limite au domaine de température d'utilisation des écrans à base de PLEDs (260 K – 320 K), **la couleur émise par une PLED à base de dialkoxy-PPV ne sera quasiment pas dépendante de la température.**

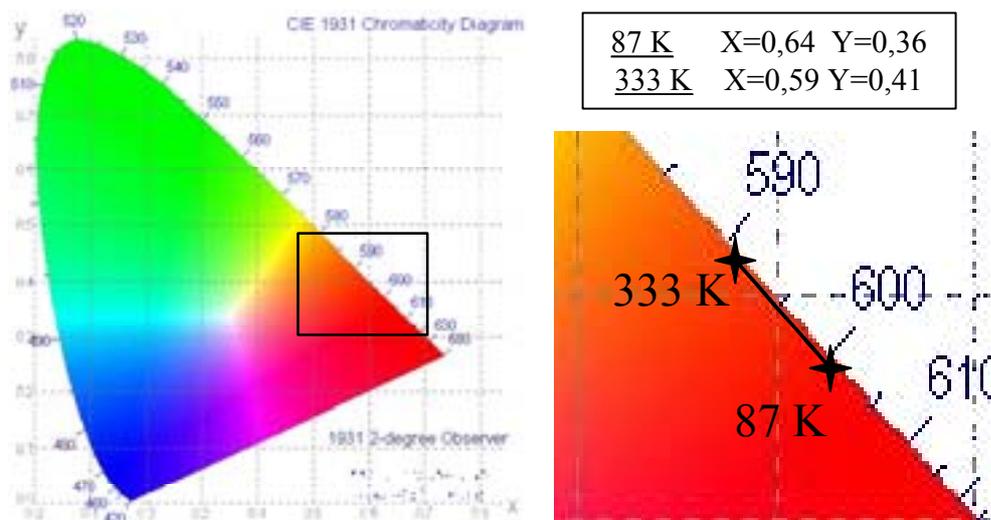


Figure 106 Variations chromatiques de l'électroluminescence en fonction de la température (BDMO-PPV)

Remarque: Application potentielle des effets de la température sur l'électroluminescence
 Baker *et al.*¹³⁸ ont récemment démontré et développé de nouveaux capteurs de température fonctionnant sur le principe de décalage du spectre de photoluminescence de matériaux organiques en solution ionique. Ces dispositifs fonctionnent, pour le moment, dans la gamme 25°C – 140°C avec une précision d'environ 0,06°C. Ces dispositifs nécessitent une source UV. **Pourquoi ne pas utiliser une OLED directement ?** Le dispositif de mesure

serait allégé. Avec les matériaux PPVs, il semble possible de sonder la gamme 80 K – 350 K avec une bonne linéarité du capteur à condition de s'affranchir des phénomènes d'autoéchauffements par effet Joule.

3.9. Bilan sur le transport de charges dans les dialkoxy-PPVs

Ce chapitre permet d'affirmer que, dans les diodes à base dialkoxy-PPVs, les **trous sont les porteurs de charges préférentiels**. Les **électrons sont minoritaires** et les recombinaisons électrons-trous ont lieu à proximité de l'interface polymère/cathode. Ces observations sont confirmées par les expériences ci-dessous :

- les effets du choix du métal de cathode sur les courbes $I-V-L$,
- les courbes $L-I$ constantes quelle que soit l'épaisseur de la couche de polymère,
- la comparaison entre structures "mixtes" ITO/PEDOT-PSS/.../Ca et structure tous trous ITO/PEDOT-PSS/.../Au et tous électrons Ca/.../Ca,
- La comparaison de la forme des spectres de photoconduction en polarisation directe et inverse.

Les courbes $I-V$ rendent compte principalement du passage de trous dans la structure.

L'analyse de la dépendance en température des caractéristiques $I-V-L$ permet de préciser les mécanismes de transferts de charges mis en jeu. Dans une structure ITO/PEDOT-PSS/dialkoxy-PPV/Ca/Al il n'y a **pas de limitation par les injections** de porteurs de charges aux interfaces car les barrières γ sont inférieures à 0,1 eV. La limitation est donc due au **transport de charges dans le volume** de polymère.

Dans un premier temps, pour des tensions à peine supérieures à la tension de seuil, ce transport est limité par la **présence de pièges**. Ces pièges sont des centres Coulombiens et le mécanisme est alors de **type Poole-Frenkel**. Dans un second temps (pour des tensions élevées), le transport est limité par la charge d'espace. Le mécanisme est donc le **SCLC unipolaire** (trous majoritaires).

Le SCLC est un modèle simple qui ne rend pas compte des dépendances en température. Dans la littérature, le paramètre température a donc été introduit artificiellement dans la mobilité des porteurs afin de décrire les courbes expérimentales. Il est probable que si l'on pouvait explorer le domaine des très hautes tensions (à condition de fabriquer des dispositifs très

robustes), alors on s'apercevrait que les courants deviennent indépendants de la température. L'expression du SCLC serait donc applicable.

Les pièges présents dans le polymère ont été mesurés grâce aux courbes $I-V-T$ et aux courbes $L-V-T$, respectivement pour les trous et pour les électrons. **Le MEH-PPV présente des pièges plus profonds que ceux du BDMO-PPV.** Cela implique que la **mobilité des porteurs soit supérieure dans le BDMO-PPV par rapport au MEH-PPV.**

Initialement, nous pensions observer l'inverse car nous supposons que un espacement interchaîne plus grand dans le cas du BDMO-PPV à cause de chaînes alkoxy latérales plus grandes. Or, le problème apparaît plus complexe.

L'étude des spectres d'électroluminescence en fonction de la température a permis de montrer que le BDMO-PPV présente un couplage vibronique fort lié à un degré d'ordre important dans ses films. A l'inverse, le faible couplage vibronique observé dans le cas du MEH-PPV suggère des longueurs de conjugaisons plus faibles. **De telles observations impliquent que les films de BDMO-PPV sont plus ordonnés que les films de MEH-PPV.** C'est la raison expliquant un transport plus aisé dans le cas du BDMO-PPV.

Plus précisément, dans le BDMO-PPV, la symétrie structurale due aux groupements alkoxy situés de par et d'autre de la chaîne conjuguée est responsable d'un meilleur empilement de ces chaînes les unes par rapport aux autres. Le MEH-PPV ne présente pas une telle symétrie. Rappelons également que le BDMO-PPV est plus facilement filmogène. **Par conséquent, dans la suite de ce manuscrit, ce polymère sera privilégié.**

La balance de charges n'est pas optimale dans une structure ITO/PEDOT-PSS/dialkoxy-PPV/Ca/Al. Or, c'est ce paramètre qui dirige les rendements des OLEDs. Aussi, l'une des voies d'amélioration de cette balance de charges est l'ajout d'une couche d'un matériau organique adéquat entre le polymère et la cathode. C'est ce dont traite le chapitre suivant.

CHAPITRE 4

ETUDES DE STRUCTURES HYBRIDES POLYMERE/PETITES MOLECULES

4. Etudes de structures hybrides polymère/petites molécules à hétérojonction

Le chapitre précédent montre que dans les PLEDs à base de dérivés de PPVs la recombinaison radiative s'effectue à proximité de l'interface polymère/cathode car la mobilité des trous est très supérieure à celle des électrons. La proximité de l'exciton avec le métal cathodique induit un *quenching* de la luminescence¹³⁹. Par conséquent, son confinement au cœur du dispositif est une voie vers l'amélioration des performances de ces dispositifs. Ce chapitre décrit l'utilisation de couches transporteuses d'électrons et/ou bloqueuses de trous insérées, par évaporation thermique sous vide, entre le polymère émissif et la cathode de calcium. Diverses familles de matériaux, commerciaux ou synthétisés par des laboratoires avec qui nous collaborons, ont été testées.

Dans toutes les diodes présentées ci-après, l'épaisseur de BDMO-PPV est d'environ 100 nm.

4.1. Evaporation de matériaux organiques

Les matériaux organiques à faible masse moléculaire (non polymères) sont déposés par sublimation thermique sous vide (10^{-6} mbar). Le principe est le même que pour l'évaporation des contacts cathodiques (*cf.* paragraphe 2.1.4). La source est ici un creuset en alumine réfractaire entouré par un filament de tungstène chauffé par effet Joule. Le chauffage du matériau organique est alors modéré, ce qui permet de réaliser des couches avec des vitesses de dépôt très faibles de l'ordre de 0.1 à 0.2 nm par seconde. L'épaisseur déposée est contrôlée in situ avec une balance à quartz piézoélectrique.

4.2. Ajout d'une couche de dérivé de siloles

4.2.1. Les dérivés de siloles

Parmi les nombreux complexes organiques électroluminescents récemment décrits dans la littérature, ceux basés sur le groupement silole occupent une place importante depuis que Tamao *et al.*¹⁴⁰ ont montré leur propriété de luminescence et leur capacité à transporter les électrons. En tant que bons transporteurs d'électrons, cette famille de matériaux a été testée pour améliorer les performances des PLEDs à base de BDMO-PPV.

Plus précisément, la molécule de 1,1-diméthyl-2,5-bis(*p*-2,2'-dipyridylaminophenyl)-3,4-diphénylsilole et la molécule de 1,1-diméthyl-2,5-bis(*p*-2,2'-dipyridylaminophenyl)-silole sont étudiées. Elles seront respectivement appelées silole **1** et silole **2**. Ces matériaux diffèrent par la présence de groupements phényles en positions 3 et 4 sur la fonction silole (Figure 107).

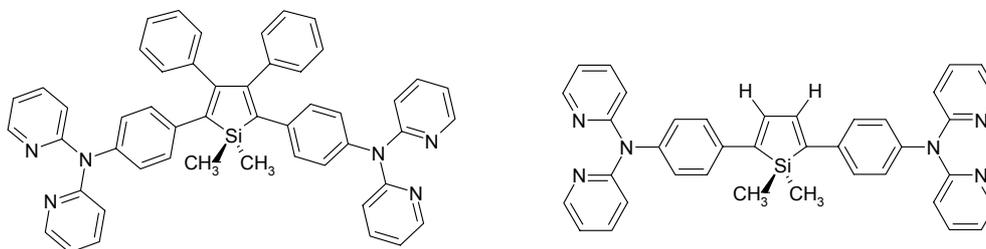


Figure 107 Molécule de Silole 1 (à gauche) et de Silole 2 (à droite)

Ces molécules ont été synthétisées par **Laurent Aubouy** et **Philippe Gerbier** du **Laboratoire de Chimie Moléculaire et Organisation du Solide (LCMOS – UMR CNRS 5637)** de l'Université Montpellier II.

En utilisant les siloles seuls dans une structure ITO/PEDOT-PSS/Silole/Ca, nous avons mis en évidence des performances remarquables: 10000 Cd/m² à 183 mA/cm² (6,3 Cd/A) pour silole **1** et 3000 Cd/m² à 363 mA/cm² (1,2 Cd/A) pour silole **2**. La lumière émise est de couleur verte avec des spectres d'électroluminescence (Figure 108) centrés sur 2,3 eV^{141, 142}.

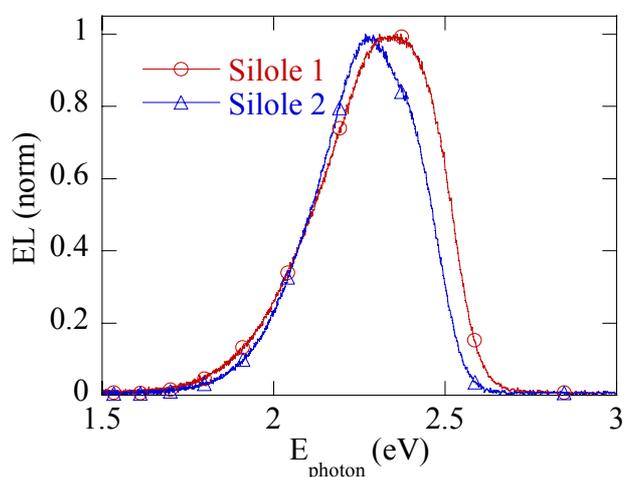


Figure 108 Spectres d'électroluminescence de silole 1 et silole 2

Les niveaux HOMO et LUMO ont été estimés, par voltampérométrie cyclique, respectivement à -5,2 eV et -2,87 eV pour silole **1** et -5,02 eV et -2,76 eV pour silole **2**¹⁴¹. Ces valeurs sont en accord avec une bande interdite d'environ 2,3 eV pour les deux matériaux.

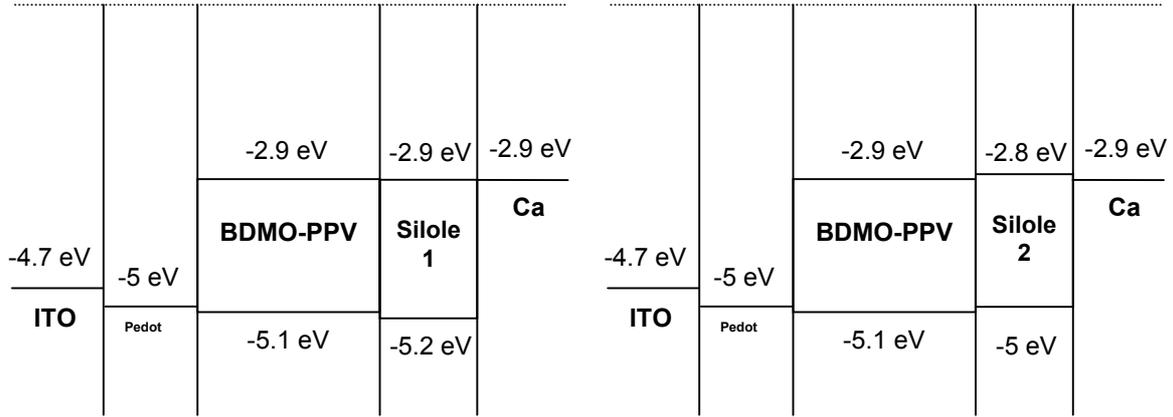


Figure 109 Diagramme de bande des structures ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/Silole/Ca (avant contact)

A priori ces niveaux HOMO et LUMO sont du même ordre de grandeur que ceux des polymères dérivés du PPV. Par conséquent, dans une structure polymère/silole, aucun confinement de porteurs ne sera dû à une barrière énergétique à l'interface des deux matériaux organiques (cf. Figure 109). Cependant, dans ces structures, un confinement éventuel pourrait résulter de la forte capacité des siloles à transporter les électrons que les trous¹⁴³.

4.2.2. Résultats

La Figure 110 représente les courbes *I-V-L* obtenues avec des PLEDs comportant une couche de silole 1 de 10 ou 100 nm d'épaisseur et celles d'une structure sans silole 1 réalisée dans le même lot.

