N° D'ORDRE 2004- Année 2004

Thèse

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE CENTRALE DE LYON

Spécialité : Dispositifs de l'électronique intégrée

Etude du transport et ingénierie de bandes dans les diodes organiques électroluminescentes à hétérostructures

Mohamed Ben Khalifa

Soutenue le 17 Novembre 2004 devant la commission d'examen :

M.	**A. Deneuville**	**Rapporteur**
M.	**J. L. Fave**	**Rapporteur**
Mme	**N. Jaffrezic**	**Examinateur**
M.	**J. P. Parneix**	**Examinateur**
M.	**J. Tardy**	**Directeur de thèse**

Laboratoire d'Electronique, Optoélectronique et Micro-systèmes, LEOM, UMR CNRS 5512
36 Avenue Guy de Collongue 69134 Ecully cedex

Résumé

Ce travail porte sur l'étude du transport et l'ingénierie de bandes dans les diodes électroluminescentes organiques (OLED) : confinement et dopage. Ces OLED constituent l'élément de base pour les écrans à matrice passive en technologie OLED. La réalisation d'OLED ayant des tensions de seuil faibles et une forte luminance reste l'élément le plus important de ces dispositifs. L'étude de transport dans les OLED représente une étape nécessaire pour améliorer leurs caractéristiques optoélectroniques. Nous étudions le mode de transport dans des diodes à conduction par trous et dans des OLED double couche. Le confinement des porteurs dans la couche active et le dopage des couches de transport sont étudiés en détail.

Table des matières

Introduction Générale..... 1

Chapitre 1 : Généralités sur les OLED 3
1.1. Structure électronique des matériaux organiques 6
1.1.1. Molécules 6
1.1.2. Caractère semi-conducteur..... 7
1.2. Transport de charges 11
1.2.1. Sauts entre états localisés..... 11
1.2.2. Mobilité..... 12
1.3. Diodes électroluminescentes organiques 12
1.3.1. Description 12
1.3.1.1. Fonctionnement..... 12
a. Structures à simple couche..... 15
b. Structures bicouches 16
c. Structures multicouches 16
1.3.1.2. Rendement de luminescence..... 17
1.3.2. Mécanismes internes dans les OLED 18
1.3.2.1. Injection et transport de charges 19
a. Structure d'interface..... 19
b. Choix des électrodes 22
1.3.2.2. Molécules utilisées pour les OLED 25
a. Matériaux d'injection de trous (HIL)..... 26
b. Matériaux de transport de trous (HTL)..... 27
c. Matériaux de transport d'électrons (ETL) 28
1.3.3. Dopage des couches organiques 29
a. Les effets de base de dopage dans les OLED 29
b. Dopage des couches de transport des électrons (type n) 30
c. Dopage des couches de transport des trous (type p)..... 30

Chapitre 2 : Modes de conduction dans les OLED 37
2.1. Introduction 39
2.2. Courant limité par le volume 41
2.2.1. Courant limité par la charge d'espace
(Space Charge Limited Current, SCLC) 42
2.2.2. SCLC avec une distribution exponentielle de piège
et une mobilité indépendante de champ électrique 43
2.2.3. SCLC avec une distribution exponentielle de pièges
et une mobilité dépendante du champ électrique 45
2.3. Courant limité par l'injection 46
2.3.1. Modèle de Richardson Schottky 47
a. Emission Thermoionique 47
b. Théorie de la diffusion 48
2.3.3. Effet tunnel 49
2.3. Modélisation des caractéristiques optoélectroniques dans OLED 50
2.3.1. Modèles des structures monocouche 50
a. Modèles des OLED unipolaires 51
b. Modèles des OLED bipolaires 52
2.3.2. Modèles des OLEDs multicouches 54

Chapitre 3 : Procédure expérimentale 59
3.1. Anode ITO : gravure et traitement de surface 61
3.2. Dépôt des couches organiques 64
a. Dépôt de PEDOT et de PVK à la tournette 64
b. Evaporation des matériaux organiques 64
3.3. Caractérisation des OLED 66
3.3.1. Caractérisation courant-tension-luminance 66
3.3.2. Caractérisation d'impédance 68

**Chapitre 4: Caractéristiques électriques et optiques des diodes
ITO/PVK/Al et ITO/PEDOT/PVK/Alq/MgAg 69**
4.1. Diodes à courant des trous : ITO/PVK/Al 71
4.1.1. Structure de la diode 71

4.1.2. Caractéristiques courant- tension 73
4.1.3. Analyse des résultats 73
4.1.3.1. Application de modèle d'émission thermoïonique 74
4.1.3.2. Application du modèle d'injection par effet tunnel 75
4.1.3.3. Courant limité par la charge d'espace avec pièges 77
4.1.3.4. Spectroscopie d'impédance 78
4.2. Diodes ITO/PEDOT/PVK/Al 81
4.2.1. Structure de la diode 81
4.2.2. Caractéristiques Courant-Tension 82
4.3. Diodes ITO/PEDOT/PVK/Alq_3/MgAg 88
4.3.1. Structure de la diode 88
4.3.2. Caractérisation courant- tension 89
4.3.3. Caractéristiques d'électroluminescence 95
4.4. Conclusion 100

Chapitre 5 : Ingénierie des bandes et effets de dopage 103

5.1. Influence de la couche de blocage des trous en BCP 105
5.1.1. Diode ITO/PEDOT/PVK/BCP/Alq/MgAg 105
a. Structure de la diode 105
b. Caractéristiques courant-luminance-tension 106
5.1.2. Diode ITO/PEDOT/PVK/Alq :DCM/BCP/Alq/MgAg 108
a. Structure de la diode 108
b. Influence de l'épaisseur de la couche de blocage des trous 110
c. Effet de l'épaisseur de la couche active Alq :DCM (EML) 114
5.2. Influence du dopage 119
5.2.1. Dopage de type p 119
a. Diode ITO/PEDOT/TPD/Alq/MgAg 119
b. OLED ITO/PEDOT/ TPD:F4-TCNQ/Alq:DCM/BCP/ Alq/MgAg 123
5.2.2. Structure de type PiN 127
a. OLED ITO/PEDOT/TPD:F4-TCNQ/Alq:DCM/BCP dopé/ Alq/MgAg 127

b. OLED ITO/PEDOT/TPD:F4-TCNQ/Alq:DCM/BCP dopé/
MgAg 130
c. OLED ITO/PEDOT/TPD:F4-TCNQ/Alq:DCM/BCP/
BCP dopé/MgAg 135
d. OLED ITO/PEDOT/TPD:F4-TCNQ/Alq:DCM/
BCP :28%PBD/MgAg 137
e. OLED ITO/PEDOT/TPD:F4-TCNQ/Alq:DCM/BCP/
Alq:x%PBD/MgAg 140

5.3 Conclusion 142

Conclusion Générale et Perspectives 147

Introduction générale

Les plastiques, déjà très largement utilisés, par exemple dans l'emballage et l'automobile, se sont ensuite imposés dans le monde de l'optique et sont en passe de devenir des matériaux clef de la prochaine révolution électronique grande surface. En effet, alors qu'ils sont communément utilisés comme isolants, leur propriété de conducteur d'électricité a été découverte dans les années 70 et a donné lieu en 2000 à l'attribution du prix Nobel de chimie à Alan J Heeger (University of California Santa Barbara, Santa Barabara, CA), Alan G Mac Diannid (University of Pennsylvania, Philadelphia, PA) et Hideki Shirakawa (University of Tsukuba, Japan) pour leur découverte révolutionnaire dans les années 70 qu'un plastique pouvait devenir conducteur s'il comportait alternativement des liaisons simples et doubles entre ses atomes de carbone et s'il était dopé par oxydation (suppression d'électrons) ou par réduction (ajout d'électrons). Les "trous" ou électrons supplémentaires peuvent alors se déplacer tout au long de la molécule qui devient ainsi conductrice d'électricité.

Les organiques semi-conducteurs présentent les facilité de fabrication et de mise en œuvre propres aux matériaux organiques. En quelques dizaines d'années, les progrès scientifiques et technologiques sont tels que les premiers produits commerciaux sont mis sur le marché : écrans à base de diodes électroluminescentes organiques (OLED).

Outre l'objectif ultime de développer un écran couleur flexible et enroulable sur une feuille en plastique intégrant alors des transistors organiques, d'autres composants organiques sont à l'étude avec toujours le même souci de réduction des coûts de fabrication : laser, cellules photovoltaïques, composants MEMS ou bio capteurs.

L'extrême souplesse offerte par la chimie du carbone et le développement des techniques d'ingénierie moléculaire permettent de synthétiser des matériaux toujours plus optimisés pour les applications visées. Au-delà des caractéristiques mécaniques, les propriétés optiques (absorption, émission, indice de réfraction) ont pu être exploitées grâce aux progrès accomplis dans le contrôle des structures au niveau moléculaire. Les matériaux organiques se sont ainsi imposés dans le domaine des colorants ou des composants optiques passifs : verres correcteurs, miroirs allégés pour le spatial, revêtement en couches minces dans l'optique de précision, fibres optiques plastiques. Rapidement, suite à plusieurs avancées scientifiques et technologiques, ils ont rapidement trouvé des débouchés comme composants

optoélectroniques actifs: lasers à colorants, afficheurs à cristaux liquides, composants optiques non linéaires, guides d'ondes intégrés.

Les recherches sur des matériaux organiques conducteurs sont par ailleurs étroitement liées à l'essor de l'électronique moléculaire. La production de transistors et d'autres composants électroniques constitués d'une unique molécule permettraient d'accroître la vitesse des systèmes tout en réduisant leur taille de façon significative.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux diodes organiques électroluminescentes (OLED) à hétérostructures réalisées principalement à base de petites molécules évaporées. Nous avons particulièrement étudié l'influence des différentes couches d'injection (notamment des trous), de transport et de recombinaison des porteurs sur les performances des OLED. Une étude approfondie a été menée sur le rôle de couches de blocage de trous ainsi que sur celui du dopage des couches d'injection.

Le mémoire comporte 5 chapitres:

- généralités sur les OLED.
- modes de conduction dans les OLED.
- Procédure expérimentale.
- Caractéristiques électriques et optiques des diodes ITO/PVK/Al et ITO/PEDOT/PVK/Alq/MgAg
- Ingénierie des bandes et effets de dopage.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES OLEDs

Deux groupes de composants cohabitent sous la dénomination d'électronique organique, ceux à base de petites molécules et ceux à base de polymères. Ils sont identiques au niveau du fonctionnement physique mais diffèrent par les procédés de fabrication mis en œuvre et par les caractéristiques obtenues. La différence entre ces matériaux se situe au niveau de la taille de la molécule.