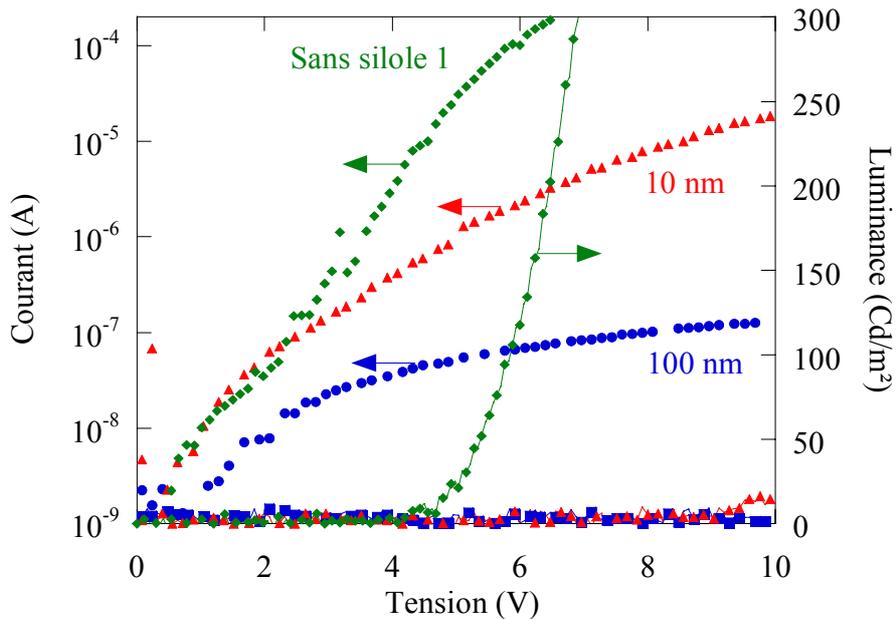


Figure 110 Courbes *I-V-L* de structure ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/(Silole1)/Ca/Al

Il apparaît clairement que l'ajout de silole 1 provoque un abaissement des courants. On n'observe quasiment aucune luminescence des diodes bicouches. Dans le cas du silole 2, des résultats similaires sont présentés en Figure 111. Aucune luminescence n'est observée par ajout de silole 2 sur le BDMO-PPV quelle que soit l'épaisseur.

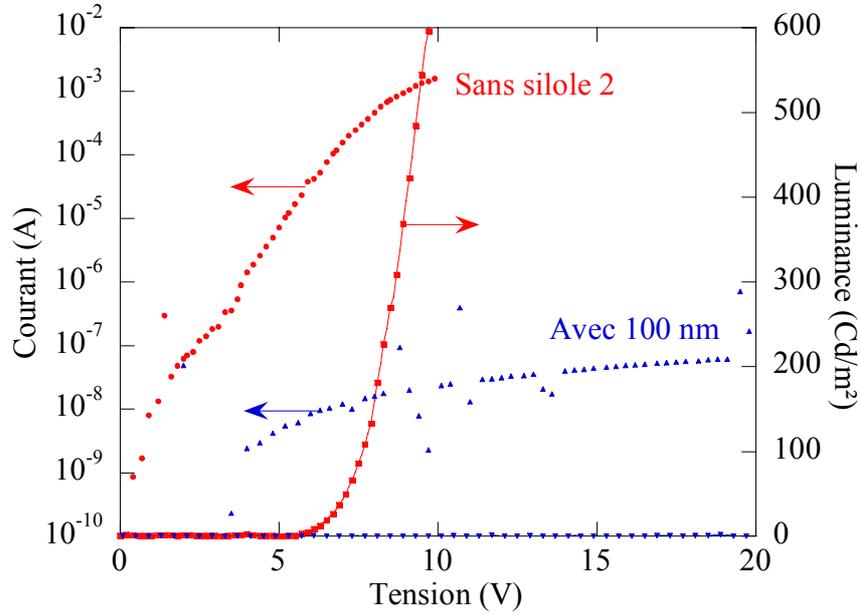


Figure 111 Courbes *I-V-L* de structure ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/(Silole2)/Ca/Al

Les siloles ne sont donc pas de bons candidats à l'amélioration des performances des PLEDs à base de dialcoxy-PPV. Une raison possible est la formation d'un complexe chimique à l'interface polymère/silole ayant comme propriété de bloquer le passage des charges et d'empêcher les recombinaisons radiatives.

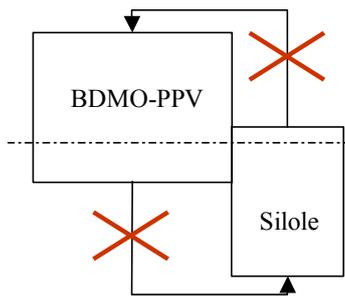


Figure 112 Schéma de bande de l'interface BDMO-PPV/Silole

Une autre explication tient compte de la position des niveaux de Fermi dans les deux matériaux. Les siloles sont de meilleurs transporteurs d'électrons¹⁴³, par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques de type N, il est probable qu'ils possèdent un niveau de Fermi proche de la bande LUMO. Inversement, si on considère que le BDMO-PPV possède un niveau de Fermi proche de la HOMO, alors l'interface après mise en contact des matériaux

aura la structure de bande de la Figure 112 (à l'équilibre thermodynamique). Une telle représentation rend compte de l'impossibilité d'injecter des électrons dans le polymère et des trous dans le silole.

L'utilisation de molécules présentant des niveaux similaires à ceux du polymère ayant échouée, nous utiliserons dans la suite des matériaux ayant des niveaux permettant le confinement de porteurs à l'interface.

4.3. Ajout d'une couche de dérivé de pérylène

4.3.1. Les dérivés de pérylène

Par la suite, Pe_4C_2 sera le tétraéthyl ester de l'acide 3,4,9,10-tétracarboxylique de pérylène (Figure 113). Ce matériau est un dérivé du dianhydride 3,4,9,10-tétracarboxylique de pérylène, mieux connu sous l'abréviation de PTCDA (Figure 113). Le PTCDA est un matériau transporteur de charges largement utilisé sous forme de film pour diverses applications comme des diodes ¹⁴⁴, des puits quantiques multiples ¹⁴⁵, des photorécepteurs ¹⁴⁶, des photomultiplicateurs ¹⁴⁷ et des cellules solaires ^{148, 149}. C'est aussi un des matériaux organiques dont la croissance cristalline est une des plus étudiée ¹⁴⁵.

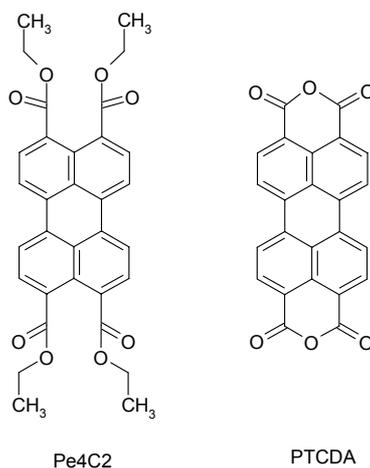


Figure 113 Molécules de Pe_4C_2 et de PTCDA

Le Pe_4C_2 utilisé provient des synthèses chimiques réalisées **Harald Bock** du **Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) de Bordeaux (UPR CNRS 8641)**. Le PTCDA est insoluble et donc doit être déposé par sublimation thermique sous vide. Par contre, le Pe_4C_2 présente l'avantage d'être soluble dans la plupart des solvants organiques. Ainsi, des dépôts par *spin-*

coating sont envisageables. Ce dernier présente aussi une phase cristal liquide colonnaire à haute température ¹⁵⁰.

Les niveaux d'énergies HOMO et LUMO du Pe₄C₂ ont été reportés respectivement à -5,8 eV et -3,5 eV ¹⁵¹. Avec ces valeurs, le diagramme de bande d'une structure BDMO-PPV/ Pe₄C₂ est celui de la figure ci-dessous.

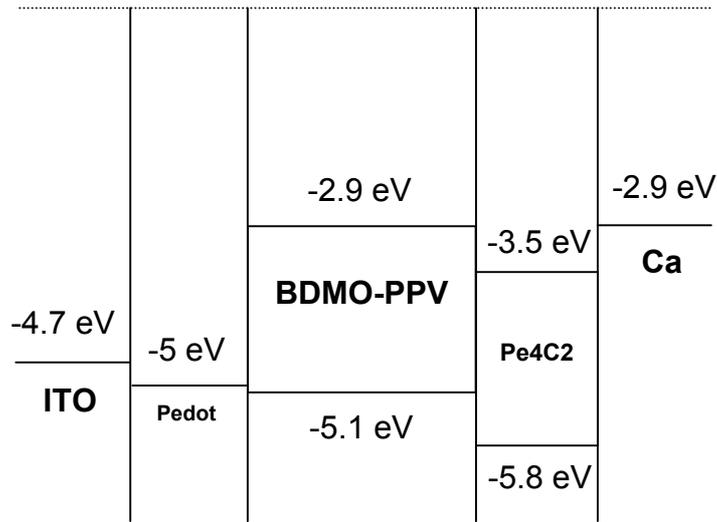


Figure 114 Diagramme de bande d'une structure ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/Pe₄C₂/Ca (avant contact)

Le blocage de trous et le blocage des électrons à l'interface entre les deux matériaux semblent alors possibles. Cela aurait pour conséquence l'émission de photons à l'interface issus de la recombinaison d'un trou du polymère et d'un électron du Pe₄C₂.

4.3.2. Résultats

La Figure 115 montre les courbes *I-V* et *L-V* obtenues pour différentes épaisseurs de Pe₄C₂ (1, 21, 61, 111 et 200 nm). On observe un décalage des courbes *I-V* vers les hautes tensions avec une réduction significative des luminances atteintes.

Les rendements quantiques correspondant, en fonction du courant, sont présentés Figure 116. On remarque une importante décroissance de ceux-ci par ajout de 1 nm ou de 21 nm de Pe₄C₂. Le problème ici est que les électrons sont difficilement injectés dans la LUMO du polymère depuis la LUMO du Pe₄C₂ car la barrière à l'interface est d'au moins 0,6 eV.

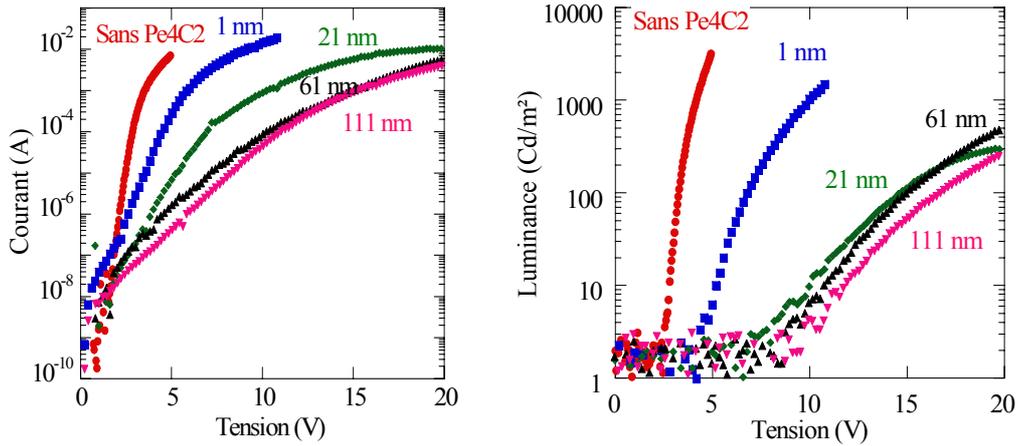


Figure 115 Courbes I - V et L - V de structures BDMO-PPV/Pe₄C₂

Dans les cas 61 nm et 111 nm, une légère hausse des rendements est observée tout en restant inférieurs à ceux d'une diode sans Pe₄C₂. Cette évolution s'explique en observant les spectres d'électroluminescence de ces dispositifs (Figure 117).

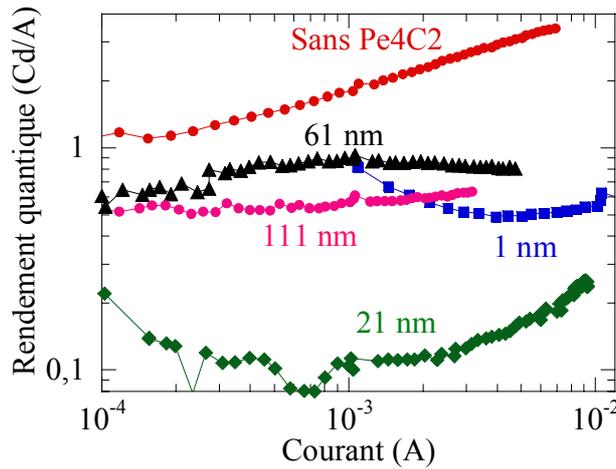


Figure 116 Rendements quantiques de structures BDMO-PPV/Pe₄C₂

L'émission lumineuse dans le cas de 1 nm de Pe₄C₂ (non représentée ici) est celle du polymère. Par contre, en augmentant l'épaisseur de Pe₄C₂, on voit apparaître des photons issus de ce dernier. La Figure 117 montre, par exemple, le spectre d'EL dans le cas d'une épaisseur de 21 nm. Ce spectre est quasi identique à celui du polymère. Cependant par déconvolution, on trouve que 90 % des photons sont issus du polymère et que 10 % sont issus du Pe₄C₂. Pour une épaisseur de 61 nm, le spectre est plus proche de celui du Pe₄C₂ que de celui du polymère. Dans ce cas, 14 % des photons proviennent du polymère et 86 % du Pe₄C₂. Ceci explique pourquoi les rendements quantiques sont meilleurs pour 61 nm que pour 21 nm. De plus, pour une épaisseur de 200 nm de Pe₄C₂, l'émission lumineuse provient à 99,5 % du Pe₄C₂. On

assiste donc à **un décalage de la zone de recombinaison en fonction de l'épaisseur de Pe_4C_2** .

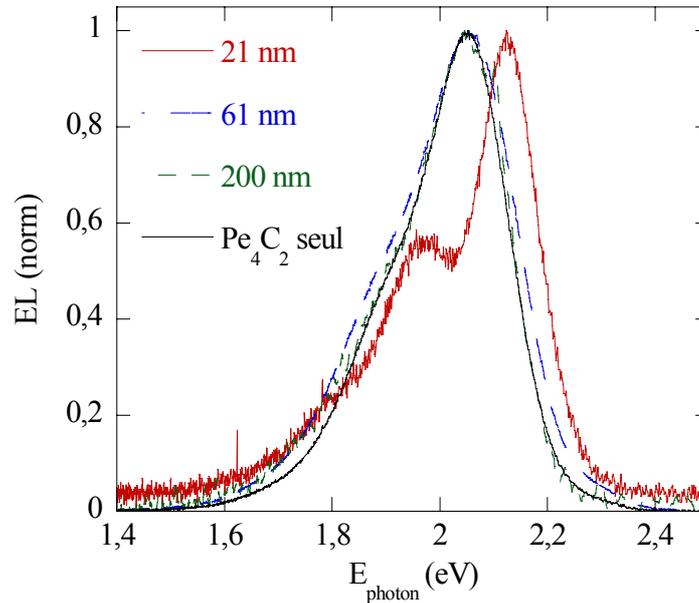


Figure 117 Spectres d'EL du Pe_4C_2 et de certaines structures BDMO-PPV Pe_4C_2

Il faut noter qu'aucun photon de faible énergie (< 1.5 eV) qui correspondrait à une émission à l'interface polymère/ Pe_4C_2 , n'est observé. Ce type d'émission, pourtant favorisé par la position des niveaux énergétiques, est peut-être annihilé par la présence d'un complexe chimique à l'interface. En effet, il est possible que les deux composés organiques réagissent entre eux pour donner une nouvelle espèce piégeant les excitons et provoquant un *quenching* de la luminescence.

L'ajout d'un dérivé du pérylène sur du BDMO-PPV n'a pas amélioré les performances des dispositifs. Cependant, ces expériences ont permis de mettre en évidence un phénomène intéressant: la **dépendance du spectre d'électroluminescence en fonction des épaisseurs relatives des deux couches organiques actives**.

4.4. Ajout d'une couche de tris(8-hydroxyquinoline) aluminium

4.4.1. Molécule d' Alq_3

La molécule de tris(8-hydroxyquinoline) aluminium, communément appelée Alq_3 (Figure 118), est, à ce jour, le matériau transporteur d'électrons le plus utilisé dans les OLEDs^{103, 108,}

^{152, 153}. Alq₃ est thermiquement stable, facile à synthétiser et à purifier, et présente une bonne mobilité pour les électrons de l'ordre de 10⁻² cm².V⁻¹.s⁻¹. De plus, c'est un matériau commercial dont l'approvisionnement ne pose aucune difficulté.

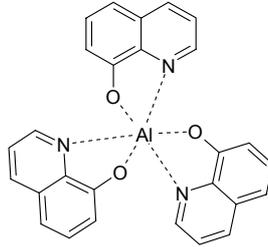


Figure 118 Molécule d'Alq₃

Par ailleurs, en plus d'être un bon transporteur d'électrons, ce matériau est aussi fluorescent, i.e. électroluminescent. La lumière émise est de couleur verte. Le spectre d'électroluminescence est donné Figure 123. Il est centré sur 2,36 eV. Les niveaux HOMO et LUMO de l'Alq₃ sont reportés respectivement à 5,6 eV et 3,1 eV ¹⁵⁴. La Figure 119 montre les caractéristiques *I-V-L* d'une diode réalisée avec une couche d'Alq₃ de 73 nm d'épaisseur seule.

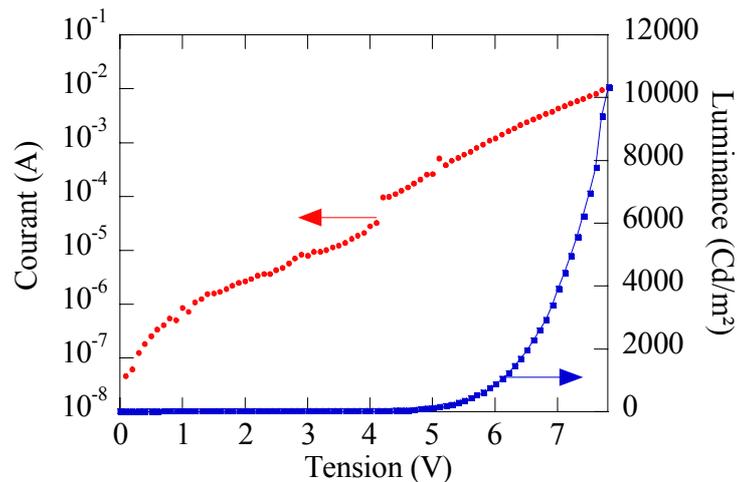


Figure 119 Courbes *I-V-L* d'une structure ITO/PEDOT-PSS/Alq₃(73 nm)/Ca/Al

L'ajout d'une couche d'Alq₃ sur du PPV a déjà été étudié par Wu *et al.* ¹⁵⁵. Ils n'ont observé aucun confinement de charges car le niveau HOMO du PPV se situe à 5,7 eV (trop proche de la HOMO de Alq₃). Le BDMO-PPV utilisé ici a un niveau HOMO proche de 5,1 eV. Les trous sont donc susceptibles d'être bloqués par barrière d'environ 0,5 eV à l'interface polymère/Alq₃ (Figure 120).

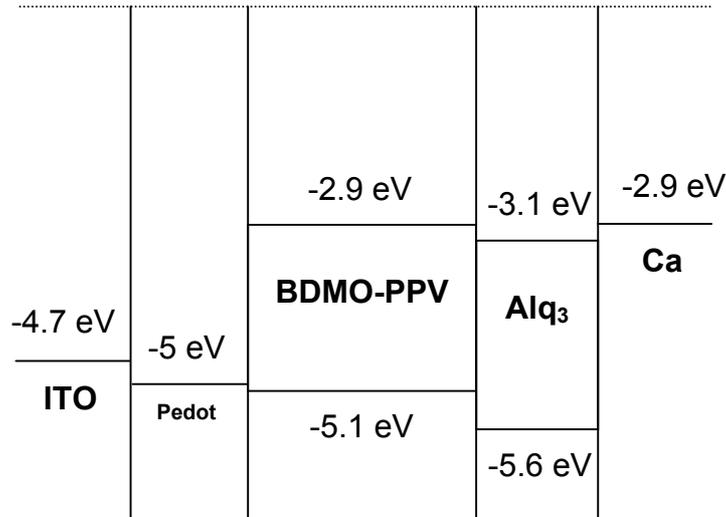


Figure 120 Diagramme de bande d'une structure ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/Alq₃/Ca (avant contact)

4.4.2. Résultats

Des diodes à base de BDMO-PPV ont été réalisées avec ajout d'une couche d'Alq₃ d'épaisseur 5, 20 et 73 nm. La Figure 121 montre les caractéristiques $L-V$ des diodes obtenues. Elles suivent l'allure des luminances avec un abaissement significatif des courants de fuites proportionnel à l'ajout d'Alq₃.

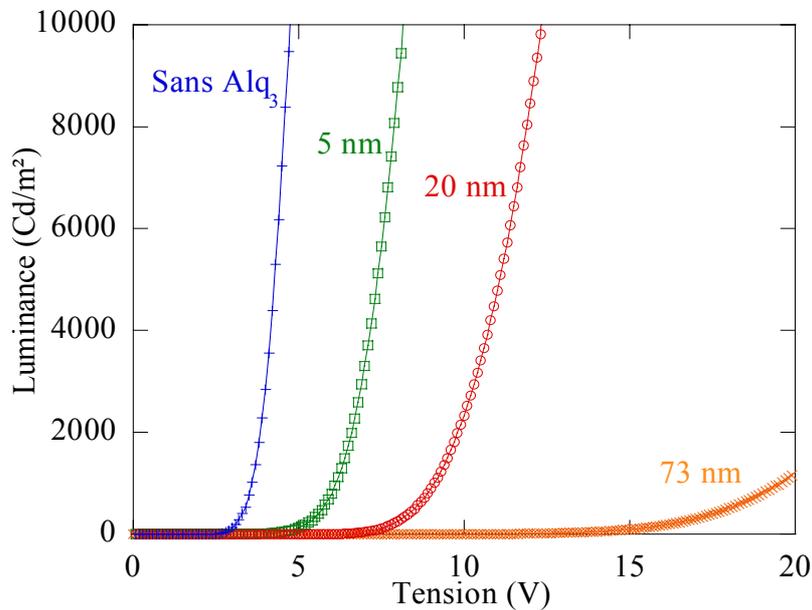


Figure 121 Courbes $L-V$ de structure ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/(Alq₃)/Ca/Al

Cet ajout induit une augmentation de la tension de seuil et de bonnes valeurs de luminances pour des épaisseurs inférieures ou égales à 20 nm. L'ajout d'Alq₃ permet d'améliorer les rendements quantiques significativement et de réduire les courants (Figure 122-a).

L'efficacité lumineuse (Figure 122-b) tiennent compte de la hausse de tension de seuil. Elle montre des valeurs améliorées à conditions de se placer à de faibles luminances.

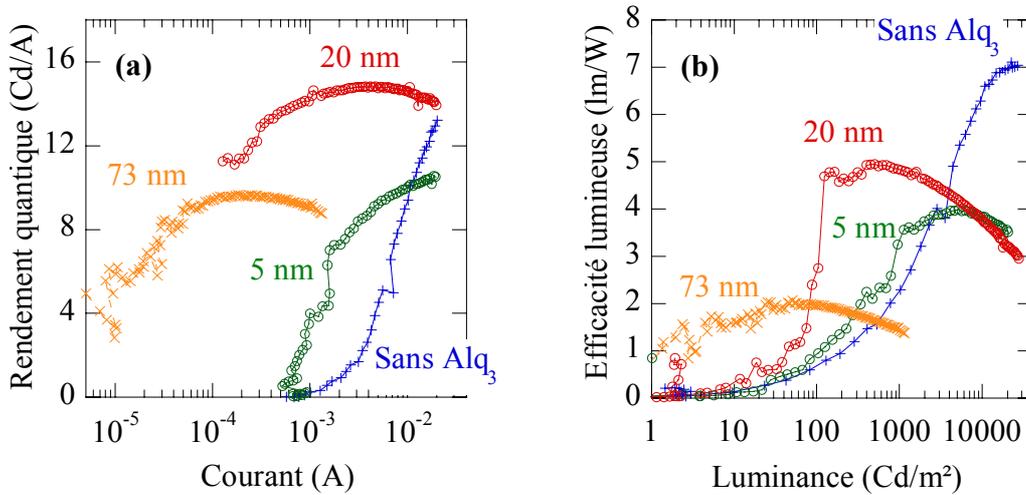


Figure 122 (a) Rendement quantique et (b) efficacité lumineuse pour différentes épaisseurs d'Alq₃

La lumière émise est analysée afin d'identifier son origine. Les spectres d'électroluminescence sont présentés sur la Figure 123. Pour des épaisseurs d'Alq₃ inférieures ou égales à 20 nm, les spectres (non représentés ici) sont identiques à celui du polymère seul, ce qui implique que les **recombinaisons électrons-trous ont lieu dans la couche de polymère**. L'augmentation des rendements quantiques s'explique donc par le fait que les trous majoritaires dans le polymère sont bloqués (du moins en partie) au niveau de la jonction avec l'Alq₃.

Par contre, pour 73 nm d'Alq₃, **le spectre possède une contribution supplémentaire** aux plus fortes énergies correspondant à l'Alq₃. Il y a donc des recombinaisons dans la couche d'Alq₃ et dans le polymère. Ceci implique le passage de trous de la HOMO du polymère (-5,1 eV) à la HOMO de Alq₃ (-5,6 eV). Ce transfert est rendu possible par l'application de tensions élevées (> 15 V). Le champ électrique intense déforme donc la barrière triangulaire et **un transfert par effet tunnel** est alors possible. Cependant, la quantité de trous transférés reste faible. Par déconvolutions et pondérations des spectres, on peut estimer la proportion de recombinaisons dans l'Alq₃ à 7,3 %. Etant donné l'élargissement du spectre, la couleur de cette luminescence est jaunâtre (CIE: x=0,54 / y=0,45) et plus proche de la sensibilité spectrale de l'œil (insert de la Figure 123). Le rendement quantique d'un tel système est globalement moins bon que celui d'une diode avec seulement 20 nm d'Alq₃, cependant, ces valeurs de rendements sont atteintes pour des flux de charges bien plus faibles.

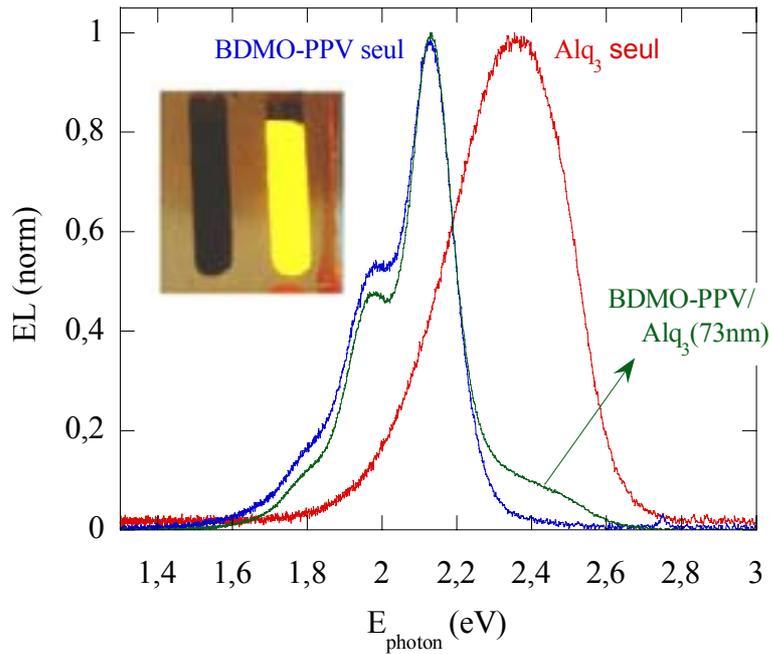


Figure 123 Spectres d'EL des PLEDs à base de BDMO-PPV seul ou recouvert d'une couche d'Alq₃ de 73 nm. Le spectre de Alq₃ seul est également représenté pour comparaison. Insert: Photographie d'une PLED ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/Alq₃(73nm)/Ca/Al

L'Alq₃ est donc un candidat à l'amélioration des performances des PLEDs à base de dialkoxy-PPV à condition de fabriquer un dispositif multicouche d'épaisseur totale compatible avec des tensions de fonctionnement basses.

4.5. Ajout d'une couche de bathocuproïne

4.5.1. Molécule de BCP

La molécule de bathocuproïne (BCP), décrite en Figure 124, est une molécule fréquemment étudiée dans les dispositifs OLEDs à base de petites molécules^{22, 154, 156-158}. Elle possède en effet un niveau HOMO très profond située entre $-6,1$ et $-6,7$ eV (suivant les auteurs) et un niveau LUMO situé entre $-2,4$ et $-3,2$ eV, faisant d'elle un matériau dit "bloqueur de trous".

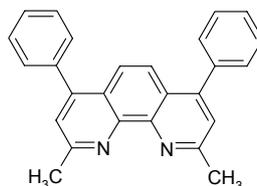


Figure 124 Molécule de bathocuproïne (BCP)

C'est un matériau commercial et un candidat pertinent pour le blocage des trous dans les PLEDs à base de dérivés du PPV. La Figure 125 représente le diagramme de bande d'une

structure BDMO-PPV/BCP. Dans un tel dispositif, il est probable qu'un confinement des trous à l'interface polymère/BCP (où la barrière énergétique est d'environ 1 à 1,3 eV) se produise.

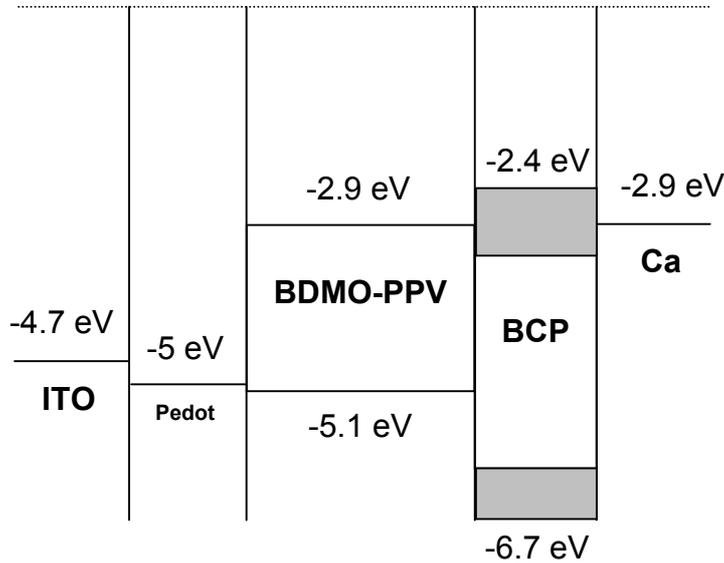


Figure 125 Diagramme de bande d'une structure ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/BCP/Ca (avant contact)

4.5.2. Résultats

Des diodes à base de BDMO-PPV ont été réalisées avec ajout d'une couche de BCP d'épaisseurs 3, 5, 15 et 20 nm. La Figure 126 représente les courbes luminance-tension obtenues sur ces composants. Les courbes courant-tension présentent la même évolution exceptée la décroissance à fortes tensions appliquées. Cette décroissance de luminance montre une saturation des diodes en terme d'émission lumineuse. La luminance est extrêmement réduite par ajout de BCP (même en très faible épaisseur). C'est pourquoi les courbes $L-V$ sont représentées avec une échelle semi-logarithmique.