Les composants en petites molécules, fabriqués par évaporation sous vide, technique classique en microélectronique, sont à un stade commercial sous forme d'écrans OLEDs dont l'utilisation devrait se généraliser dans les téléphones portables et assistants personnels. Plusieurs améliorations techniques restent à apporter au niveau de l'efficacité, de la tension de fonctionnement et de la durée de vie pour que la technologie s'impose dans le domaine des écrans plats couleurs haute résolution et haute efficacité. Le problème de réplication des pixels sur de grandes surfaces donne lieu à de nombreuses recherches. La technique d'évaporation sous vide utilisée pour la fabrication présente l'avantage de donner des films minces relativement ordonnés, ce qui facilite les transferts de charges intermoléculaires. Ainsi, les meilleurs transistors organiques OTFT (Organic Thin Film Transistor) présentent des mobilités de quelques $cm^2V^{-1}s^{-1}$ à température ambiante. Ces composants sont envisagés pour plusieurs applications à faible coût, en particulier comme électronique de pilotage en face arrière des écrans OLED.

Les polymères, molécules dont le motif se répète régulièrement en de longues chaînes constituées d'entités élémentaires (monomères), sont mis en œuvre par des techniques très peu coûteuses de type voie humide : tournette, sérigraphie. Bien que la structure des films moléculaires obtenue soit faiblement organisée ce qui affecte la mobilité, les composants polymères sont d'unintérêt croissant en raison de la simplicité des techniques de fabrication employées. De nombreuses avancées technologiques ont été enregistrées dans le domaine des composants polymères: réalisation de circuits intégrés flexibles contenant des centaines de transistors, fonctionnement d'un laser polymère pompé optiquement à très faible seuil et développement de diodes lasers polymères. D'autre part, de nombreuses recherches prometteuses portent sur la réplication de motifs par impression jet d'encre (ink jet printing) par analogie à l'impression à jets d'encre, par tamponnage (stamping) qui consiste à appliquer

le polymère sur le substrat par contact ou pression et par impression de motifs (screen printing).

1.1. Structure électronique des matériaux organiques

1.1.1. Molécules conjuguées

Dans les polymères linéaires non conjugués, la structure électronique des chaînes d'atomes ou des groupes chimiques, qui constituent l'axe de la macromolécule, est formée seulement de liaisons σ (avec la possibilité des niveaux électroniques π localisés). Le large gap d'énergie, E_g, dans ces systèmes explique le caractère isolant et la transparence dans le domaine visible de ses matériaux. Par contre les polymères conjugués présentent une alternance de simples (C-C) et doubles (C=C) liaisons, une condition qui conduit à un faible gap d'énergie dans les systèmes π délocalisés. Les structures géométriques de certains polymères conjugués sont données sur la figure 1.1, où la condition nécessaire (mais insuffisante) pour la conjugaison, est l'alternance simple et double liaisons le long des chaînes polymériques.

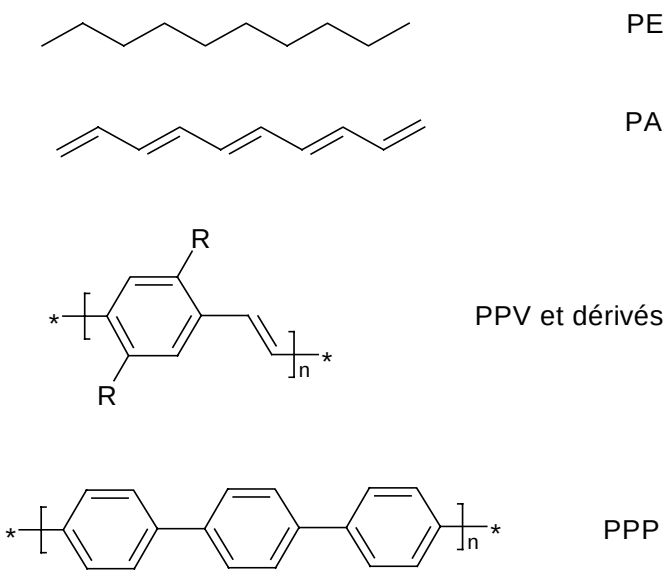


Fig. 1.1. Structures chimiques de quelques polymères. PE : Polyethylène; PA : trans-polyacetylene; PPV : poly(para-phenylenevinylene); et le PPP : poly(para-phenylene) Les trois derniers polymères sont conjugués.

Les liaisons covalentes carbone- carbone lient deux atomes identiques et résultent en un partage des électrons périphériques qui se déplacent alors sur des orbitales moléculaires

communes aux deux atomes. Ces liaisons moléculaires s'obtiennent par la superposition des orbitales atomiques[1].

1.1.2. Caractère semi-conducteur [2]

Les propriétés essentielles d'un système d'électrons délocalisés, qui fait la différence entre un polymère conjugué typique et un autre polymère conventionnel avec des liaisons σ, sont les suivantes :

(i) le gap électronique, E_g, est relativement faible (1 à 3 eV), ce qui correspond à des excitations électroniques de faibles énergies et à un comportement semi-conducteur,

(ii) les molécules peuvent être plutôt oxydées ou réduites facilement à travers un transfert de charge avec des espèces dopantes atomiques ou moléculaires, pour aboutir aux polymères conducteurs,

(iii) les mobilités des porteurs de charges dans l'état conducteur sont assez grandes donnant des conductivités électriques élevées,

(iv) Les espèces transporteurs de charges ne sont pas des électrons ou des trous, mais des quasi-particules, qui, sous certaines conditions, peuvent se déplacer librement dans les matériaux polymères[3,4]. Ces quasi-particules se manifestent sous forme de solitons, polarons et bipolarons.

Lorsque les orbitales atomiques s'associent, elles donnent naissance à jeu d'orbitales moléculaires d'énergie distintes. Dans le cas de la liaison π, la bande des énergies les plus faibles π est dite liante, formant la bande de valence, alors que la bande d'énergie la plus élevée π^* est dite anti-liante, formant la bande de conduction. La bande interdite entre le plus haut niveau de la bande de valence (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) et le plus bas de la bande de conduction (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital) est en première approximation le gap électronique et confère le caractère semi-conducteur.

L'introduction d'une charge sur une chaîne d'un polymère ne se traduit pas nécessairement par l'adjonction d'un électron dans la bande de conduction (ou d'un trou dans la bande de valence) mais plus généralement d'une déformation locale avec l'apparition d'un niveau d'énergie dans la bande interdite sur lequel l'électron (ou le trou) vient se déplacer. Ainsi, on peut indiquer qu'une différence fondamentale entre organiques et les inorganiques réside dans la grande facilité de la déformation des chaînes polymèriques alors que les réseaux cristallins tridimensionnels sont bien décrits dans un modèle de bandes rigides. Par conséquent, le défaut

créé par l'injection d'une charge (figure 1.2), positive ou négative, est associé à une déformation locale de la chaîne – ion radical pour le chimiste, polaron ou soliton pour le physicien- apte à se propager le long de la chaîne conjuguée, sous l'effet d'un champ électrique. Le défaut est créé par permutation des simples et doubles liaisons. Les liaisons simples étant plus longues que les liaisons doubles[5]. Deux cas peuvent se présenter :

-ou bien la permutation conduit à une structure d'énergie différente : on parle de système non dégénéré car les deux formes résonantes (aromatique et quinonique) ne sont pas équivalentes, la forme aromatique étant stabilisée par l'énergie de résonance. Ce cas correspond à l'ensemble des polymères conducteurs, à l'exception du trans-polyacétylène.

-ou bien la structure obtenue après permutation des liaisons a la même énergie: on parle de système dégénéré (figure 1.3).

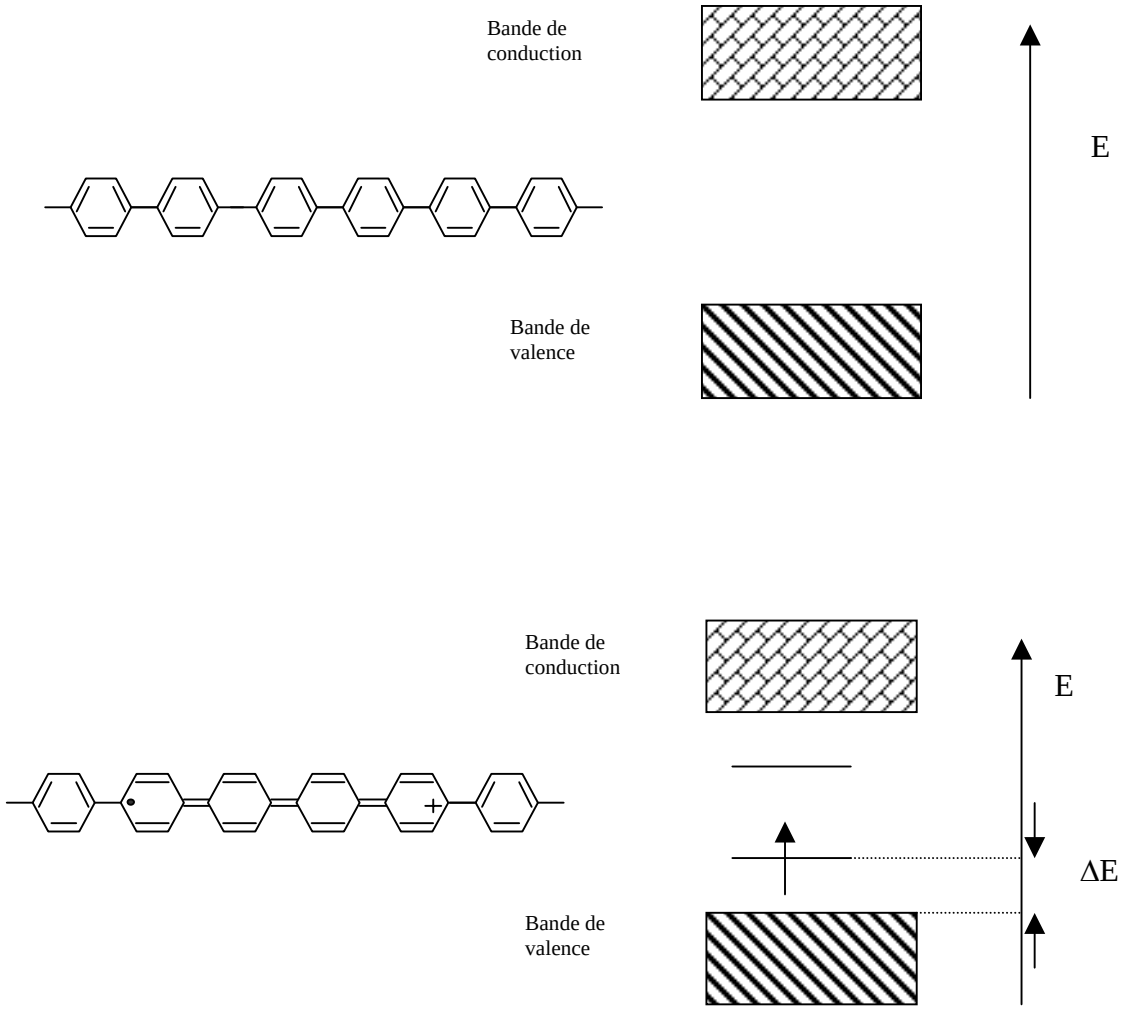


Fig. 1.2. Défauts chargés dans les polymères conducteurs; déformation locale associée de la chaîne de polymère.