La Figure 127 représente le rendement quantique de luminescence des dispositifs en fonction du courant. Celui-ci est significativement amélioré par l'ajout de 3, 5 ou 15 nm de BCP pour de faibles densités de courant, c'est-à-dire de faibles luminances. L'analyse des spectres d'électroluminescence (Figure 128) permet d'affirmer que les photons sont issus de la couche de polymère uniquement et ce, quelle que soit l'épaisseur de BCP ajouté. Le confinement de charges à l'interface polymère/BCP est donc efficace. Cependant, pour de fortes densités de courant, le rendement chute et devient inférieur à celui d'une PLED sans BCP. Dans ce domaine, le confinement de trous n'est plus efficace. On assiste, comme dans le cas du Mono11 (paragraphe précédent), à un transfert par effet tunnel de trous au travers de la couche de BCP. Ici le niveau HOMO du BCP est bien trop profond pour être accessible aux

trous. Dans le cas d'une épaisseur de BCP de 20 nm, le rendement est réduit sur toute la gamme de courant. Cela peut s'expliquer par une mobilité des électrons trop faible dans le BCP.

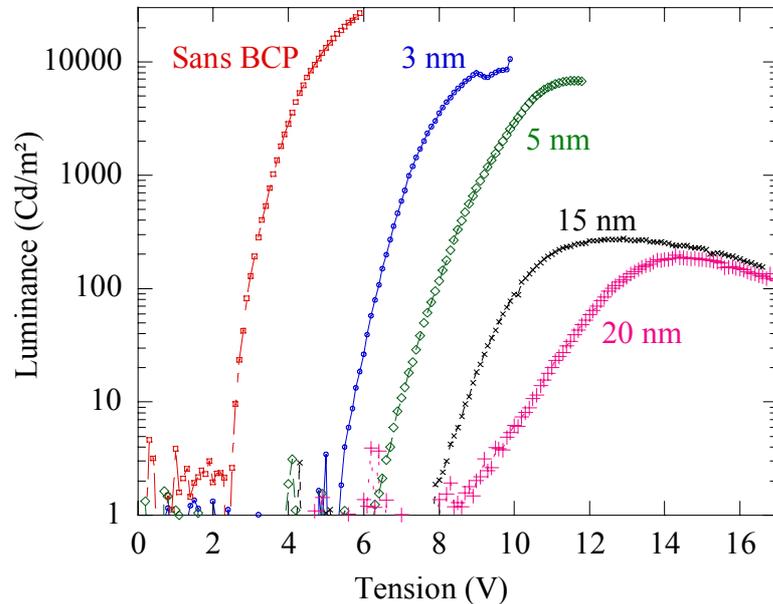


Figure 126 Courbes $L-V$ de structures ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/(BCP)/Ca/Al pour différentes épaisseurs de BCP

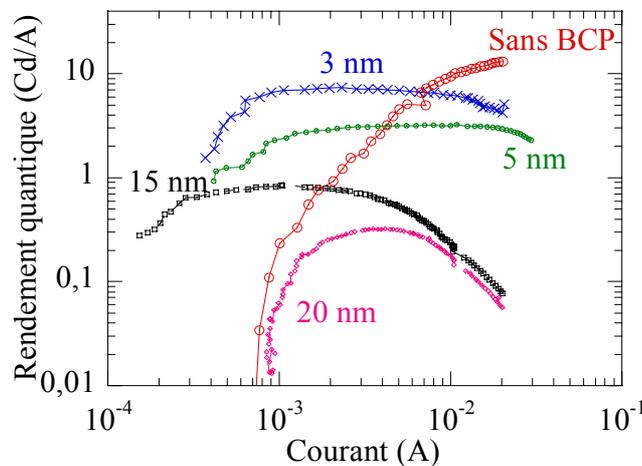


Figure 127 Rendements quantiques de structures ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/(BCP)/Ca/Al

Une fois de plus le paramètre pertinent pour la réalisation d'afficheurs est l'efficacité lumineuse qui tient compte des tensions appliquées. On remarque sur la Figure 129 que cette efficacité n'est améliorée que dans le cas d'une couche de BCP de 3 nm. Cette amélioration intervient dans un domaine de luminances très acceptables. Par exemple, on observe **3,1 lm/W @ 1000 Cd/m²** avec 3 nm de BCP contre 2,2 lm/W @ 1000 Cd/m² sans BCP.

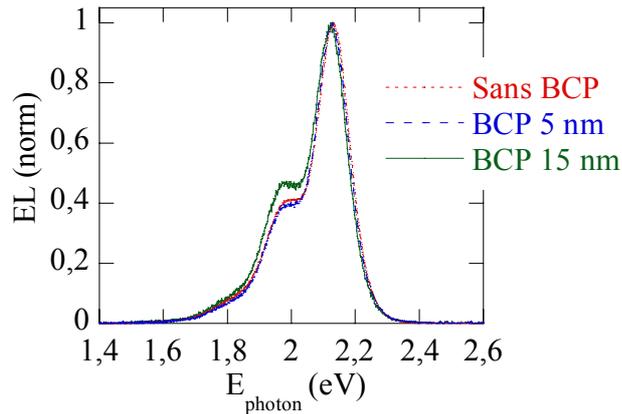


Figure 128 Spectres d'électroluminescences de structures ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/(BCP)/Ca/Al

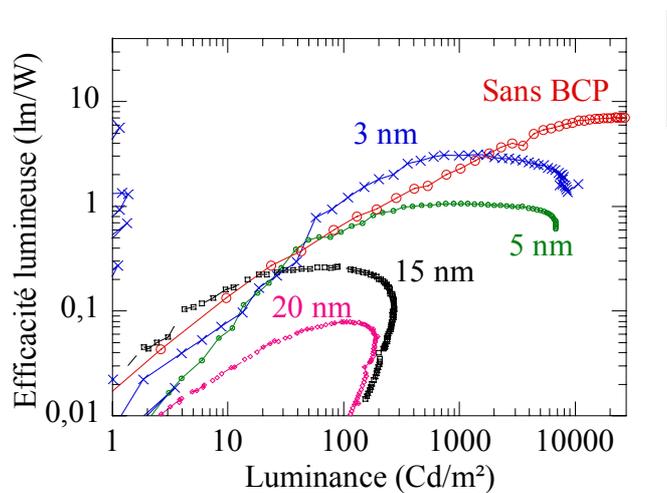


Figure 129 Efficacités lumineuses de structures ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/(BCP)/Ca/Al

Le BCP est donc un matériau qui, déposé en fine couche entre le dérivé de PPV et le calcium, permet d'améliorer les performances des PLEDs. Cependant, ces améliorations sont minimes. Le gain, en terme de performances, ne justifie pas, dans le cas des diodes fabriquées ici, l'ajout d'une étape de dépôt sous-vide supplémentaire.

4.6. Ajout d'une couche d'oligo-phénylèneéthynylène

4.6.1. Molécule d'oligo-phénylèneéthynylène

La famille des oligo-phénylèneéthynylènes est une famille de molécules comparable à celle des oligo-phénylènevinylènes. Au lieu de présenter une double liaison vinylique entre les cycles benzéniques, elle présente une triple liaison éthylique. Le dérivé étudié ci-après est le 2-cyclohexyl-5-{[4-[(2-cyclohexyl-1,3-dioxo-2,3-dihydro-1*H*-isoindol-5-yl)éthynyl]-2,5-bis(octyloxy)phényl]éthynyl}-1*H*-isoindole-1,3(2*H*)-dione. Il sera appelé **Mono11** dans la

suite. Il possède deux groupements imides car initialement ce matériau n'a pas été conçu pour l'application présentée ici, mais plutôt pour être polymérisé et former un polyimide électroluminescent particulier ¹⁵⁹. Ce matériau a été utilisé ici car il présente des niveaux énergétiques intéressants pour le blocage de trous (Figure 131). Le Mono11 est issu des synthèses de **Olivier Dautel** au **Laboratoire d'Hétérochimie Moléculaire et Macromoléculaire (UMR CNRS 5076)** de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM).

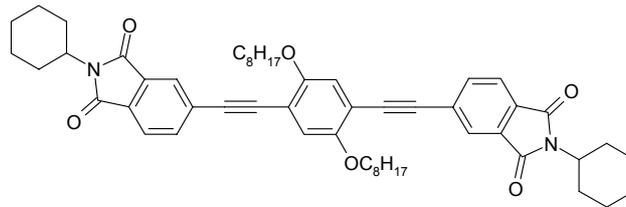


Figure 130 Molécule de Mono11

Nous avons mesuré les niveaux LUMO et HOMO du Mono11 par voltampérométrie cyclique à respectivement -3 eV et $-5,5$ eV ¹⁵⁹. Le diagramme de bande d'une structure BDMO-PPV/Mono11 est donc celui présenté sur la Figure 131. On remarque que les niveaux LUMO du BDMO-PPV et du Mono11 sont comparables, ce qui implique une absence de confinement pour les électrons. Par contre, la différence des niveaux HOMO suggère qu'il y ait un confinement efficace des trous dans le polymère au niveau de l'interface.

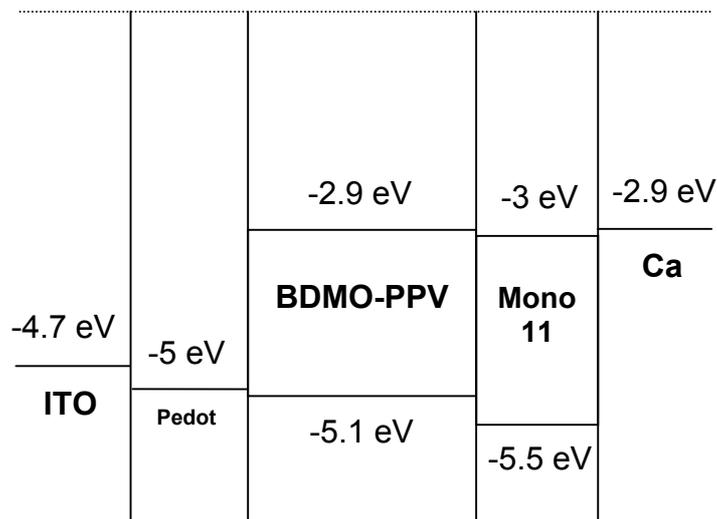


Figure 131 Diagramme de bande d'une structure ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/Mono11/Ca (avant contact)

4.6.2. Résultats

La Figure 132 montre les caractéristiques $I-V$ et $L-V$ de PLEDs à base de BDMO-PPV incluant ou non une couche de Mono11 d'épaisseur 8 nm ou 60 nm.

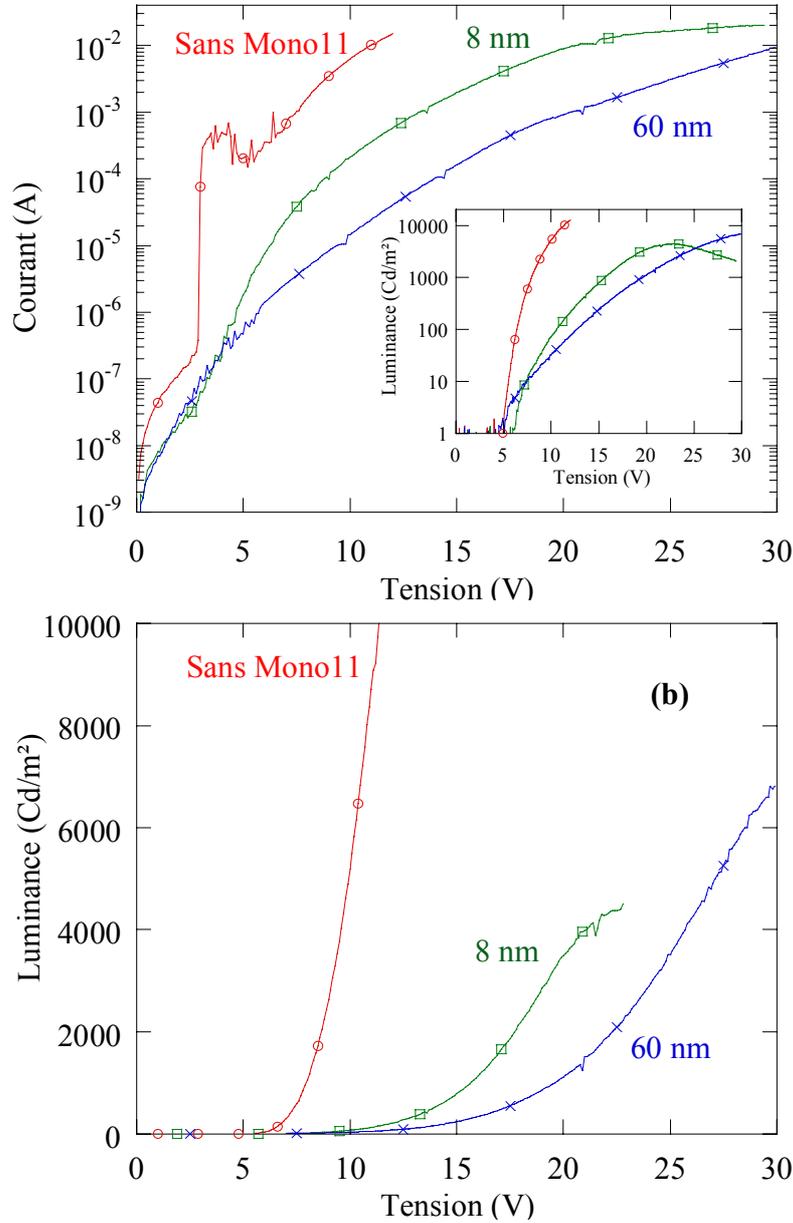


Figure 132 Courbes $I-V$ (a) et $L-V$ (b) de structures ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/(Mono11)/Ca/Al; Insert: courbes $L-V$ en échelle semi-logarithmique

Les courants sont affaiblis par ajout de Mono11. Les courants de fuites sont également significativement réduits. On observe des luminances correctes décalées vers les hautes tensions. Il est important de noter que la tension de seuil des courbes de luminances est inchangée par ajout Mono11 (Insert de la Figure 132-a). Par conséquent, des recombinaisons électrons-trous ont lieu dès que les charges sont injectées dans la structure. La lumière émise

dans les trois cas présentés provient exclusivement du BDMO-PPV d'après les spectres d'électroluminescence de la Figure 133.

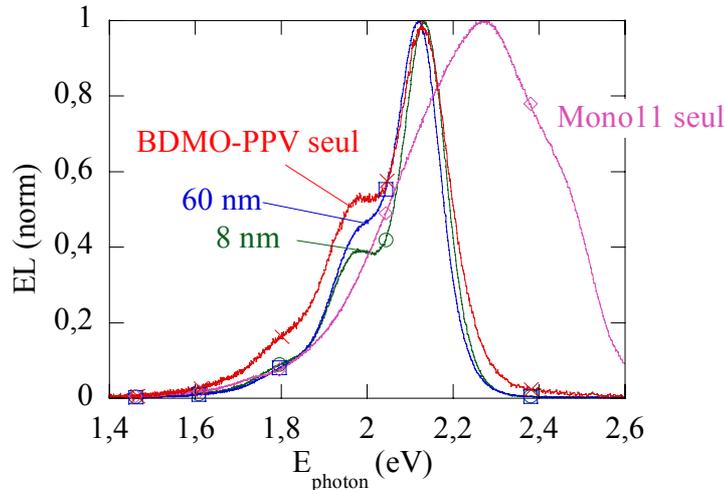


Figure 133 Spectres d'EL de structures ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/(Mono11)/Ca/Al et d'une structure ITO/PEDOT/Mono11/Ca/Al

Les rendements quantiques présentés en Figure 134 exhibent des valeurs fortement augmentées par ajout de Mono11. Notamment, pour des courants faibles, on observe une valeur maximale de environ **30 Cd/A** dans le cas d'une couche de Mono11 de 8 nm. Ce rendement élevé traduit l'efficacité du confinement de trous à l'interface polymère/Mono11. En effet, pour des tensions appliquées basses, les premiers trous injectés sont confinés et se recombinent avec les premiers électrons injectés par le calcium dans la couche de Mono11 qui permet leur transport. En augmentant la tension appliquée, le confinement est moins efficace car l'accumulation de trous à l'interface renforce la possibilité pour ces derniers de franchir la barrière interfaciale. Celle-ci est initialement d'environ 0,4 eV, or la zone de déplétion engendrée abaisse cette barrière (selon un principe similaire à celui détaillé à la Figure 81). Les trous ne sont alors plus confinés et c'est la raison pour laquelle on observe des rendements quantiques à forts courants du même ordre (voire inférieurs) que ceux d'une structure sans Mono11.

Par ailleurs, l'absence de recombinaisons radiatives dans la couche de Mono11 implique que les trous ne transitent pas par le niveau HOMO du Mono11. Etant donnée l'épaisseur faible de Mono11, il est probable que les trous franchissent alors la couche par effet tunnel.

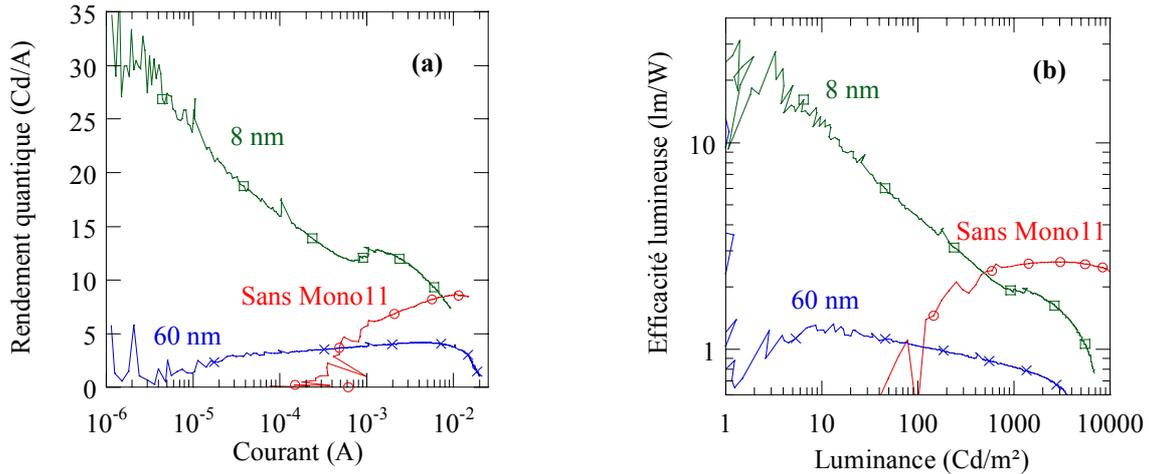


Figure 134 Rendement quantique (a) et efficacité lumineuse (b) de structures ITO/PEDOT-PSS/BDMO-PPV/(Mono11)/Ca/Al

Les fortes luminances ne sont atteintes, avec 8 nm de Mono11, qu'à de fortes tensions appliquées. Cependant, l'efficacité lumineuse, qui tient compte de ces tensions, présente elle aussi des valeurs bien supérieures grâce à l'ajout de Mono11 : **4,5 lm/W @ 100 Cd/m²** avec 8 nm de Mono11 contre 1 lm/W @ 100 Cd/m² sans Mono11.

En conclusion, **pour des applications nécessitant des luminances inférieures à 480 Cd/m², le dispositif avec une couche de 8 nm de Mono11** est beaucoup plus intéressant qu'un dispositif sans Mono11.

L'oligo-phénylèneéthynylène présenté ici est donc un **candidat intéressant** pour l'amélioration des performances des PLEDs à base de dialkoxy-PPV. Une étude plus approfondie est donc recommandée dans ce cas précis. Plus particulièrement, il serait intéressant de faire varier les épaisseurs relatives des deux couches afin de trouver les épaisseurs optimales.

4.7. Bilan sur l'étude de structures polymère/petites molécules

L'étude de structures polymère/petites molécules a permis d'obtenir des rendements supérieurs à ceux des diodes avec uniquement la couche de polymère. C'est le cas si on utilise l'**Alq₃**, le **BCP** ou le **Mono11** comme couche additionnelle. Les expériences menées avec les dérivés de siloles ou avec le dérivé de pérylène n'ont pas permis d'améliorer les performances. Toutes ces études ont de plus permis l'observation de phénomènes intéressants: **l'absence de recombinaisons radiative inter-matériaux à l'interface polymère/petites molécules** et la possibilité de **décaler la zone de recombinaison en jouant sur les épaisseurs relatives des deux couches**.

Les courbes de rendement quantique en fonction du courant (Figure 135), avec l'utilisation du BCP, de l'Alq₃ et du Mono11, montre une amélioration notable à faible courant. Il y a donc un **confinement efficace des trous**.

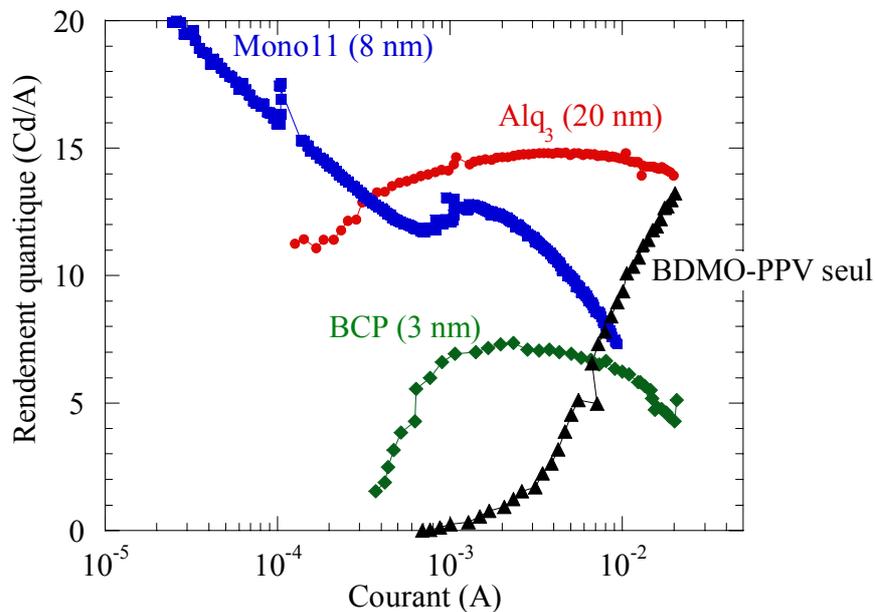


Figure 135 Comparaison des rendements quantiques des différentes structures du type ITO/PEDOT/BDMO-PPV/Petites molécules/Ca/Al

Cependant, ces améliorations nécessitent le plus souvent l'application de **tensions importantes**. Par conséquent, il est nécessaire d'observer **l'efficacité lumineuse** qui tient compte de la tension pour pouvoir réellement comparer les performances des dispositifs (Figure 136). Cette dernière est tout de même améliorée à condition de s'intéresser à des

luminances inférieures à 1000 Cd/m² environ. Pour des applications nécessitant plus de 1000 Cd/m², il n'est pas nécessaire d'ajouter une couche additionnelle car les champ électriques appliqués sont alors si forts que le confinement n'est plus efficace.

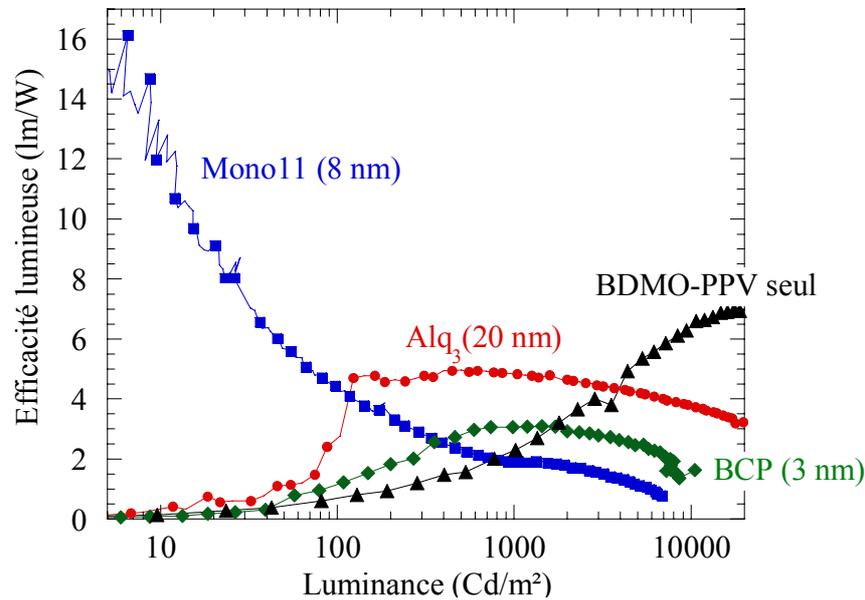


Figure 136 Comparaison des efficacités lumineuses des différentes structures du type ITO/PEDOT/BDMO-PPV/Petites molécules/Ca/Al

On remarque sur la Figure 136 que les meilleurs rendements sont obtenus avec une couche de **Mono11 de 8 nm d'épaisseur** avec environ **14 lm/W @ 10 Cd/m²**. Une autre valeur intéressante est celle obtenue avec l'**Alq₃: 4,8 lm/W @ 1000 Cd/m²** à comparer à la diode avec BDMO-PPV seul: **2,5 lm/W @ 1000 Cd/m²**¹⁶⁰.

Cependant, il faut préciser que **les résultats présentés ici ne sont pas exhaustifs**. En effet, le problème des structures multicouches est très complexe. Pour permettre de statuer sur une comparaison exacte de matériaux en terme de performances de diodes, il faudrait réaliser un grand nombre d'échantillons en faisant varier précisément les épaisseurs relatives des deux couches organiques et en mesurant les caractéristiques *I-V-L*, mais aussi, en mesurant les durées de vie des dispositifs associés.

CONCLUSIONS
ET
PERSPECTIVES

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse a permis de mettre en place un protocole de fabrication de diodes électroluminescentes à base de polymères conjugués ainsi qu'un protocole de caractérisation de celles-ci du point de vue électro-optique. Les diodes fabriquées à base de dialkoxy-PPVs montrent des caractéristiques $I-V-L$ usuelles (plusieurs milliers de Cd/m^2 pour des tensions inférieures à 5 V et des courants de quelques dizaines de mA) avec de bons rendements de luminescence (quelques Cd/A et lm/W). Les durées de vie de ces composants, un peu faibles par rapport aux valeurs présentées dans la littérature, attestent néanmoins de la qualité des dispositifs réalisés.

L'étude de structures Anode/dialkoxy-PPV/Cathode a permis d'améliorer la compréhension des mécanismes électroniques mis en jeu dans l'électroluminescence de ces polymères. L'anode privilégiée est l'ITO recouvert d'une couche de polymère conducteur, le PEDOT-PSS. L'effet de la rugosité de l'ITO, caractérisée par AFM, RBS et PIXE, sur les performances des PLEDs a été étudié. Cette rugosité est modifiée préalablement par un traitement acide des substrats d'ITO. Avec l'utilisation d'une couche de PEDOT-PSS, la rugosité n'affecte pas les caractéristiques $I-V-L$ des dispositifs mais par contre intervient notablement sur les durées de vie des composants. Une faible rugosité est privilégiée pour obtenir de meilleures durées de vie. La cathode la plus efficace est le calcium recouvert d'une couche d'aluminium protectrice. Tout au long de ces études, il est observé que les dialkoxy-PPV sont des polymères où les trous sont les porteurs majoritaires et les électrons les porteurs minoritaires. La zone de recombinaison électron-trou se localise donc à proximité de la cathode. Ces résultats ont été confirmés par l'étude de la puissance lumineuse émise en fonction de l'épaisseur et par photoconduction.

L'étude de l'effet de la température sur les courbes $I-V$ a permis d'identifier les mécanismes de transport de trous majoritaires dans le volume de polymère. Pour une structure ITO/PEDOT/.../Ca, aucune limitation à l'injection des porteurs aux interfaces n'est observée. La limitation du courant se fait alors dans le *bulk* du dialkoxy-PPV. Trois mécanismes de conduction ont été observés sur trois domaines de tensions et de températures distincts :

- Domaine I : le faible courant observable en polarisation directe ou inverse n'est que très peu activé thermiquement. Il a été attribué à des courants de fuites.

- Domaine II : le courant est fortement dépendant de la tension et de la température. Ils sont décrits par un mécanisme de type Poole-Frenkel faisant intervenir des niveaux pièges dans le polymère. L'analyse des courbes $L-V$ a permis d'étudier le transport des électrons minoritaires car ceux-ci sont nécessaires à l'émission lumineuse. Dans ce domaine, le transport des électrons est également supposé limité par un mécanisme de type Poole-Frenkel faisant intervenir des niveaux pièges.
- Domaine III : le transport de charges est ici limité par la charge d'espace suivant le modèle *SCLC* incluant la dépendance en température et en champ de la mobilité. Dans ce domaine, les courbes $L-V$ décrivent elles aussi le transport du porteur majoritaire.

Les niveaux pièges (pour les trous et pour les électrons) ont été mesurés expérimentalement dans trois polymères : MEH-PPV, MDMO-PPV et BDMO-PPV. Ces polymères diffèrent par leurs chaînes alkoxy latérales. Le MEH-PPV possède les pièges les plus profonds et le BDMO-PPV les moins profonds. Le transport de charges est donc plus aisé dans le BDMO-PPV que dans le MEH-PPV.

L'étude de l'effet de la température sur les spectres d'électroluminescence a permis de suggérer la présence d'une structure microscopique ordonnée au sein de ces films de polymères initialement supposés amorphes. Le BDMO-PPV, présentant le couplage électron-phonon le plus important, possède la structure la plus ordonnée. Le motif de ce polymère est constitué de deux chaînes latérales identiques, longues et ramifiées. C'est cette symétrie qui permet à ces chaînes de favoriser leur organisation et donc de justifier d'un degré d'ordre important. Il est supposé que le transport des charges est amélioré dans le BDMO-PPV par cet ordre microscopique. Il serait intéressant de confirmer ces conclusions par des études de la morphologie des films de polymères avec des analyses par diffraction des rayons X par exemple.

La balance des charges dans ces structures n'est pas optimale car les trous sont majoritaires. Une des voies d'amélioration des performances est de réaliser une hétérojonction permettant de bloquer (ou de ralentir) les trous et d'injecter les électrons dans la structure. Ainsi, le dernier chapitre de ce manuscrit concerne l'utilisation d'une couche additionnelle de matériau organique de type « petites molécules » déposée par sublimation sous vide entre le polymère et la cathode. Plusieurs matériaux ont été testés : des molécules commerciales comme Alq₃ et BCP et des molécules originales telles que Pe₄C₂, Mono11 et deux dérivés siloles. Ils ont été

sélectionnés en fonction de leur aptitude à transporter les électrons et/ou en fonction de la position de leurs niveaux HOMO et LUMO comparativement aux bandes du polymère. Des améliorations significatives sont obtenues avec l'Alq₃, le BCP ou le Mono11. Le Mono11 semble d'ailleurs être le meilleur candidat testé ici si on considère des luminances inférieures à 500 Cd/m².

Les études présentées ici ne sont que préliminaires car elles ne considèrent qu'un petit nombre de composants. De plus, nous n'avons fait varier, pour l'heure, que l'épaisseur de la couche additionnelle. En effet, le problème des diodes multicouches peut s'avérer très complexe à cause de la répartition du champ électrique dans la structure. Pour permettre de statuer sur une comparaison exacte de matériaux en terme de performances de diodes, il faudrait réaliser un grand nombre d'échantillons en faisant varier précisément les épaisseurs relatives des deux couches organiques et en mesurant les caractéristiques *I-V-L*, mais aussi, en évaluant les durées de vie des dispositifs associés. Cependant, il est montré ici que l'étude de PLEDs multicouches semble être une voie intéressante pour améliorer les performances des dispositifs.