Dans un système non dégénéré, la permutation des simples et doubles liaisons modifie l'énergie du système. Le défaut ainsi fabriqué (ion-radical) est d'extension finie. Il faut que la même phase d'alternance soit retrouvée de part et d'autre du défaut, si non il serait trop coûteux en énergie de changer la structure de toute la chaîne. Toutefois cette déformation localisée coûte de l'énergie mécanique E1, qui est compensée par un gain en énergie électronique. L'ionisation provoque l'apparition de niveaux d'énergie localisés: un niveau de la bande HOMO passe dans la bande interdite, un niveau de la bande LUMO descend dans la bande interdite, conduisant à un gain en énergie ΔE.

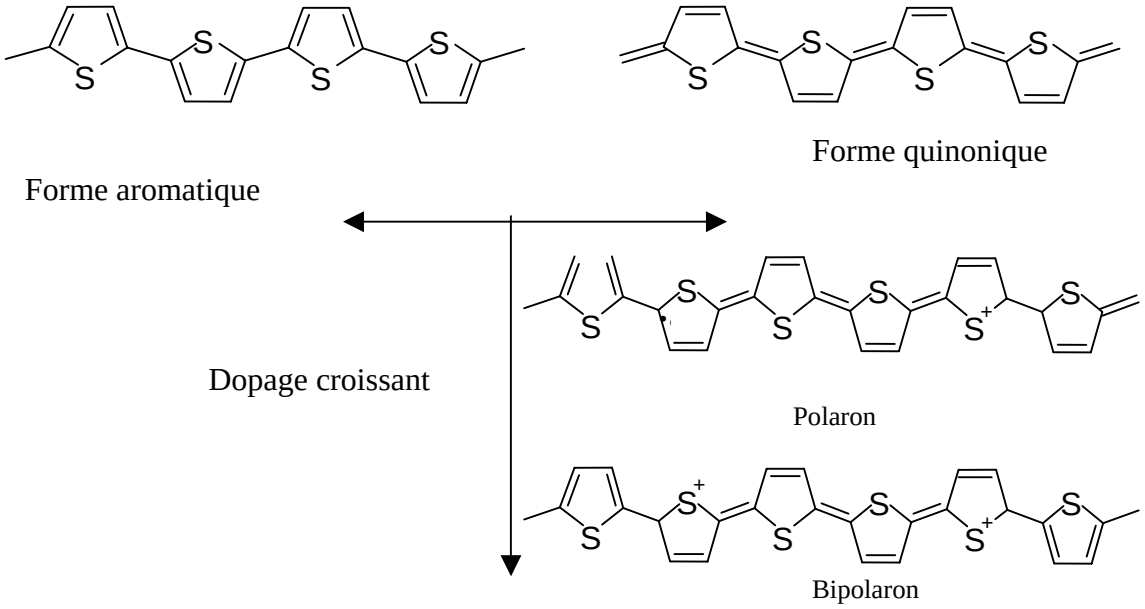
Si ΔE est supérieur à E1, le processus est favorable du point de vue énergétique. Il y a formation d'un polaron. Cette entité possède une charge et un spin S = ½. L'injection d'une nouvelle charge conduit à la présence de deux charge sur la même chaîne: il est plus favorable énergiquement qu'elles s'associent, la nouvelle charge profitant de la déformation déjà introduite. L'espèce formée s'appelle un bipolaron : il a une charge double et ne possède pas de spin car les deux spins initiaux s'apparient. Le bipolaron est d'extension finie (quelques unités de monomères).

Le second cas, système dégénéré, correspond au polyacétylène sous la forme trans. Le défaut est une frontière entre deux demi chaînes qui diffèrent l'une de l'autre par la phase dans l'alternance entre simple et double liaison. C'est un soliton. Puisqu'il résulte de l'introduction d'une charge électrique, c'est un soliton chargé. La présence d'un soliton conduit à l'apparition d'un état électronique localisé au milieu de la bande interdite. L'augmentation du taux de dopage induit un accroissement du nombre des solitons qui ne s'associent pas. Ceci est illustré sur la figure 1.3.

Lorsque le taux de dopage augmente, les niveaux apparus dans la bande interdite se recouvrent, et la notion de bandes de polarons ou solitons est introduite. Dans tous les cas, la formation d'un polaron, bipolaron ou soliton maintient la bande de valence pleine et la bande de conduction vide : il n'y a pas apparition d'un caractère métallique.

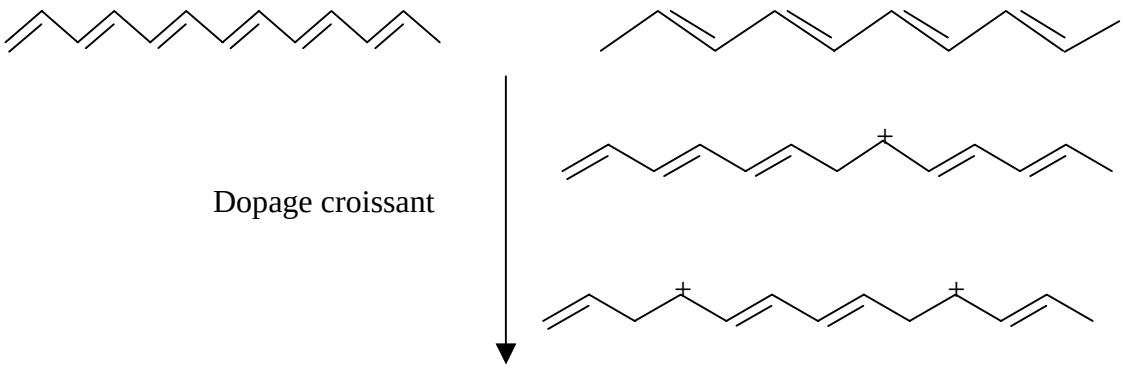
Par conséquent, les espèces porteurs de charges sont des polarons chargés, des solitons chargés ou des bipolarons chargés,[6,7,8]. Ces espèces, solitons, polarons et bipolarons, sont responsables des propriétés électriques, magnétiques et optiques des polymères conjugués. Cette particularité a des conséquences directes sur les mécanismes de transport : la conduction se déroule par saut des porteurs de charges d'un état localisé à un autre, plutôt que par propagation cohérente des électrons ou des trous dans un matériau cristallin. Par conséquent, certaines propriétés peuvent alors être interprétées en terme de bande de soliton ou de polaron.

a/ Système non dégénéré



Les deux charges se localisent sur le même défaut. C'est cette entité qui se déplace le long des chaîne et saute de chaîne à chaîne (contribution intra et inter-chaîne à la conductivité).

b/ Système dégénéré



Les deux charges (solitons chargés) restent indépendantes.

Fig. 1.3. Description des défauts chargés dans le cas d'un système non dégénéré (a) et d'un système dégénéré (b) : Evaluation de la structure au cours du dopage.

Deux composantes de la conduction sont distinguées :

* La conduction intramoléculaire pour laquelle les charges sont conduites le long d'une même chaîne moléculaire. C'est le cas principalement des polymères conjugués qui assurent une conduction des porteurs le long de la chaîne principale dans le cas où la conjugaison n'est pas brisée.

*La conduction intermoléculaire pour laquelle les charges passent d'une chaîne polymérique à une autre. Ce type de conduction est d'autant plus facile que l'on a des motifs conducteurs s'imbriquant facilement les uns dans les autres et que l'on n'a pas (ou peu) de conjugaison le long d'une même chaîne polymérique (le cas du polyvinylcarbazole).

Afin de fonctionner comme semi-conducteur[9]:

*La liaison σ doit être forte afin de maintenir la molécule intacte même en cas de présence d'un électron ou d'un trou dans la liaison π (état excité). En effet, un état excité affaibli le lien π et la molécule se scinderait en absence de la liaison σ .

*De plus, les orbitales π des molécules voisines doivent se chevaucher afin de permettre le déplacement des électrons et des trous entre les molécules (π -Stacking).

La bande interdite des polymères conjugués est généralement assez large (2-3 eV). Ces matériaux sont donc isolants naturellement. Cependant, un polymère peut devenir conducteur grâce à l'introduction des charges :

-Par dopage, ce qui se produit grâce à une réaction d'oxydation (p-type) ou plus rarement de réduction (n-type). Par exemple un dopage de type p très courant est dû à l'oxygène qui vient pomper un électron sur la chaîne pour donner naissance à une charge positive couplée à un électron non-apparié.

-Par injection via un champ électrique entre deux électrodes lorsque la bande de conduction du métal est suffisamment proche de celle du polymère pour permettre le passage des électrons (des trous dans le cas de la bande de valence).

1.2. Transport de charges

1.2.1 Sauts entre états localisés

Dans les semi-conducteurs inorganiques, les électrons de la bande de conduction se déplacent comme des électrons quasi libres à travers des états délocalisés. Le transport des charges est limité par les vibrations du réseau qui augmentent avec la température et qui provoquent la diffusion des porteurs.

Ce modèle ne peut pas être appliqué au cas des semi-conducteurs organiques pour lesquels les polarons sont localisés. Le transport de charges d'un site à un autre s'effectue en fait par effet tunnel assisté thermiquement : les porteurs se déplacent par saut (hopping) d'un état à un état voisin. Le hopping assisté thermiquement, contrairement au transport par bandes, est donc favorisé par la présence de phonons et la mobilité augmente avec la température.