Références bibliographiques

- ¹ N. Holonyak Jr and S.F. Bevaqua, "Coherent light emission from GaAs junctions" *Applied Physics Letters* **1** (1962) 82.
- ² M.G. Craford, "Visible Light-Emitting Diodes: Past, Present, and Very Bright Future" *MRS Bulletin* **27** (2000) 2000.
- ³ S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, "Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes" *Applied Physics Letters* **64** (1994) 1687.
- ⁴ S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada, T. Mukai, and J. Jpn, "Superbright Green InGaN Single-Quantum-Well-Structure Light-Emitting Diodes" *Japanese Journal of Applied Physics* **34** (1995) L1332.
- ⁵ M.S.S. Nakamura, S. Nagahama, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, T. Mukai, and J. Jpn, "Violet InGaIn/GaN/AlGaIn-Based Laser Diodes Operable at 50°C with a Fundamental Transverse Mode" *Japanese Journal of Applied Physics* **38** (1999) L226.
- ⁶ M.R. Krames, M. Ochiai-Holcomb, G.E. Höfler, C. Carter-Coman, E.I. Chen, I.-H. Tan, P. Grillot, N.F. Gardner, H.C. Chui, J.-W. Huang, S.A. Stockman, F.A. Kish, M.G. Craford, T.S. Tan, C.P. Kocot, M. Hueschen, J. Posselt, B. Loh, G. Sasser, and D. Collins, "High-power truncated-inverted-pyramid (Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P/GaP light-emitting diodes exhibiting >50 external quantum efficiency" *Applied Physics Letters* **75** (1999) 2365.
- ⁷ S.R. Forrest, "The road to high efficiency organic light emitting devices" *Organic Electronics* **4** (2003) 45.
- ⁸ J. Bardeen and W.H. Brattain, *Physical Review* **74** (1948) 230.
- ⁹ A. Mills, *III-Vs Review* **14** (2001) 32.
- ¹⁰ M. Pope, H. Kallmann, and P. Magnante, "Electroluminescence in Organic Crystals" *Journal of Chemical Physics* **38** (1963) 2042.
- ¹¹ C.W. Tang and S.A. Vanslyke, "Electroluminescence of Doped Organic Thin Films" *Applied Physics Letters* **51** (1987) 913.
- ¹² J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn, and A.B. Holmes, *Nature* **347** (1990) 539.
- ¹³ M.A. Baldo, D.F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M.E. Thompson, and S.R. Forrest, "Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices" *Nature* **395** (1998) 151.

- 14 M. Ikai, S. Tokito, Y. Sakamoto, T. Suzuki, and Y. Taga, "Highly efficient phosphorescence from organic light-emitting devices with an exciton-block layer" *Applied Physics Letters* **79** (2001) 156.
- 15 D. Vaufrey, M.B. Khalifa, and J. Tardy, "ITO-on-top OLEDs: Influence of the ITO sputter deposition procedure on the device characteristics" *Proc. 3rd Int. IEEE Conf. on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics* (2003) 115.
- 16 D. Vaufrey, Thesis (2003), *Réalisation d'OLED à émission par la surface: Optimisation des structures ITO / semiconducteurs organiques*, Ecole Centrale de Lyon.
- 17 T.A. Nguyen, *Introduction à la chimie moléculaire*, 1994).
- 18 A.-J. Attias, "Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques" *Techniques de l'Ingénieur, traité Electronique E 1 862*
- 19 A. Moliton, *Optoélectronique Moléculaire et Polymère: des concepts aux composants* (Springer, 2003).
- 20 J.L. Brédas, R.R. Chance, and R. Silbey, "Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: polarons in polyacétylène and polyparaphénylène" *Physical Review B* **26** (1982) 5843.
- 21 M.B. Khalifa, D. Vaufrey, and J. Tardy, "Influence of electrical doping of charge transport layer and of hole blocking layers on the efficiency of small molecules heterostructure OLEDs" *Proc. 3rd Int. IEEE Conf. on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics* (2003) 205.
- 22 Z. Wu, H. Yang, Y. Duan, W. Xie, S. Liu, and Y. Zhao, "Improved efficiency of organic light-emitting devices employing bathocuproine doped in the electron-transporting layer" *Semiconductor Science and Technology* **18** (2003) L49.
- 23 J.L. Brédas, R.R. Chance, R. Silbey, G. Nicolas, and P. Durand, "Valence effective Hamiltonian study of the electronic structure of poly(p-phenylene) and poly(p-phenylene sulfide)" *Journal of Chemical Physics* **77** (1982) 371.
- 24 M.-B. Dufourg, Thesis (2002), *Caractérisations électriques des interfaces polymère/métal dans les diodes électroluminescentes organiques*, Université Bordeaux 1.
- 25 S.M. Sze, *Semiconductor devices, 2nd edition, Wiley Interscience, Metal-Semiconductor contacts section* (1981) 250.
- 26 A.-S. Barrière, *Cours de Physique du composant* (2001) Université Bordeaux 1.
- 27 A. Kahn, N. Koch, and W. Gao, "Electronic Structure and Electrical Properties of Interfaces between Metals and Pi-Conjugated Molecular Films" *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **41** (2003) 2529.

- 28 M.A. Baldo and S.R. Forrest, "Interface-limited injection in amorphous organic semiconductors" *Physical Review B* **64** (2001) 1.
- 29 M. Meier, S. Karg, and W. Riess, "Light-emitting diodes based on poly-p-phenylene-vinylene: II. Impedance spectroscopy" *Journal of Applied Physics* **82** (1997) 1961.
- 30 R.H. Fowler and L. Nordheim, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **119** (1928) 173.
- 31 I.D. Parker, "Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes" *Journal of Applied Physics* **75** (1994) 1656.
- 32 I.H. Campbell, P.S. Davids, D.L. Smith, N.N. Barashkov, and J.P. Ferraris, "The Schottky energy barrier dependence of charge injection in organic light-emitting diodes" *Applied Physics Letters* **72** (1998) 1863.
- 33 J.C. Scott, P.J. Brock, J.R. Salem, S. Ramos, G.G. Mallarias, S.A. Carter, and L. Bozano, "Charge transport processes in organic light-emitting devices" *Synthetic Metals* **111-112** (2000) 289.
- 34 V.I. Arkhipov, E.V. Emelianova, Y.H. Tak, and H. Bässler, "Charge injection into light-emitting diodes: Theory and experiment" *Journal of Applied Physics* **84** (1998) 848.
- 35 B.K. Crone, I.H. Campbell, P.S. Davids, and D.L. Smith, "Charge injection and transport in single-layer organic light-emitting diodes" *Applied Physics Letters* **73** (1998) 3162.
- 36 G.G. Mallarias and J.C. Scott, "The role of injection and mobility in organic light emitting diodes" *Journal of Applied Physics* **83** (1998) 5399.
- 37 M. Koehler, J.R.D. Lima, M.G.E.D. Luz, and I.A. Hümmelgen, "Charge injection into thin conjugated polymer films" *Physics Status Solidi (a)* **173** (1999) 29.
- 38 M. Koehler and I.A. Hümmelgen, "Regional approximation approach to space charge limited tunneling injection in polymeric devices" *Journal of Applied Physics* **87** (2000) 3074.
- 39 F. Feller, C. Rothe, M. Tammer, D. Geschke, and A.P. Monkman, "Temperature dependence of the space-charge distribution in injection limited conjugated polymer structures" *Journal of Applied Physics* **91** (2002) 9225.
- 40 M.B. Khalifa, D. Vaufrey, A. Bouazizi, J. Tardy, and H. Maaref, "Hole injection and transport in ITO/PEDOT/PVK/Al diodes" *Materials Science and Engineering C* **21** (2002) 277.
- 41 M. Kiy, I. Biaggio, M. Koehler, and P. Günter, "Conditions for ohmic electron injection at the Mg/Alq₃ interface" *Applied Physics Letters* **80** (2002) 4366.
- 42 J.C. Scott, "Metal-organic interface and charge injection in organic electronic devices" *Journal of Vacuum Science and Technology A* **21** (2003) 521.

- 43 T.v. Woudenberg, P.W.M. Blom, and J.N. Huiberts, "Electro-optical properties of a polymer light-emitting diode with an injection-limited hole contact" *Applied Physics Letters* **82** (2003) 985.
- 44 H.S. Kang, K.H. Kim, M.S. Kim, K.T. Park, K.M. KIM, T.H. Lee, C.Y. Lee, J. Joo, D.W. Lee, Y.R. Hong, K. Kim, G.J. Lee, and J.-I. Jin, "Electrical characteristics of light-emitting diode based on poly(p-phenylenevinylene) derivatives: Czeh-PPV and Oxdeh-PPV" *Synthetic Metals* **130** (2002) 279.
- 45 P.W.M. Blom, M.J.M.d. Jong, and M.G.v. Munster, "Electric-field and temperature dependence of the hole mobility in poly(p-phenylene vinylene)" *Physical Review B* **55** (1997) 656.
- 46 W. Geens, S.E. Shaheen, B. Wessling, C.J. Brabec, J. Poortmans, and N.S. Sariciftci, "Dependence of field-effect hole mobility of PPV-based polymer films on the spin-casting solvent" *Organic Electronics* **3** (2002) 105.
- 47 S.V. Rakhmanova and E.M. Conwell, "Mobility variation with field in conducting polymers films" *Synthetic Metals* **116** (2001) 389.
- 48 R.G. Kepler, P.M. Beeson, S.J. Jacobs, R.A. Anderson, M.B. Sinclair, V. V.S., and P.A. Cahill, "Electron and hole mobility in tris(8-hydroxyquinolinato-N1,O8)aluminium" *Applied Physics Letters* (1995)
- 49 W.W. Zhu, S. Xiao, and I. Shih, "Field-effect mobilities of polyhedral oligomeric silsesquioxanes anchored semiconducting polymers" *Applied Surface Science* **221** (2004) 358.
- 50 G. Horowitz, "Organic field-effect transistors" *Advanced Materials* **10** (1998) 365.
- 51 M.A. Lampert and P. Mark, "Current Injection in Solids" *Academic Press, New York* (1970)
- 52 W. Helfrich, in *Physics and chemistry of organic solid state*, edited by W. 3, (1967), p. 1.
- 53 R.M. Hill, *Philosophical Magazine* **23** (1971) 59.
- 54 I.H. Campbell, D.D.C. Bradley, and D.G. Lidzey, "Space-charge limited conduction with traps in PPV light emitting diodes" *Journal of Applied Physics* **82** (1998) 6326.
- 55 P.W.M. Blom, M.J.M.d. Jong, C.T.H.F. Liedenbaum, and J.J.M. Vlegaar, "Device characteristics of polymer light-emitting diodes" *Synthetic Metals* **85** (1997) 1287.
- 56 J.M. Lupton and I.D.W. Samuel, "Temperature-dependent single carrier device model for polymeric light emitting diodes" *Journal of Physics D: Applied Physics* **32** (1999) 2973.
- 57 P.W.M. Blom and M.C.J.M. Vissenberg, "Charge transport in poly(p-phenylene vinylene) light-emitting diodes" *Materials Science and Engineering* **27** (2000) 53.

- 58 P.W.M. Blom, M.J.M.d. Jong, and J.J.M. Vlegaar, "Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices" *Applied Physics Letters* **68** (1996) 3308.
- 59 L. Bozano, S.A. Carter, J.C. Scott, G.G. Malliaras, and P.J. Brock, "Temperature- and Field-dependent electron and hole mobilities in polymer light-emitting diodes" *Applied Physics Letters* **74** (1999) 1132.
- 60 A.B. Walker, A. Kambili, and S.J. Martin, "Electrical transport modelling in organic electroluminescent devices" *Journal of Physics: Condensed Matter* **14** (2002) 9825.
- 61 S.J. Martin, J.M. Lupton, I.D.W. Samuel, and A.B. Walker, "Modelling temperature-dependent current-voltage characteristics of an MEH-PPV organic light emitting device" *Journal of Physics: Condensed Matter* **14** (2002) 9925.
- 62 Y. Cao, I.D. Parker, G. Yu, Z. Gang, and A.J. Heeger, "Improved quantum efficiency for electroluminescence in semiconducting polymers" *Nature* **397** (1999) 414.
- 63 M. Wohlgenannt, K. Tandon, S. Mazumdar, S. Ramasesha, and Z.V. Vardeny, "Formation cross-sections of singlet and triplet excitons in pi-conjugated polymers" *Nature* **409** (2001) 494.
- 64 J.-S. Kim, P.K.H. Ho, N.C. Greenham, and R.H. Friend, "Electroluminescence emission pattern of organic light emitting diodes: Implications for device efficiency calculations" *Journal of Applied Physics* **88** (2000) 1073.
- 65 Y. Shi, J. Liu, and Y. Yang, "Device performance and polymer morphology in polymer light emitting diodes: The control of thin film morphology and device quantum efficiency" *Journal of Applied Physics* **87** (2000) 4254.
- 66 A.K. Sheridan, J.M. Lupton, I.D.W. Samuel, and D.D.C. Bradley, "Temperature dependence of the spectral line narrowing and photoluminescence of MEH-PPV" *Synthetic Metals* **111-112** (2000) 531.
- 67 J. Liu, Y. Shi, L. Ma, and Y. Yang, "Device performance and polymer morphology in polymer light emitting diodes: The control of device electrical properties and metal/polymer contact" *Journal of Applied Physics* **88** (2000) 605.
- 68 B. Kang, Yang, Yong, L. Wang, and Y. Qiu, "Solvent induced semiconductor type conversion of MEH-PPV investigated by surface photovoltage spectra" *Displays* (2004)
- 69 T.-Q. Nguyen, R.Y. Yee, and B.J. Schwartz, "Solution processing of conjugated polymers: the effects of polymer solubility on the morphology and electronic properties of semiconducting polymer films" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **144** (2001) 21.
- 70 S.H. Kwon, S.Y. Paik, O.J. Kwon, and J.S. Yoo, "Triple-layer passivation for longevity of polymer light emitting diodes" *Applied Physics Letters* **79** (2001) 4450.