1.2.2 Mobilité

La mobilité est un point faible majeur de l'électronique organique. L'Alq_3 exhibe une mobilité des électrons de 10^{-6} cm^2/Vs. Le pentacène a une mobilité des trous supérieure à 1.5 cm^2/Vs. Cette dernière est équivalente à celle de silicium amorphe mais reste loin des performances du polysilicium 50-100 cm^2/Vs ou du silicium cristallin 300-900 cm^2/Vs.
C'est le saut entre chaînes qui est en majorité responsable des faibles mobilités observées. Les liaisons intermoléculaires sont plus faibles (principalement dues aux forces de Van-de-Waals) et plus longues qu'à l'intérieur des molécules. Or, ces deux facteurs influencent de façon néfaste le hopping. Ainsi, les composants en petites molécules peuvent atteindre des mobilités jusqu'à deux ordres de grandeur supérieurs par rapport aux polymères. Quant à ces derniers, ils ne sont malheureusement jamais tout à fait à l'état cristallin : ce sont des mélanges de zones cristallines et amorphes.

1.3. Les Diodes Electroluminescentes Organiques

1.3.1. Description

On peut distinguer deux catégories de diodes électroluminescentes organiques basées sur le même principe mais dont la couche émettrice est de nature différente : les OLEDs basées sur des petites molécules ou des oligomères déposés par évaporation et les PLEDs basées sur des polymères déposés par tournette (spin coating) ou par tirage (dip coating).

1.3.1.1. Fonctionnement :

Une OLED se compose d'une couche organique luminescente prise en sandwich entre deux électrodes. Lorsqu'un courant passe d'une électrode à l'autre, le matériau organique émet de la lumière dont la couleur dépend du matériau utilisé. Pour pouvoir observer l'émission de la

lumière, l'une des deux électrodes doit être transparente. L'ITO (Indium Tin Oxide) est bien connu comme anode car il satisfait aux trois milieux : transparence, conductivité et adéquation, pour une bonne injection, de son travail de sortie au niveau HOMO de la plupart des semi-conducteurs organiques. En effet, le travail de sortie de l'anode doit être proche du HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), et celui de la cathode du LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) du matériau électroluminescent.

La substance organique peut être soit un polymère, soit des petites molécules déposées sous vide. Dans les deux cas, il faut ajouter des couches favorisant le transport des trous (Hole Transport layer, HTL) et des électrons (Electron transport layer, ETL) à la structure de base. Ces couches sont plus difficile à réaliser dans le cas des polymères à cause des solvants communs à presque tous les matériaux polymères. La structure géométrique d'une OLED et sa structure de bande d'énergie sont représentées sur les figures 1.4 et 1.5.

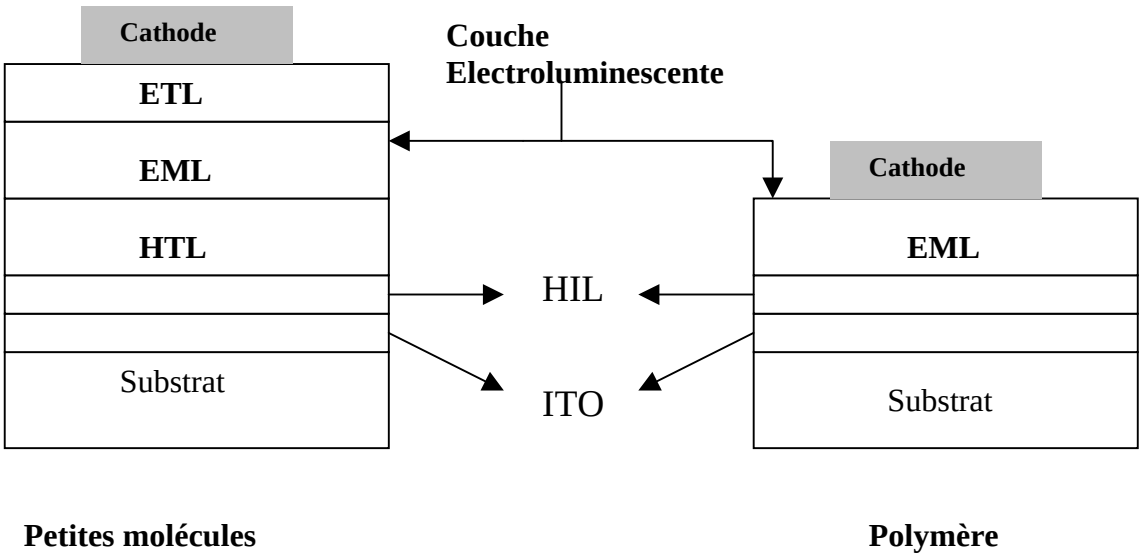


Fig. 1.4. Structure d'une OLED. ETL : Electron Transport Layer ; HTL : Hole Transport Layer, EML: Emitting layer, HIL: Hole injecting layer

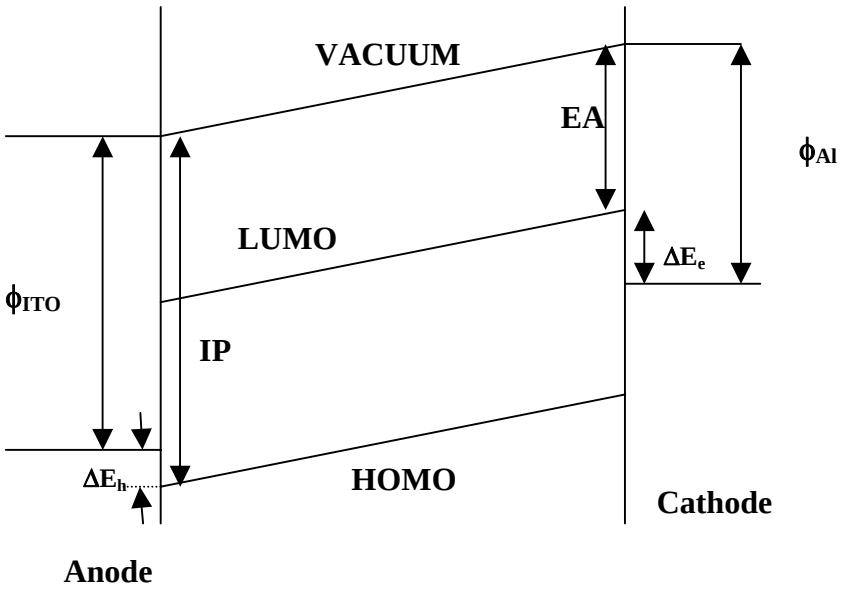


Fig. 1.5. Structure de bande d'énergie d'une OLED, jonction ITO-EML-Métal.

Le principe des OLED est d'utiliser le phénomène de recombinaison charge négative(électron) – charge positive (trous) pour produire une énergie électromagnétique dont la longueur d'onde est directement reliée à la largeur de la bande interdite de la couche active. Les quatre processus physiques fondamentaux conduisant à l'électroluminescence[10] sont : (1) l'injection des porteurs de charge, (2) leur transport vers la zone d'émission suivie de (3) la formation d'excitons et (4) l'émission radiative comme la montre le figure 1.6.

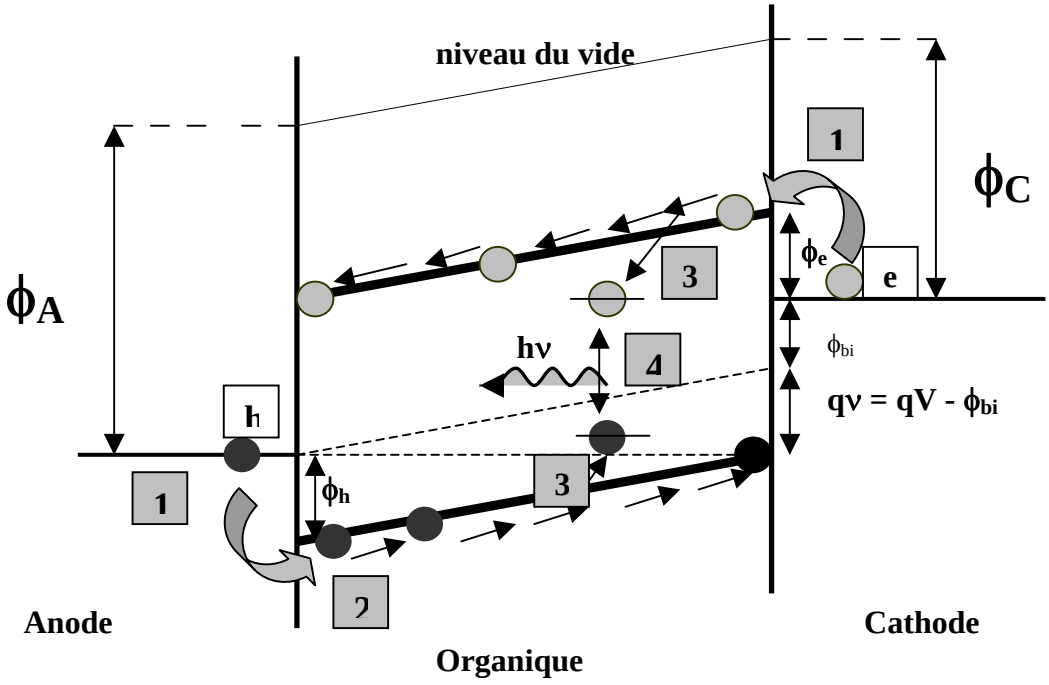


Fig. 1.6. Processus de l'électroluminescence.

Lorsque deux radicaux-ions, un anion (charge négative) et un cation (charge positive) se recombinent sur un même fragment de chaîne conjuguée, il y a formation d'un état excité. Celui-ci est dit "singulet" si les spins des deux électrons célibataires sont antiparallèles et "triplets" s'ils sont parallèles (figure 1.7). On parle d'exciton singulet ou triplet. Seul l'exciton singulet peut se désexciter de manière radiative. Il est donc clair que seule la recombinaison des singulets est efficace pour l'émission de lumière. Des recherches sont intensivement menées pour améliorer le taux de singulets émis qui, en moyenne, se situe aux environs des 25% (un singulet obtenu pour quatre paires d'électrons trous injectés).

La recombinaison radiative à partir d'états triplets est possible sur des systèmes particuliers pour lesquels existe un croisement inter système (inter level crossing) et le rendement augmente considérablement : c'est le phénomène de phosphorescence[11,12].

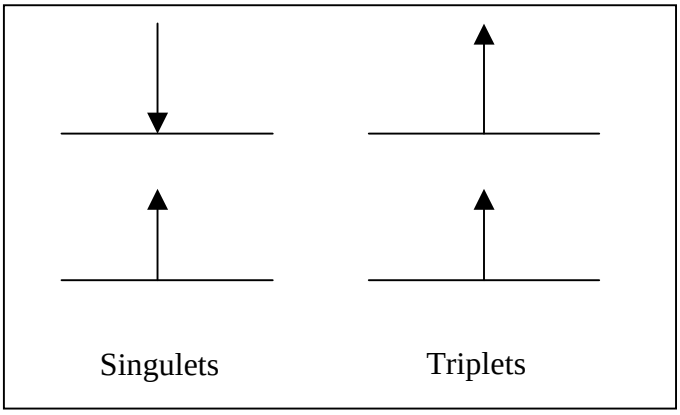


Fig. 1.7. Excitons singulets et excitons triplet.

Il existe trois types d'OLEDs :

a- Structure à couche simple :

Dans une structure à couche simple (figure 1.8), même si les niveaux d'énergie de la cathode (respectivement anode) sont précisément ajustés au niveau LUMO (respectivement HOMO) de la couche organique, le transport des électrons et des trous n'est pas équilibré de fait des différences de mobilité des électrons et des trous. Le porteur le plus mobile peut alors traverser l'ensemble de la structure sans rencontrer

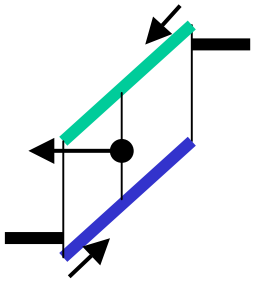


Fig. 1.8. Structure à couche simple

de porteur de signe opposé. Cette situation gaspille de l'énergie et affecte l'efficacité de la conversion électrique en énergie optique. La recombinaison a lieu près d'une électrode (le plus souvent la cathode car dans la plupart de ces matériaux $\mu_h > \mu_e$) et une extinction de lumière est observée due aux défauts d'inteface (quenching).

b- Structure bi-couches :

Un meilleur équilibre peut s'obtenir en utilisant deux couches organiques, l'une optimisée pour l'injection et le transport des trous et l'autre optimisée pour l'injection et le transport des électrons.

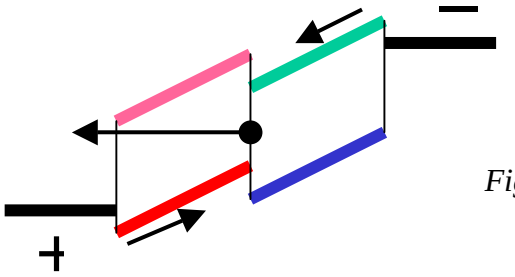


Fig. 1.9. Structure double couche

Une structure bi-couche permet d'obtenir un meilleur équilibre en optimisant les niveaux d'énergie entre l'anode et la couche conductrice des trous et entre la cathode et la couche de transport des électrons (figure 1.9). L'injection des porteurs et leur transport sont améliorés.

La structure bi-couche permet aussi l'accumulation de charges à l'interface de deux couches organiques actives, facilitant ainsi l'injection. Les charges de signes opposés sont bloquées à l'interface entre les deux couches organiques ce qui favorise la recombinaison. La recombinaison et la formation de l'exciton intervient dans le matériau organique possédant le gap d'énergie le plus faible. Cette structure bi-couche permet d'autre part d'éloigner l'exciton des électrodes ce qui conduirait à une extinction de la luminescence.

c- Structures multicouches :

Une autre amélioration consiste à introduire un troisième matériau spécialement choisi pour l'efficacité de sa luminescence. Les trois matériaux organiques peuvent être maintenant séparément optimisés pour le transport d'électron, pour le transport de trou et pour la luminescence. Cette structure multi-couches (figure 1.10) améliore non seulement les performances d'émission, mais aussi la durée de vie des LEDs organiques.

D'autres améliorations sont aussi à noter comme :

-l'adjonction de couches de blocage de porteurs de charges

-de couches d'injection des électrons ou des trous

-le dopage des couches de transport de charge

Ces points constituent une partie importante de ce mémoire et seront discutés dans les chapitres qui suivent.

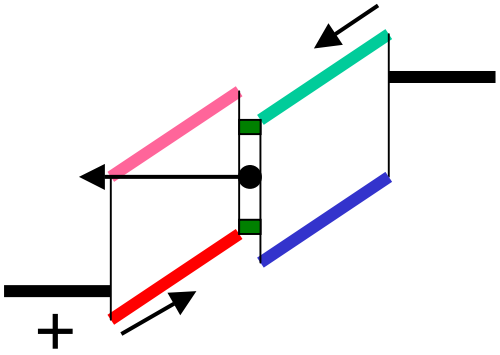


Fig. 1.10. Structure multicouche

1.3.1.2 Rendement de luminescence

Le rendement quantique $\eta(q)$ est défini comme le rapport de nombre de photons émis par unité de surface et unité de temps au nombre de porteurs injectés par unité de surface et unité de temps. Sur la figure 1.11 le rendement quantique interne est décrit comme $\eta_{int} = \gamma\eta_1\eta_2$, et le rendement quantique externe est donné par $\eta_{ext} = \gamma\eta_1\eta_2\eta_3$.

La variable γ est le nombre des paires électron – trous (excitons) formées par unité de volume et par unité de temps divisé par le nombre de porteurs injectés à travers l'unité de surface. Cette valeur est inférieure à 0.5. Le nombre d'excitons formés est déterminé par le nombre des porteurs minoritaires.

D'une manière alternative, le rendement quantique est définie comme le rapport de nombre de photons émis par le nombre d'électrons injectés, et γ prend une valeur approximative proche de l'unité.

La quantité η_1 représente le rendement de luminance des excitons. Les excitons de spin symétrique ayant un nombre de spin total S=1, possèdent une multiplicité égale à 3 et sont connus comme des triplets. Par ailleurs, les excitons de spin antisymétrique (S=0) possèdent une multiplicité égale à 1 et sont connus comme des singulets. Durant l'excitation électrique, un seul exciton singulet est crée pour trois excitons triplets, mais seulement des relaxations des excitons singulets génèrent la fluorescence car l'état fondamental est typiquement un spin antisymétrique. Par conséquent, 75% des paires électrons – trous, correspondant aux excitons triplets, se recombinent non radiativement.

La quantité η_2 est définie comme le taux de transition radiative à partir des excitons singulets. La variable η_3 représente la fraction de la lumière émise par la surface relative à la lumière produite dans le bulk. Ce facteur estimé par la perte de Fresnel ($1/2n^2$) est environ 20% en supposant les indices réfractifs des matériaux organique $n \approx 1.6$. En multipliant tous les facteurs, le maximum de rendement quantique externe est estimé entre 2 et 3%. Ce rendement est limité par les pertes et les limitations imposées par la conservation de spin[13].

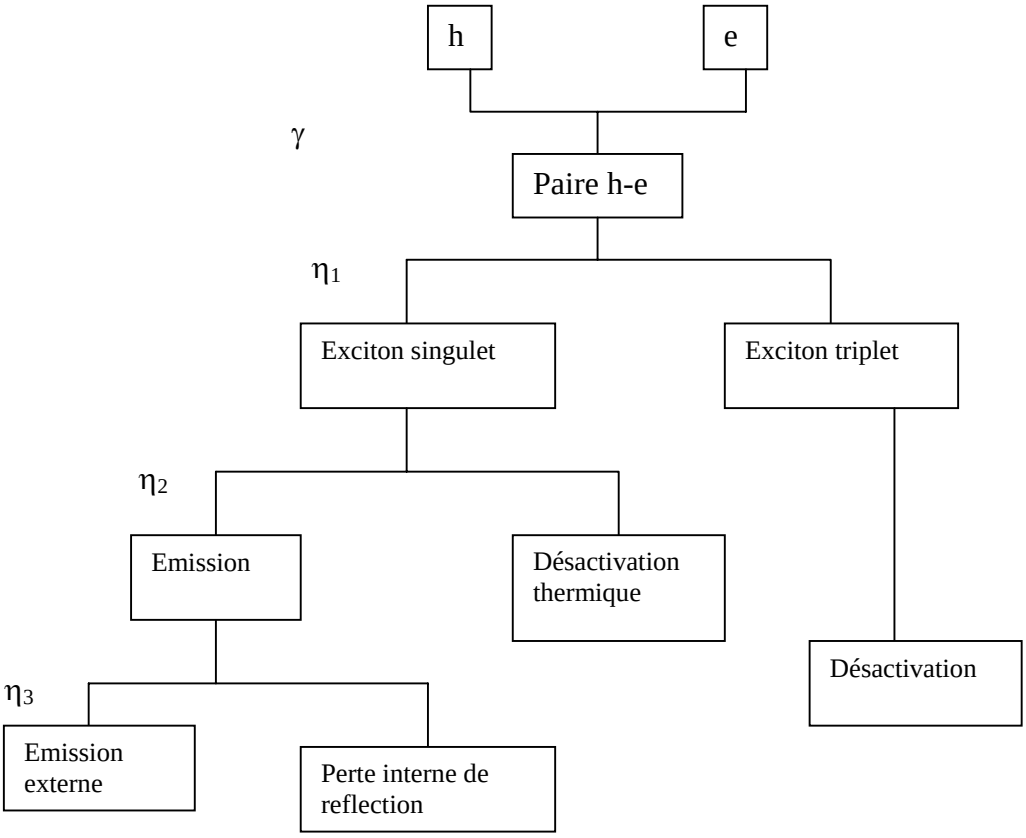


Figure 1.11. Représentation schématique du processus d'électroluminescence

1.3.2. Mécanismes internes dans les OLEDs

La compréhension des mécanismes physiques impliqués est fondamental pour une amélioration des dispositifs. Compte tenu de grand nombre de paramètres influant les caractéristiques des OLEDs, il est difficile de décrire celles ci par un modèle unique.

En effet, les propriétés et performances des diverses diodes dépendent de:

- La nature de la couche organique active,
- Des électrodes et leurs niveaux de Fermi,
- Du design des structures (mono, bi ou multi-couches),
- Des procédures technologiques (traitement de surface, modes de dépôt,…).

Pour améliorer les performances des diodes électroluminescentes, il est nécessaire de comprendre les mécanismes d'injection et de transport de charges ainsi que les phénomènes de recombinaisons radiatives.