- 71 A.M. Nardes, E.A.T. Dirani, R.F. Bianchi, J.A.R. Neves, A.M. Andrade, R.M. Faria, and F.J. Fonseca, "Barrier coating for polymer light-emitting diodes using carbon nitride thin films deposited at low temperature by PECVD technique" *Materials Science and Engineering C* **24** (2004) 607.
- 72 Y. Li, Y. Cao, J. Gao, D. Wang, G. Yu, and A.J. Heeger, "Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light emitting electrochemical cells" *Synthetic Metals* **99** (1999) 243.
- 73 G. Yu, C. Zhang, and A.J. Heeger, "Dual-function semiconducting polymer devices: light-emitting and photodetecting diodes" *Applied Physics Letters* **64** (1994) 1540.
- 74 J.C. Scott, S.A. Carter, S. Karg, and M. Angelopoulos, "Polymeric anodes for organic light-emitting diodes" *Synthetic Metals* **85** (1997) 1197.
- 75 Y.-H. Tak, K.-B. Kim, H.-G. Park, K.-H. Lee, and J.-R. Lee, "Criteria for ITO (indium-tin-oxide) thin film as the bottom electrode of an organic light emitting diode" *Thin Solid Films* **411** (2002) 12.
- 76 E. Mulazzi, A. Ripamonti, J. Wery, B. Dulieu, and S. Lefrant, "Theoretical and experimental investigation of absorption and Raman spectra of poly(paraphenylene vinylene)" *Physical Review B* **60** (1999) 16519.
- 77 P. Le Barny, C.-M. Bouché-Wietzke, and G. Vériot, "Matériaux organiques électroluminescents" *Techniques de l'Ingénieur, traité Electronique E 1* **830** (2000)
- 78 N. Tessler, N.T. Harrison, D.S. Thomas, and R.H. Friend, "Current heating in polymer light emitting diodes" *Applied Physics Letters* **73** (1998) 732.
- 79 P. Cusumano, F. Buttitta, A. Di Cristofalo, and C. Cali, "Effect of the driving method on the degradation of organic light-emitting diodes" *Synthetic Metals* **139** (2003) 657.
- 80 D. Zhou, M. Yahiro, and T. Tsutsui, "Study of degradation mechanism of organic light-emitting diodes (OLEDs)" *Synthetic Metals* **91** (1997) 191.
- 81 P. Sigaud, "Etude et modification des interfaces des diodes électroluminescentes organiques" *Thèse de l'Ecole Polytechnique, Paris* (2001)
- 82 S.A. Carter, I. Grizzi, S.K. Heeks, D.J. Lacey, S.G. Latham, P.G. May, O.R. Delospanos, K. Pichler, C.R. Towns, and H.F. Wittmanns, "Operating stability of light-emitting polymer diodes based on poly(p-phenylene vinylene)" *Applied Physics Letters* **71** (1997) 34.
- 83 T.M. Brown, J.S. Kim, R.H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, and W.J. Feast, "Effect of poly(3,4-ethylene dioxothiophene) on the built-in field in polymer light-emitting diodes probed by electroabsorption spectroscopy" *Synthetic Metals* **111-112** (2000) 285.

- 84 F. Cacialli, J.S. Kim, T.M. Brown, J. Morgado, M. Granström, R.H. Friend, G. Gigli, R. Cingolani, L. Favaretto, G. Barbarella, R. Daik, and W.J. Feast, "Surface and bulk phenomena in conjugated polymers devices" *Synthetic Metals* **109** (2000) 7.
- 85 Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, and A.J. Heeger, "Polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene-polystyrene sulfonate as the transparent anode" *Synthetic Metals* **87** (1997) 171.
- 86 A.v. Dijken, A. Perro, E.A. Meulenkaamp, and K. Brunner, "The influence of a PEDOT:PSS layer on the efficiency of a polymer light-emitting diode" *Organic Electronics* **4** (2003) 131.
- 87 A. Elschner, F. Bruder, H.-W. Heuer, F. Jonas, A. Karbach, S. Kirchmeyer, S. Thurm, and R. Wehrmann, "PEDT/PSS for efficient hole-injection in hybrid organic light-emitting diodes" *Synthetic Metals* **111-112** (2000) 139.
- 88 T. Kugler, W.R. Salaneck, H. Rost, and A.B. Holmes, "Polymer band alignment at the interface with indium tin oxide: consequences for light emitting devices" *Chemical Physics Letters* **310** (1999) 391.
- 89 S.C.J. Meskers, J.K.J. van Duren, and A.J. Janssen, "Non-linearity in the I-V characteristic of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonic acid) (PEDOT-PSS) due to Joule heating" *Organic Electronics* **5** (2004) 207.
- 90 J. Huang, P.F. Miller, J.C. de Mello, A.J. de Melo, and D.D.C. Bradley, "Influence of thermal treatment on the conductivity and morphology of PEDOT/PSS films" *Synthetic Metals* **139** (2003) 569.
- 91 S.K.M. Jönsson, J. Bigerson, X. Crispin, G. Greczynski, W. Osikowicz, A.W. Denier van der Gon, W.R. Salaneck, and M. Fahlman, "The effect of solvents on the morphology and sheet resistance in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid (PEDOT-PSS) films" *Synthetic Metals* **139** (2003) 1.
- 92 F. Li, H. Tang, J. Shinar, O. Resto, and S.Z. Weisz, "Effects of aquaregia treatment of indium-tin-oxide substrates on the behavior of double layered organic light-emitting diodes" *Applied Physics Letters* **70** (1997) 2741.
- 93 J.-S. Kim, F. Cacialli, and R.H. Friend, "Surface conditioning of indium-tin oxide anodes for organic light-emitting diodes" *Thin Solid Films* **445** (2003) 358.
- 94 V. Syritski, K. Idla, and A. Öpik, "Synthesis and redox behavior of PEDOT/PSS and PPy/DBS structures" *Synthetic Metals* **144** (2004) 235.
- 95 T. Uelzen and J. Müller, "Wettability enhancement by rough surfaces generated by thin film technology" *Thin Solid Films* **434** (2003) 311.
- 96 T. Osada, T. Kugler, P. Bröms, and W.R. Salaneck, "Polymer-based light-emitting devices: investigations on the role of the indiumtin oxide (ITO) electrode" *Synthetic Metals* **96** (1998) 77_80.

- 97 R.F. Bianchi, A.J.F. Carvalho, M.A. Pereira-da-Silva, D.T. Balogh, and R.M. Faria, "Characterization of indium-tin-oxide films treated by different procedures: effect of treatment time in aqua regia solution" *Materials Science and Engineering C* **xx** (2004) xxx.
- 98 G. Liu, J.B. Kerr, and S. Johnson, "Dark spot formation relative to ITO surface roughness for polyfluorene devices" *Synthetic Metals* **144** (2004) 1.
- 99 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* **To be published** (2004)
- 100 P. Bröms, J. Birgersson, N. Johansson, M. Lögdlund, and W.R. Salaneck, "Calcium electrodes in polymer LEDs" *Synthetic Metals* **74** (1995) 179.
- 101 S.S. Hon, J. Richter, and J.T. Stuckless, "A calorimetric study of the heat of reaction of calcium atoms with the vinylene group of MEH-PPV" *Chemical Physics Letters* **385** (2004) 92.
- 102 M. Stossel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blassing, J. Simmerer, A. Winnacker, H. Neuner, D. Metzdorf, H.-H. Johannes, and W. Kowalsky, "Electron injection and transport in 8-hydroxyquinoline aluminum" *Synthetic Metals* **111-112** (2000) 19.
- 103 C.W. Tang, S.A. Vanslyke, and C.H. Chen, "Electroluminescence of doped organic thin films" *Journal of Applied Physics* **65** (1989) 3610.
- 104 L.S. Hung, "Efficient and stable organic light-emitting diodes with a sputter-deposited cathode" *Thin Solid Films* **363** (2000) 47.
- 105 T.M. Brown, R.H. Friend, I.S. Millard, D.J. Lacey, J.H. Burroughes, and F. Cacialli, "LiF/Al cathodes and the effect of LiF thickness on the device characteristics and built-in potential of polymer light-emitting diodes" *Applied Physics Letters* **77** (2000) 3096.
- 106 L.S. Hung, C.W. Tang, and M.G. Mason, "Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode" *Applied Physics Letters* **70** (1997) 152.
- 107 L.S. Hung and S.T. Lee, "Electrode modification and interface engineering in organic light-emitting diodes" *Materials Science and Engineering* **B85** (2001) 104.
- 108 H. Heil, J. Steiger, S. Karg, M. Gastel, H. Ortner, H.v. Seggern, and M. Stössel, "Mechanism of injection enhancement in organic light-emitting diodes through an Al/LiF electrode" *Journal of Applied Physics* **89** (2001) 420.
- 109 Y.D. Jin, X.B. Ding, J. Reynaert, V.I. Arkhipov, G. Borghs, P.L. Heremans, and M.V.d. Auwearer, "Role of LiF in polymer light-emitting diodes with LiF-modified cathodes" *Organic Electronics* **xxx** (2004) xxx.

- 110 J. Lee, Y. Park, D.Y. Kim, H.Y. Chu, H. Lee, and L.-M. Do, "High efficiency organic light-emitting devices with Al/NaF cathode" *Applied Physics Letters* **82** (2003) 173.
- 111 J. Lee, Y. Park, S.K. Lee, E.-J. Cho, D.Y. Kim, H.Y. Chu, H. Lee, L.-M. Do, and T. Zyung, "Alq₃-based organic light-emitting devices with Al/CaF₂ cathode; Performance enhancement and interface electronic structures" *Applied Physics Letters* **80** (2002) 3123.
- 112 G. Greczynski, M. Fahlman, and W.R. Salaneck, "Hybrid interfaces of poly(9,9-dioctylfluorene) employing thin insulating layers of CsF: A photoelectron spectroscopy study" *Journal of Chemical Physics* **114** (2001) 8628.
- 113 D.W. Han, S.M. Jeong, H.K. Baik, S.J. Lee, N.C. Yang, and D.H. Suh, "Electron injection enhancement by diamond-like carbon film in organic electroluminescence devices" *Thin Solid Films* **420-421** (2002) 190.
- 114 F. Li, H. Tang, J. Andereg, and J. Shina, "Fabrication and electroluminescence of double-layered organic light-emitting diodes with the Al₂O₃/Al cathode" *Applied Physics Letters* **70** (1997) 1233.
- 115 Y.-E. Kim, H. Park, and J.-J. Kim, "Enhanced quantum efficiency in polymer electroluminescence devices by inserting a tunneling barrier formed by Langmuir-Blodgett films" *Applied Physics Letters* **69** (1996) 599.
- 116 F.J.J. Janssen, J.M. Sturm, A.W. Denier van der Gon, L.J.v. IJzendoorn, M. Kemerink, H.F.M. Schoo, M.J.A. de Voigt, and H.H. Brongersma, "Interface instabilities in polymer light emitting diodes due to annealing" *Organic Electronics* **4** (2003) 209.
- 117 M.G. Harrison and J. Grüner, "Analysis of the photocurrent action spectra of MEH-PPV polymer photodiodes" *Physical Review B* **55** (1997) 7831.
- 118 G.G. Malliaras, J.R. Salem, P.J. Brock, and J.C. Scott, "Electrical characteristics and efficiency of single-layer organic light-emitting diodes" *Physical Review B* **58** (1998) R13411.
- 119 I.H. Campbell, D.L. Smith, C.J. Neef, and J.P. Ferraris, "Consistent time-of-flight mobility measurements and polymer light-emitting diode current-voltage characteristics" *Applied Physics Letters* **74** (1999) 2809.
- 120 M.G. Mason, C.W. Tang, L.S. Hung, P. Raychaudhuri, J. Madathil, G. D.J., 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, "Interfacial chemistry of Alq₃ and LiF with reactive metals" *Journal of Applied Physics* **89** (2001) 2756.
- 121 T.M. Brown, I.S. Millard, D.J. Lacey, J.H. Burroughes, R.H. Friend, and F. Cacialli, "The influence of LiF thickness on the built-in potential of blue polymr light-emitting diodes with LiF/Al cathodes" *Synthetic Metals* **124** (2001) 15.

- 122 J.M. Lupton and I.D.W. Samuel, "Temperature-dependent device model for polymer light-emitting diodes: significance of barrier height" *Synthetic Metals* **111-112** (2000) 381.
- 123 L. Bozano, S.E. Tuttle, S.A. Carter, and P.J. Brock, "Temperature-dependent recombination in polymer composite light-emitting diodes" *Applied Physics Letters* **73** (1998) 3911.
- 124 S.K. Saha, Y.K. Su, F.S. Juang, and M. Yokoyama, "Temperature-dependent electroluminescence in poly[2-methoxy-5(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene]" *Journal of Applied Physics* **89** (2001) 4019.
- 125 J. Staudigel, M. Stössel, F. Steuber, J. Blässing, and J. Simmerer, "Activation energies in organic light emitting diodes comprising ohmic contacts both for electron and hole injection" *Synthetic Metals* **111-112** (2000) 69.
- 126 O. Gaudin, R.B. Jackman, T.-P. Nguyen, and P.L. Rendu, "Determination of traps in poly(p-phenylene vinylene) light emitting diodes by charge-based deep level transient spectroscopy" *Journal of Applied Physics* **90** (2001) 4196.
- 127 N.v. Malm, J. Steiger, H. Heil, R. Schmechel, and H.v. Seggern, "Electronic traps and percolation paths in electroluminescent polymers" *Journal of Applied Physics* **92** (2002) 7564.
- 128 C.D.J. Blades, Thesis (2000), University of Bath.
- 129 F.A.C. Oliveira, L.A. Cury, A. Righi, R.L. Moreira, P.S.S. Guimaraes, F.M. Matinaga, M.A. Pimenta, and Nogueira, "Temperature effects on the vibronic spectra of BEH-PPV conjugated polymer films" *Journal of Chemical Physics* **119** (2003) 9777.
- 130 K. Huang and A. Rhys, *Proc. R. Soc. London* **204** (1950) 406.
- 131 T.W. Hagler, K. Pakbaz, K.F. Voss, and A.J. Heeger, "Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene" *Physical Review B* **44** (1991) 8652.
- 132 J. Yu, M. Hayashi, S.H. Lin, K.-K. Liang, J.H. Hsu, W.S. Fann, C.-I. Chao, K.-R. Chuang, and S.-A. Chen, "Temperature effect on the electronic spectra of poly(p-phenylenevinylene)" *Synthetic Metals* **82** (1996) 159.
- 133 Z. Shuai, J.L. Brédas, and W.P. Su, "Nature of photoexcitations in poly (paraphenylene vinylene) and its oligomers" *Chemical Physics Letters* **228** (1994) 301.
- 134 W.R. Salaneck, O. Inganäs, B. Thémans, J.O. Nilson, B. Sjögren, J.E. Osterholm, J.L. Brédas, and S. Svensson, "Thermochromism in poly(3-hexylthiophene) in the solid state: A spectroscopic study of temperature-dependent conformational defects" *Journal of Chemical Physics* **89** (1988) 4613.

- 135 P. Papanek, J.E. Fischer, J.L. Sauvajol, A.J. Dianoux, G. Mao, M.J. Winokur, and F.E. Karasz, "Inelastic-neutron-scattering studies of poly(p-phenylene vinylene)" *Physical Review B* **50** (1994) 15668.
- 136 S. Vaidyanathan, H. Dong, and M.E. Galvin, "The role of sidechains in the luminescence of electroactive polymer" *Synthetic Metals* (2003)
- 137 T.G. Pedersen, P.M. Johansen, and H.C. Pedersen, "Particle-in-a-box model of one-dimensional excitons in conjugated polymers" *Physical Review B* **61** (2000) 10504.
- 138 G.A. Baker, S.N. Baker, and T.M. McCleskey, "Noncontact two-color luminescence thermometry based on intramolecular luminophore cyclisation within an ionic liquid" *Chem. Comm.* (2003) 2932.
- 139 K. Ishibashi, K. Hirata, and N. Hosokawa, "Mass spectroscopic ion analysis in the sputtering of oxide targets" *Journal of Vacuum Science and Technology A* **10** (1992) 1718.
- 140 K. Tamao, S. Yamagushi, M. Shiozaki, Y. Nakagawa, and Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 5867.
- 141 L. Aubouy, P. Gerbier, N. Huby, G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, and J.-M. Janot, "Synthesis of new dipyriddyphenylaminosiloles for highly emissive organic electroluminescent devices" *New Journal of Chemistry* **28** (2004) 1086.
- 142 L. Aubouy, N. Huby, G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, C. Guérin, and P. Gerbier, "Dipyriddyphenylaminosilole: a case of luminescence enhancement by chromophoric synergism" *CR Académie des Sciences* **In press** (2004)
- 143 N. Huby, G. Wantz, L. Hirsch, L. Vignau, L. Aubouy, P. Gerbier, and A.-S. Barrière, "Electro-optical processes in Organic Light Emitting Diodes based on a novel and highly efficient silole derivative." *Journal of Applied Physics* **To be published** (2005)
- 144 S.R. Forrest, M.L. Kaplan, and S. P.H., "Organic-on-inorganic semiconductor contact barrier diodes. I. Theory with applications to organic thin films and prototype devices" *Journal of Applied Physics* **55** (1984) 1492.
- 145 F.F. So, S.R. Forrest, Y.Q. Shi, and W.H. Steier, "Quasi-epitaxial growth of organic multiple quantum well structures by organic molecular beam deposition" *Applied Physics Letters* **56** (1990) 674.
- 146 K.-Y. Law, *Chemical Review* **93** (1993) 449.
- 147 M. Hiramoto, K. Nakayama, T. Katsume, and M. Yokoyama, "Field-activated structural traps at organic pigment/metal interfaces causing photocurrent multiplication phenomena" *Applied Physics Letters* **73** (1998) 2627.
- 148 D. Wöhrle, L. Kreienhoop, G. Schnurpfeil, J. Elbe, B. Tennigkeit, S. Hiller, and D. Schlottwein, *J. Mater. Chem.* **5** (1995) 1819.