1.3.2.1 Injection et Transport de charges :

Avant d'aborder directement les mécanismes liés à l'injection de charge, il faut d'abord expliquer certaines phénomènes internes qui se produisent au sein de la diode.

Dans les OLEDs la tension de fonctionnement et l'efficacité de luminance dépendent fortement de l'efficacité de l'injection de charges à partir des électrodes et de leur transport dans les couches organiques. En général, pour obtenir une tension de fonctionnement faible il est nécessaire d'avoir des interfaces ohmiques entre les couches organiques et les électrodes et d'augmenter la mobilité des deux types de porteurs dans les matériaux d'accès (HTL et ETL) à la couche émissive.

Dans le cas où la cathode et l'anode injectent parfaitement, la mobilité des porteurs dans les matériaux organiques devient le facteur limitant de la réduction de la tension de fonctionnement. D'ailleurs, même si le courant est limité par l'injection de charge, le taux d'injection reste proportionnel à la mobilité de porteur dans la couche organique. Ainsi, le développement de nouveaux matériaux avec des mobilité des porteurs élevées et l'augmentation des conductivités électriques des matériaux organiques par dopage sont particulièrement importants.

a- Structures d'interface

- Alignement des niveaux d'énergie

Aux interfaces métal/organique, les barrières des trous et des électrons (ϕ_h et ϕ_e) dépendent de la position des niveaux HOMO et LUMO du film organique par rapport au niveau de Fermi E_F du métal. C'est à dire que nous comparons les valeurs de ϕ_m (travail de sortie des électrodes) aux positions HOMO (ou LUMO) par rapport au niveau du vide. Même si phénoménologiquement cette comparaison permet de choisir entre différent métaux et/ou semi-conducteurs organiques, nous savons que nous ne pouvons pas faire l'hypothèse de la continuité du niveau du vide du fait de la présence de couches dipolaires. En effet, pour la

plupart des interfaces formées par évaporation des couches organiques sur les métaux, une couche dipolaire est formée à l'interface métal-organique. Divers mécanismes sont invoqués pour la formation de cette couche : transfert de charges à travers l'interface, redistribution du nuage électronique, réaction chimique à l'interface, et d'autres types de réarrangement de charge électronique[14]. La conséquence en est l'existence d'une chute de potentiel brutale à travers la couche dipolaire, menant à un décalage Δ du niveau de vide à l'interface comme le montre la figure 1.12. Cette valeur de Δ est déterminée par la forme de ce dipôle.

La structure électronique illustrée sur la figure 1.12 correspondant à l'alignement des niveaux de vide à travers l'interface (Δ=0) et donne ϕ_h=IE-ϕ_M et ϕ_e= ϕ_M-EA, tel que IE est le potentiel d'ionisation, EA l'affinité électronique du matériau organique et ϕ_M le travail de sortie du métal . En présence d'un dipôle d'interface, ϕ_h et ϕ_e prennent les valeurs IP-ϕ_M + Δ et ϕ_e= ϕ_M-EA - Δ, respectivement. Cette modification est de grande importance pour l'injection des porteurs dans les OLEDs. L'alignement des niveaux d'énergie observé sur la figure 1.12 correspond à une change positive du côté organique et à une change négative du côté métallique.

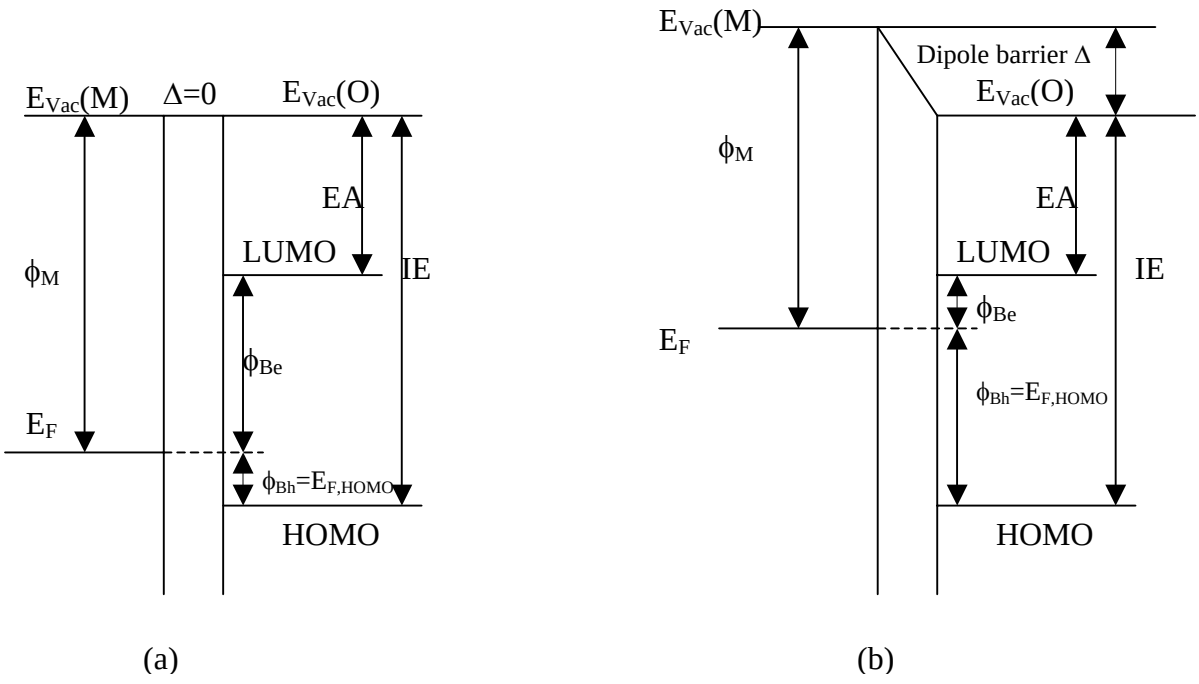


Fig. 1.12. Contact métal – semi-conducteur organique : (a) avant contact, (b) après contact.

Le phénomène de dipôle d'interface a été étudié par de nombreux groupes de recherches[15,16,17,18]. Ces études montrent que les dipôles sont formés à presque toutes les interfaces métal-organique. La dépendance de la grandeur de dipôle à l'interface en fonction du travail de sortie de métal varie d'un organique à l'autre[19,20]. Des valeurs expérimentales de la différence de potentiel entre E_F de métal et le niveau HOMO de l'organique ($E_{F,HOMO}$) en fonction de travail de sortie de deux matériaux organiques, l'Alq_3 et le N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'biphenyl-4,4'' diamine (α-NPD), sont données sur la figure 13. Les niveaux HOMO sont alignés arbitrairement à E=0, et les niveaux LUMO sont positionnés par rapport au gap d'énergie de l'organique. La présence d'un dipôle à l'interface métal-organique diminue le niveau du vide, facilitant la fuite des électrons dans la couche organique. Par conséquent, le dépôt d'une couche organique sur un métal provoque la diminution de niveau du vide et le décalage est souvent une fonction monotone de Φ_M.[21]

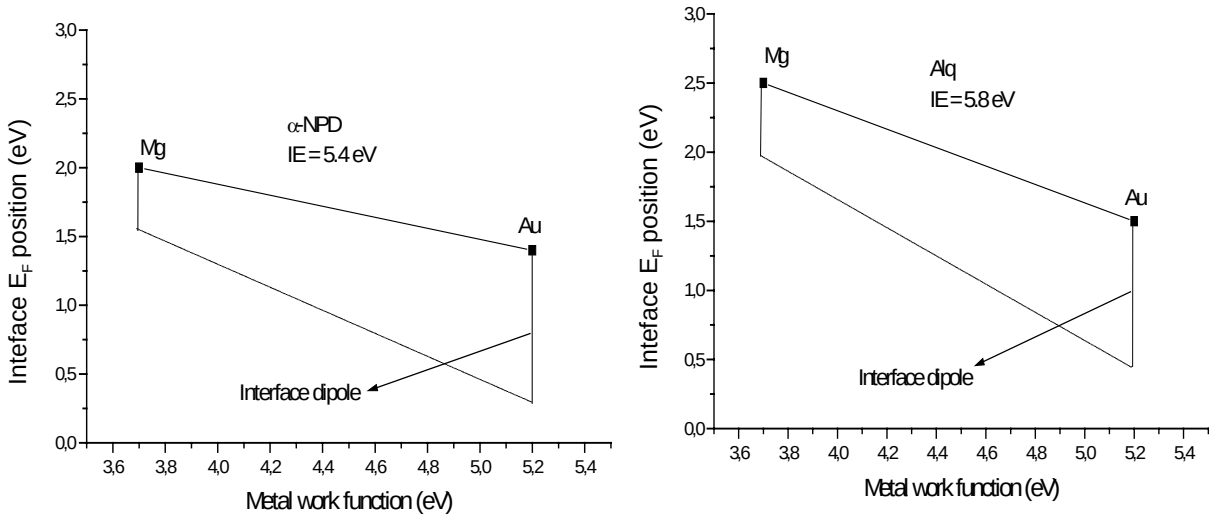


Fig.1.13. Variation de la barrière métal-organique avec le travail de sortie des métaux pour α-NPD et Alq.

- Interactions organique – métal :

L'utilisation des métaux ayant des faibles travaux de sortie (K, Na, Mg, Li, Ca, …) comme cathodes est nécessaire pour former des contacts injecteurs d'électrons.

Cependant, ces métaux possèdent l'inconvénient d'avoir une forte réactivité chimique avec les couches organiques et avec l'atmosphère (oxydation très facile).

Les interfaces entre ces métaux et l'Alq_3 ont été étudiées par plusieurs groupes de recherches[22,23]. Une étude faite par Mason et al.[24] sur différentes interfaces métal/Alq_3, montrent une réaction entre les métaux et l'Alq_3 ce qui entraîne la formation des anions Alq_3^-.

En augmentant le dépôt de Ca au-dessus d'une épaisseur moyenne critique de 0.4 nm, une réaction destructive prend place dans laquelle le métal se lie avec les atomes d'oxygène de l'Alq_3 et détruit la structure moléculaire d'Alq_3[25,26]. Contrairement au Ca, l'interaction Mg-Alq est principalement reliée à la perturbation de l'orbital atomique d'aluminium, plutôt qu'une contribution directe de Mg[27] .

b- Choix des électrodes

Le choix des électrodes possédant des travaux de sortie adaptés aux positions des bandes de valence et de conduction du polymère est crucial. Les matériaux utilisé pour les cathodes et les anodes sont reportés respectivement dans les deux paragraphes suivantes.

b.1. Cathode

Stossel *et al.* ont étudié les caractéristiques électriques des OLEDS à base d'Alq_3 avec différentes cathodes métalliques ayant des travaux de sorties qui varient entre 2.63 eV et 4.7 eV[28,29]. La figure 1.14 (a) montre que la densité de courant augmente, pour une même tension, au fur et à mesure que le travail de sortie de la cathode métallique diminue. Ainsi, également, la figure 1.14 (b) montre qu'un métal ayant un travail de sortie supérieur à 3.6 eV conduit à des rendements de luminescence faibles. Par contre, les métaux possédant des travaux de sortie proches de niveau LUMO de la couche organique luminescente (Yb, Ca, Mg) donnent des rendements de luminescence élevés.

La structure de la couche d'Alq_3 à côté de la cathode pourrait être modifiée par des interactions avec les métaux fortement réactifs ce qui entraîne des recombinaisons non radiatives d'excitons dans cette couche d'Alq_3. La figure 1.14 (b) montre aussi une décroissance de rendement entre les OLED préparées sous vide ($9\ 10^{-6}$ mbar) par rapport à celle préparées sous ultra vide ($5\ 10^{-9}$ mbar). Cette décroissance a été attribuée à une réduction de l'énergie des dipôles d'interfaces, ce qui affecte défavorablement l'injection des électrons[30].

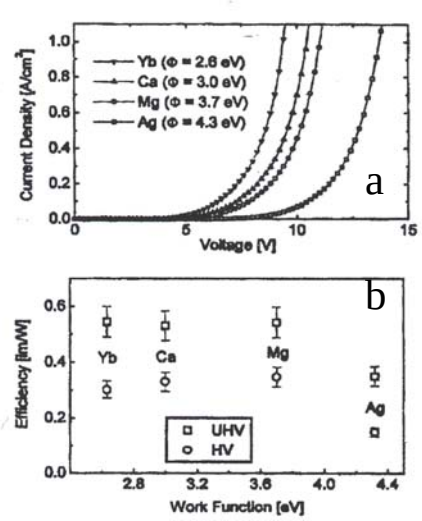


Fig. 1.14. Variation de la tension seuil (a) et de rendement de luminescence (b) des OLEDs à base d'Alq_3 avec les travaux de sortie de différents métaux[29].

Les principaux types de cathode sont :

***Mg:Ag :** Une cathode de Mg:Ag (10:1) est souvent utilisée comme électrode d'injection d'électrons. L'addition de l'argent dans le magnésium améliore considérablement sa stabilité chimique à l'air et diminue les effets d'interfaces avec l'Alq_3[31]. En effet, dans une structure MgAg/Alq_3/MgAg, le courant d'électrons injecté à partir de l'électrode supérieure est de deux à trois ordres de grandeur plus élevé, pour une même tension, que le courant injecté à partir de l'électrode inférieure. Cet asymétrie est due au changement de la structure d'Alq_3 par le dépôt de métal. Par conséquent l'amélioration de l'injection est due en partie aux défauts introduits par le dépôt de Mg:Ag sur la couche d'Alq_3.

***Li-Al :** Le lithium Li est un métal à faible travail de sortie, ce qui favorise l'injection des électrons dans les OLEDs. Les OLEDs ayant une cathode d'Al-dopé Li possèdent de bonnes performances d'injection d'électrons et de durabilité. Cet alliage de Li-Al est souvent déposé par sputtering. Ainsi, pour minimiser la diffusion de Li dans la couche active, il est nécessaire d'utiliser une couche protectrice à l'interface métal/couche active. Pour cela, une couche de CuPc a été parfois utilisée pour minimiser les dégâts dans la couche organique provoqués par les radiations durant le dépôt de la cathode métallique[32].

Une OLED ayant une cathode Li-Al déposée par sputtering dans une structure de type ITO/NPB/Alq_3/CuPc présentent des caractéristiques proches d'une OLED ayant une cathode MgAg évaporée thermiquement sur l'Alq_3. Ces OLEDs à base de CuPc/Li-Al donnent une forte stabilité opérationnelle avec une durée de vie de 3800h à 20 mA/cm^2.[33]

***LiF/Al :** Le LiF est thermodynamiquement stable vis à vis d'Al ou Alq_3. Dans ce cas, les cathodes ont une meilleure stabilité chimique contre la corrosion atmosphérique. Par conséquent, une fine couche de LiF (quelques Å) déposée entre Al et la couche organique

offre des caractéristiques I-V et des rendements de luminescence meilleurs que ceux dans les OLEDs avec cathode MgAg ou Al seulement[34].

Par exemple, une OLED bleue en 4,4'-bis(2,2-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl (DPVBi) avec LiF-Al montre un rendement quantique externe de 1.4 %, ce qui représente un facteur 50 plus élevé qu'une OLED avec cathode Al seulement[35].

Lorsqu'une fine couche de LiF est déposée entre l'Al et la couche active, une chute de tension importante est obtenue dans cette couche. Le niveau de Fermi de Al s'aligne avec le niveau LUMO d'Alq_3, et les électrons sont injectés facilement par effet tunnel dans la couche active.

b.2.Anode :

L'anode la plus utilisée dans les OLEDs est l'oxyde d'indium et d'étain (ITO). ITO est un oxyde transparent conducteur, communément utilisé sur substrat de verre dans divers dispositifs de l'optoélectronique comme électrode transparente mais également couche anti-reflet, antistatique, plaque chauffante transparente, protection contre les champs électromagnétiques, isolation thermique…. En effet, ses bonnes propriétés optiques et électriques en font un matériau de choix pour la réalisation d'électrodes transparentes dans les dispositifs optiques pompés électriquement.

ITO n'est pas une solution solide d'oxyde d'indium et d'étain. C'est en fait un oxyde non stœchiométrique dont la formule est $In_{2-x}Sn_xO_{3+-\delta}$, il s'agit donc d'un oxyde d'indium dopé par de l'oxyde d'étain.

**traitement de surface de l'ITO :*

Le travail de sortie d'un métal est fortement influencé par les caractéristiques structurales et physico-chimiques de sa surface. Le décalage $\Delta\phi$ de travail de sortie introduit par une couche de surface dipolaire est déterminé par le changement de potentiel électrostatique ΔV créé à la surface.

Le traitement chimique par des acides et des bases de l'ITO affecte fortement son travail de sortie. Des traitement acides introduisent une croissance de travail de sortie de l'ITO par rapport à une surface non traitée[36]. Cette croissance est plus élevée en utilisant des acides phosphoriques (H_3PO_4) avec une valeur de $\Delta\phi$ = 0.7 eV. Dans le cas des traitements basiques, le travail de sortie diminue. Un déplacement significatif est obtenu par un traitement de tetrabutylammonium hydroxide ($N(C_4H_9)_4OH$) avec une valeur $\Delta\phi$ = -0.7 eV.

Ces déplacements de niveau d'énergie de travail de sortie sont indicatifs d'une double couche ionique à la surface. Cependant, un traitement acide n'est pas toujours une approche fiable pour améliorer l'injection des porteurs positifs dans les OLEDs. Par exemple, le niveau de

vide chute rapidement lorsqu'une fine couche de NPB est déposée sur un ITO traité[37]. Les traitements les plus usuels de la surface d'ITO sont :

** fonctionnalisation par des couches autoassemblées (Self Assembled Monolayers, SAMs) :*

L'injection des trous dans les OLEDs peut être améliorée en utilisant des SAMs entre la couche organique et l'ITO. En utilisant des molécules polaires avec un dipôle orienté vers l'extérieur à partir de la surface tel que l'acide (4-nitriphenyl)phosphinique (4-NPPA), une couche dipolaire artificielle est formée et le travail de sortie de l'ITO augmente de plus de 0.3 eV[38].

Des performances similaires sont observées dans une OLED ITO/TPD/Alq3/Al en déposant une fine couche d'acide phosphonique entre l'ITO et le TPD[39]. Avec cette SAM, la tension de fonctionnement diminue de 11.5 à 7.2 V pour une luminance de 300 cd/m^2.

**traitements plasma et UV-ozone :*

Il a été montré qu'un plasma oxygène ou un traitement UV-ozone améliore l'injection des trous à partir de l'anode dans la couche organique[40]. Ce traitement permet à incorporer plus d'oxygène à la surface, et le travail de sortie de l'ITO augmente. Cette augmentation est attribuée à la présence d'un dipôle interfacial résultant d'une surface riche en oxygène chargée négativement[41].

L'utilisation d'un plasma argon (Ar) n'a pratiquement pas d'effets chimiques sur la surface de l'ITO, et par conséquent, offre seulement une légère amélioration sur les performances de la diode. Par contre, un traitement plasma SF_6 et CHF_3[42] ou CF_4/O_2 [43] de l'ITO améliore fortement l'injection des trous ($\phi_M \approx 5$ eV) et la stabilité des OLED.

1.3.2.2. Molécules utilisées pour les OLEDs :

Les semi-conducteurs organiques utilisés dans les OLED se répartissent en plusieurs catégories selon leur fonction. Ainsi, les OLED à hétérojonctions multiples sont constituées de divers couches appelées :

-Couches d'injection de trous (Hole Injection Layers, HILs)

-Couches de transport de trous (Hole Transport Layers, HTLs)

-Couches de transport d'électrons (Electrons Transport Layers, ETLs)

-Couches émissives (EMitting Layers, EMLs)

-Couches de blocage des trous (Hole Blocking Layers, HBLs)

Les HILs facilitent l'injection des trous de l'anode vers les HTLs. Ces matériaux sont caractérisés par un niveau HOMO proche du travail de sortie de l'anode et par une mobilité

élevée des trous. Sur ces HILs, il est nécessaire de déposer des HTLs pour améliorer le transport des trous à travers la structure OLED. Ces matériaux possèdent des niveaux HOMO qui se situent entre ceux des HILs et ceux des EMLs. Parallèlement, les ETLs sont utilisés pour améliorer le transport des électrons et très souvent comme des couches actives. Les HBLs possèdent un niveau LUMO de faible énergie et un niveau HOMO de forte énergie. Par exemple le BCP (Bathocuproïne) permet le transport d'électrons à partir de la cathode et le confinement des trous à son interface avec la couche active. Ce confinement entraîne une plus grande probabilité de recombinaison radiative et donc un meilleur rendement.

a- Matériaux d'injection des trous (HILs):

Une couche d'injection des trous (HIL) optimise les niveaux HOMO et réduit la barrière d'énergie à l'interface avec l'ITO. Elle est donc bénéfique pour l'injection de charges et pour le rendement de la diode. On peut citer les couches de phtalocyanine de cuivre (CuPc)[44], les polyamines en étoile[45], le polyaniline[46] et le SiO_2[47]. De plus, les couches d'injection des trous dopées avec des accepteurs comme le $FeCl_3$[48], l'iode[49], le tetra(fluoro)-tetra(cyano)quinodimethane (F4-TCNQ)[50] ont été utilisés comme des matériaux efficaces pour l'injection des trous.