- 149 K. Petritsch, R.H. Friend, A. Lux, G. Rozenberg, S.C. Moratti, and A.B. Holmes, "Liquid Crystalline Phthalocyanines in Organic Solar Cells" *Synthetic Metals* **102** (1999) 1776.
- 150 I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, R. Mamy, H. Allouchi, C. Courseille, M. Cotrait, and H. Bock, "Crystal and Electronic Structure of a Fluorescent Columnar Liquid Crystalline Electron Transport Material" *ChemPhysChem* **7** (2001) 448.
- 151 I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, J. Farenc, R. Mamy, H. Bock, J. Ip, and T.-P. Nguyen, "Red organic light emitting device made from triphenylene hexaester and perylene tatraester" *Journal of Applied Physics* **89** (2001) 5442.
- 152 Z. Liu, J. Pinto, J. Soares, and E. Pereira, "Efficient multilayer organic light emitting diode" *Synthetic Metals* **122** (2001) 177.
- 153 P.E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D.M. McCarty, S.R. Forrest, J.A. Cronin, and M.E. Thompson, "Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices" *Journal of Applied Physics* **79** (1996) 7991.
- 154 M. Ben Khalifa, D. Vaufrey, and J. Tardy, "Opposing influence of hole blocking layer and doped transport layer on the performance of heterostructure OLEDs" *Organic Electronics* **5** (2004) 187.
- 155 A. Wu, M.-A. Kakimoto, and Y. Imai, "Fabrication of hetero-structural light-emitting diodes based on poly(p-phenylene vinylene) LB film and organic dye" *Supramolecular Science* **3** (1996) 3.
- 156 C. Qiu, H. Chen, M. Wong, and H.S. Kwok, "Efficient blue-to-violet organic light-emitting diodes" *Synthetic Metals* **140** (2004) 101.
- 157 H. Tang, H. Liao, and L. Zhu, "Influence of hole blocking bathocuproine layer on emission of organic light emitting devices" *Chemical Physics Letters* **381** (2003) 605.
- 158 D. Troadec, G. Vériot, and A. Moliton, "Blue light emitting diodes with bathocuproine layer" *Synthetic Metals* **127** (2002) 165.
- 159 O.J. Dautel, J.-P. Lere-Porte, J.J.E. Moreau, F. Serein-Spirau, G. Wantz, J.-P. Parneix, and L. Vignau, "Confined Photoactive Substructures on a Chiral Scaffold: The design of an Electroluminescent Polyimide as Material for PLED" *Advanced Materials* **Submitted 26 November 2004** (2005)
- 160 G. Wantz, O.J. Dautel, N. Huby, L. Vignau, F. Serein-Spirau, J.P. Lère-Porte, L. Hirsch, J.J.E. Moreau, and J.-P. Parneix, "Polymer light-emitting diodes with a phenyleneethynylene derivative as a novel hole blocking layer for enhanced efficiency" *Synthetic Metals* **Te be published** (2005)

Publications et communications scientifiques

Articles dans des revues:

G. Wantz, L. Hirsch, N. Huby, L. Vignau, A.S. Barrière, J.P. Parneix
"Temperature dependence electroluminescence spectra of poly(phenylene-vinylene) derivatives-based polymer light-emitting diodes"
Journal of Applied Physics, **97** (2005) 034505.
Article sélectionné par le *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology*, **11** - 3 (24 Janvier 2005).

L. Aubouy, Philippe Gerbier, N. Huby, G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, J.M. Janot
"Synthesis of new dipyriddyphenylaminosiloles for highly emissive organic electroluminescent devices"
New Journal of Chemistry, **28** (2004) 1086.

G. Wantz, L. Hirsch, N. Huby, L. Vignau, J.F. Silvain, A.S. Barrière, J.P. Parneix
"Correlation between the ITO morphology and the performances of organic light-emitting diodes"
Thin Solid Films, Soumis le 14 Juin 2004.

G. Wantz, L. Hirsch, L. Vignau, A.S. Barrière, J.P. Parneix
"Temperature dependence of current-voltage-luminance characteristics of polymer light-emitting diodes"
En preparation.

L. Aubouy, Philippe Gerbier, N. Huby, G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, J.M. Janot
"Dipyriddyphenylaminosilole: a case of luminescence enhancement by chromophoric synergism"
Compte Rendu de l'Académie des Sciences Paris, Accepté le 09 Novembre 2004.

O.J. Dautel, J.P. Lere-Porte, J.J.E. Moreau, F. Serein-Spirau, G. Wantz, J.P. Parneix, L. Vignau
"Confined Photoactive Substructures on a Chiral Scaffold: The design of an Electroluminescent Polyimide as Material for PLED"
Advanced Material, Soumis le 26 Novembre 2004.

N. Huby, G. Wantz, L. Hirsch, L. Vignau, A.S. Barrière, L. Aubouy, P. Gerbier
"Electro optical processes in Organic Light Emitting Diodes based on a novel and highly efficient silole derivative"
Journal of Applied Physics, Soumis le 20 octobre 2004.

G. Wantz, O. Dautel, N. Huby, L. Vignau, J.P. Lère-Porte, L. Hirsch, F. Serein-Spirau, J.P. Parneix, J.J.E. Moreau
"Polymer light-emitting diodes with a phenyleneethynylene derivative as a novel hole blocking layer for efficiency enhancements"
Synthetic Metals, Soumis le 17 Janvier 2005.

A. Chaïeb, C. Dagron-Lartigau, L. Vignau, G. Wantz, A. Khoukh, J. François
"Synthesis of soluble PPV derivatives and elaboration of efficient light-emitting diodes"
En préparation.

Congrès et Conférences Internationales:

Communications orales:

G. Wantz, L. Hirsch, N. Huby, L. Vignau, A.S. Barrière, J.P. Parneix
"Temperature dependence of optoelectronic properties of dialkoxy-PPV based PLEDs: side chain effects"
12th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2004 International Conference on the Science and Technology of emissive Displays and Lighting (EL2004)
Toronto (Ontario - Canada), September 20-23 2004.

G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, A.S. Barrière, J.P. Parneix
"Hole or electron limited efficiency in polymer light-emitting diodes"
3rd International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics (POLYTRONIC 2003)
Montreux (Suisse), 20-23 Octobre 2003.

Communications par affiche:

G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, C. Dagron-Lartigau, J.P. Parneix, A.S. Barrière
"Temperature dependence of electro optical characteristics of polymer light emitting devices"
7th European Conferences on Molecular Electronics (ECME 2003), Avignon, 10-14 Sept 2003.

M.B. Dufourg, G. Wantz, L. Vignau, J.P. Parneix
"Low Frequencies Impedance Spectroscopic Studies of conjugated polymer/metal interfaces in polymer light emitting diodes"
The 22nd International Display Research Conference (EURODISPLAY), Nice, 2-4 Oct 2002.

G. Wantz, M.B. Dufourg, L. Vignau, J.P. Parneix
"Electrical characterisation of poly(alkylthiophene) based LED"
Workshop on Electroluminescence and Polymers, Paris, 28-29 Mai 2001.

Congrès et Conférences Nationales:

Communications orales:

N. Huby, L. Aubouy, G. Wantz, P. Gerbier, L. Vignau, L. Hirsch, A.S. Barrière, J.P. Parneix
"Dipyridylaminosiloles : de nouvelles molécules pour des diodes électroluminescentes à hautes performances"
DIELOR 04, Limoges, 15-17 Septembre 2004.

G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, J.P. Parneix, A.S. Barrière
"Mécanismes de transferts électroniques limitant les performances des diodes électroluminescentes à base de poly(dialkoxy-phénylène-vinylène)"
10^{ème} Journées Polymères Conducteurs (JPC'03), Dourdan, 15-19 Septembre 2003.

L. Vignau, G. Wantz, J.P. Parneix
"Contribution à l'étude de diodes électroluminescentes à base de polymères"
Optique Hertzienne et Diélectrique (OHD), Calais, Septembre 2003.

M.B. Dufourg, L. Vignau, G. Wantz, J.P. Parneix
"Caractérisation par spectroscopie d'impédance de diodes électroluminescentes polymères"
DIELOR 02, Nantes, 6-8 Novembre 2002.

G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, J.P. Parneix
"Elaboration, caractérisation et optimisation de diodes électroluminescentes à base de polymères conjugués (PLED)"
Journées Nationales du Réseau Doctoral de Microélectronique (JNRDM 2002), Grenoble, 23-25 Avril 2002.

M.B. Dufourg, G. Wantz, L. Vignau, J.P. Parneix

"Caractérisations électriques de diodes électroluminescentes à base de poly(alkylthiophène)"
9^{ème} Journées Polymères Conducteurs (JPC'01), Angers, 18-21 Septembre 2001.

Communications par affiche:

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

"Effets de la température sur l'émission des diodes électroluminescentes à base de polymère"
10^{ème} Journées Nationales de Microelectronique et Optoelectronique (JNMO 04), La Grande Motte, 8-11 Juin 2004 & DIELOR 04, Limoges, 15-17 Sept 2004.

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

"Influence de la morphologie de l'ITO sur les performances des diodes électroluminescentes à base de polymère"
10^{ème} Journées Nationales de Microelectronique et Optoelectronique (JNMO 04), La Grande Motte, 8-11 Juin 2004 & DIELOR 04, Limoges, 15-17 Sept 2004.

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

"Nouveaux composés moléculaires Siloles pour la fabrication d'OLEDs"
10^{ème} Journées Nationales de Microelectronique et Optoelectronique (JNMO 04), La Grande Motte, 8-11 Juin 2004.

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

"Effets des électrodes sur les performances des diodes électroluminescentes polymères"
Journées Nationales du Réseau Doctoral de Microélectronique (JNRDM 2003), Toulouse, 14-16 Mai 2003.

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

"Contribution à l'étude des diodes électroluminescentes polymères par photoconduction"
DIELOR 02, Nantes, 6-8 novembre 2002.

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

"Contribution à l'étude des diodes électroluminescentes polymères par photoconduction"
Journées Nationales de Microélectronique et Optoelectronique (JNMO 2002), Saint Aygulf, 29 Sept – 2 Oct 2002.

M.B. Dufourg, L. Vignau, G. Wantz, J.P. Parneix

"Spectroscopie d'impédance dans les diodes électroluminescentes polymères"
Journées Caractérisations Microondes et Matériaux (JCMM 2002), Toulouse, 20-22 Mars 2002.

Abréviations

Abréviations

BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
EL	Electroluminescence
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MEH-PPV	Polyméthoxyethylhexoxy phénylène vinylène
BDMO-PPV	Poly[2,5-bis-diméthyl-octyloxy-1,4-phénylène vinylène]
MDMO-PPV	Poly[2-méthoxy-5-(3'-7'-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène vinylène]
OLED	<i>Organic Light Emitting Diode</i>
Pe ₄ C ₂	Tetraéthyl ester de l'acide 3,4,9,10-tétracarboxylique de perylène
PEDOT	Polyéthylène dioxythiophène
PL	Photoluminescence
PLED	<i>Polymer Light Emitting Diode</i>
PMMA	Poly(méthyl-métacrylate)
PPV	Poly(phénylène vinylène)
PSS	Poly(styrène sulfonate)
PANI	Polyaniline
ZCE	Zone de Charge d'Espace
TBAPF ₆	Tétrabutylammonium hexafluorophosphate

Principales constantes physiques

D'après Sze ²⁵

Nom	Symbole	Valeur
Célérité de la lumière dans le vide	c	$2,99792.10^8 \text{ m.s}^{-1}$
Charge élémentaire	e ou q	$1,60218.10^{-19} \text{ C}$
Constante de Boltzmann	k	$1,38066.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ $= 8,63.10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$
Constante de Planck	h	$6,62617.10^{-34} \text{ J.s}$
Electron volt	eV	$1 \text{ eV} = 1,60218.10^{-19} \text{ J}$ $= 23,053 \text{ kcal.mol}^{-1}$ $= 8065,5 \text{ cm}^{-1}$
Masse au repos de l'électron	m_e	$0,9109534.10^{-30} \text{ kg}$
Constante diélectrique du vide	ϵ_0	$8,85418.10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$

Tableau 15 Principales constantes physiques

Titre : « **Elaboration, caractérisation et optimisation de diodes électroluminescentes à base de polymères conjugués** »

Résumé :

Cette thèse concerne l'étude des diodes électroluminescentes à base de matériaux semi-conducteurs polymères (PLEDs). Cette technologie est prometteuse pour la fabrication d'écran plats à bas coûts. Plusieurs polymères dérivés du poly(phénylènevinylène) (PPVs) comme le MEH-PPV et le BDMO-PPV ont été étudiés. Ces travaux se divisent en trois parties distinctes. Tout d'abord, des aspects technologiques liés à la fabrication des composants sont abordés : comme le choix des matériaux d'électrodes, ou encore l'étude de l'effet de la rugosité de l'ITO sur les performances des diodes électroluminescentes. Cette rugosité s'avère être un paramètre critique sur les durées de vie des dispositifs. L'analyse des mécanismes de transfert de charges au sein des diodes est ensuite abordée par l'étude de l'effet de la température sur les caractéristiques courant-tension-luminance des dispositifs mais aussi sur l'allure de leur spectre d'électroluminescence. Au sein des PPVs, le porteur majoritaire s'avère être le trou. Par conséquent, l'optimisation des performances des PLEDs est montrée possible par l'ajout d'une couche additionnelle à base de petites molécules évaporées entre le polymère émissif et la cathode afin de confiner ces porteurs à améliorer la balance des charges.

Mots-clé : PLED, polymère semi-conducteur, électronique organique, diodes électroluminescentes, dérivés du PPV

.....

Title : “**Elaboration, characterization and optimization of polymer-based light-emitting diodes**”

Abstract :

This thesis deals with the study of polymer light-emitting diodes (PLEDs) which present many attractive properties to develop a new display technology. Poly(phenylenevinylene) derivatives (PPVs) such as MEH-PPV and BDMO-PPV have been studied. Three parts may be considered in this work. First, technological aspects related to device fabrication are studied, such as the electrode material choice or the effect of the ITO roughness on the performances of PLEDs. This roughness was found to be a critical parameter in terms of device lifetime. Then, charge transfer mechanisms through the polymer are evaluated by the study of the temperature dependence of current-voltage-luminance curves as well as of the temperature dependence of the electroluminescence spectra. Holes are found to be the majority charge carriers in PPVs. As a consequence, in the last part, device optimisation is made possible by addition of a specific vacuum evaporated molecular layer between the emissive polymer and the cathode to improve the charge balance.

Keywords : PLED, semiconducting polymers, organics electronics, light-emitting diodes, PPV derivatives