Parmi les polymères les plus utilisés pour l'injection des trous est le PEDOT/PSS (Polyéthylene dioxythiophène dopé par le polystyrène sulfonate)[51]. Le PEDOT/PSS permet aussi de lisser la surface de l'ITO, réduisant aussi la probabilité des court-circuits, diminuant la tension de fonctionnement et prolongeant la durée de vie de la diode[52]. Nuesch *et al*. montrent qu'un traitement de surface utilisant un greffage de molécules[53] et l'absorption des acides ou des bases[54] sur la surface d'ITO peut aussi modifier son travail de sortie. Dans le cas de l'acide 2-chloroethylphosphonique, une couche auto-assemblée peut être formée sur le substrat d'ITO ce qui réduit fortement la tension de fonctionnement de l'OLED standard ITO/TPD/Alq_3/Al[55]. Récemment, des HIL à base de diamine aromatique dopées p ont été proposées: N,N'-bis(m-tolyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD) dopé par $SbCl_5$ [56] aussi bien que le TDATA dopé par F4-TCNQ[57]. La figure 1.15 montre les formules chimiques du PEDOT et du CuPc.

PEDOT **CuPc**

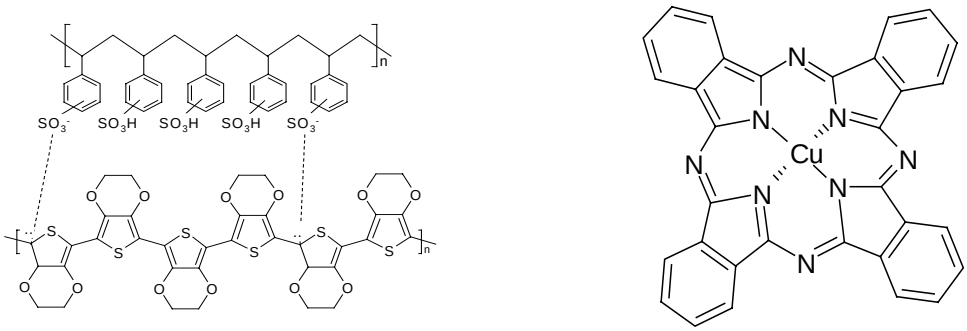


Fig. 1.15. Formules chimiques du PEDOT et du CuPc

b- Matériaux de transport de trous (HTL) :

Depuis le travail de VanSlyke et al[58], plusieurs études ont été effectuées sur la synthèse des nouveaux matériaux de transport des trous (hole transport layers, HTLs) pour trouver des matériaux à forte stabilité thermique et des solutions pour optimiser et contrôler l'injection et le transport des porteurs de charges. Les matériaux HTLs existent sous différentes formes: dérivés de biphenyl diaminés, molécules amorphes starburst, molécules Spiro-linked et les miscelles. Certains HTLs peuvent servir de matériaux émissifs à condition qu'ils puissent générer des excitons. Les plus connus de ces matériaux sont le NBP (N-N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine), le TPD (N,N'-bis(m-tolyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine) et le PVK (Polyvinyle carbazole).

La figure 1.16 donne les formules chimiques du PVK, du TPD et du T-DATA.

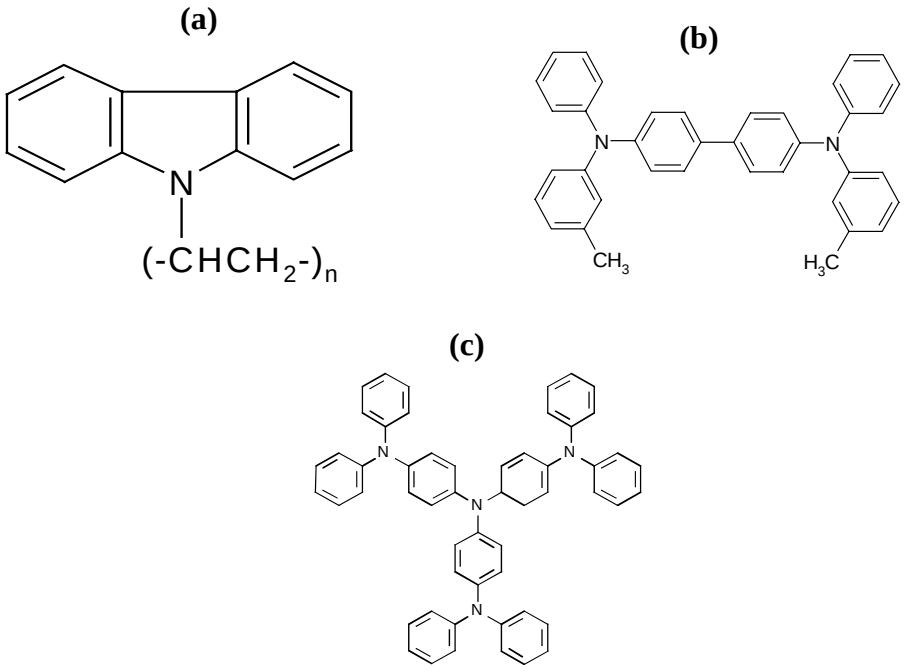


Fig.1.16. Structure de (a)PVK, (b)TPD, (c) T-DATA

c- Matériaux transporteurs d'électrons (ETLs):

Le matériau transporteur d'électrons le plus utilisé dans les OLEDs est le tris-hydroxy quinoline aluminium (Alq_3). Ce matériau possède plusieurs avantages tels que sa stabilité thermique, la facilité de synthèse et une forme moléculaire qui évite la formation d'exciplexes (par exemple avec le NPB à l'interface), et une fluorescence verte efficace (rendement quantique interne > 30%). De nombreuses études fondamentales ont été consacrées à Alq_3 : photodégradation[59], mesure de mobilité des électrons[60], mécanismes de transport[61], nature de l'état excité[62], fluorescence[63] et quenching d'électroluminescence en fonction du champ électrique[64]. Des mesures de temps de vol montrent que la mobilité des électrons dans la couche d'Alq_3 peut augmenter de deux ordres de grandeur (jusqu'à 10^{-4} cm^2/Vs) lorsque la vitesse de dépôt décroît de 0.7 à 0.2 nm/s. Egalement, la mobilité des électrons dans Alq_3 augmente linéairement avec la racine carrée du champ électrique.

Il y a eu également des tentatives d'améliorer le rendement quantique, la stabilité thermique et la morphologie de la couche d'Alq_3 par des modifications structurales. Le Tris(56-hydroxymethyl-8-quinolinolato)aluminium (AlOq)[65] forme un film mince amorphe plus uniforme que l'Alq_3 par évaporation thermique et donne dans une diode de type ITO/PVK/AlOq/Al une meilleure luminescence.

D'autres matériaux actifs transporteurs d'électrons ont été utilisés et donnent des performances et des propriétés intéressantes de fluorescence dans les OLEDs. Sano *et al.*[66] ont développé des OLEDs avec des dérivés 8-hydroxyquinoline et différents ions métalliques tels que le Be, Mg, Ca, Sr, Sc, Y, Cu ou le Zn. Le complexe de béryllium (Beq_2) donne une meilleure fluorescence verte (520 nm) et le complexe de Zinc (Znq_2) donne une forte fluorescence jaune (556 nm). Le bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)béryllium ($Bebq_2$) possède une fluorescence verte (515 nm), une température de fusion élevée (368°C), des propriétés de transport d'électrons et un rendement de luminance de 6.1 Cd/A dans une OLED ITO/TPD/$Bebq_2$/Mg:In. Le bis[2-(2-hydroxyphenyl)pyridine]béryllium ($Bepp_2$) est utilisé comme couche de transport et d'émission dans la structure ITO/NPB/$Bepp_2$/LiF/Al[67]. Il émet dans le bleu avec une tension seuil de 3 V, un maximum de rendement de 3.8 Cd/A à 33 cd/m^2 et un maximum de luminescence de 15000 Cd/m^2 à 12 V.

Egalement, d'autres matériaux tels que le 2-(2-hydroxyphenyl)-5-phenyloxadiazole (ODZ)[68] , le 2-biphenyl-4-yl-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD)[69], le 2,2',2"-(benzene-1,3,5-triyl)-tris(1-phenyl-1H-benzimidazole) (TPBI)[70] ont été utilisés comme couches de transport et d'émission dans les OLEDs.

1.3.2.3. Dopage des couches organiques

a-Les effets de base de dopage dans les OLEDs

La première question qui se pose est de connaître l'intérêt d'utiliser des couches de transport dopées dans une OLED. Une réponse peut être donnée en examinant la figure 1.17. Elle schématise une comparaison des diagrammes d'énergie d'une LED organique sans dopage (a) et d'une LED inorganique (b). La diode à base de semi-conducteur inorganique est une structure p-i-n, formée de deux couches de transport fortement dopées, et une couche active faiblement dopée et possèdent un gap faible. L'utilisation des couches de transport fortement dopées permet deux choses :

- Des champs électriques faibles et des conductivités élevées. La tension de fonctionnement dans ces structures est proche de l'énergie d'un photon eV = hν pour une telle structure ce qui donne une tension de fonctionnement V ≈ 2.5 V. Dans les diodes organiques non dopées, le courant est limité par la charge d'espace. Par conséquent, les champs électriques dans les couches organiques sont élevés ce qui nécessite des tensions de fonctionnement élevées pour obtenir une forte luminescence.
- Des contacts ohmiques avec les électrodes. La barrière formée à l'interface est réduite et les porteurs de charge sont injectés par effet tunnel. Par contre, dans les diodes non dopées, la surface de l'ITO est souvent traitée pour augmenter son travail de sortie et améliorer l'injection des trous[71] et, du côté de la cathode, des métaux de faible travail de sortie sont nécessaires pour avoir une meilleure injection, comme nous l'avons vu dans les pages précédentes.

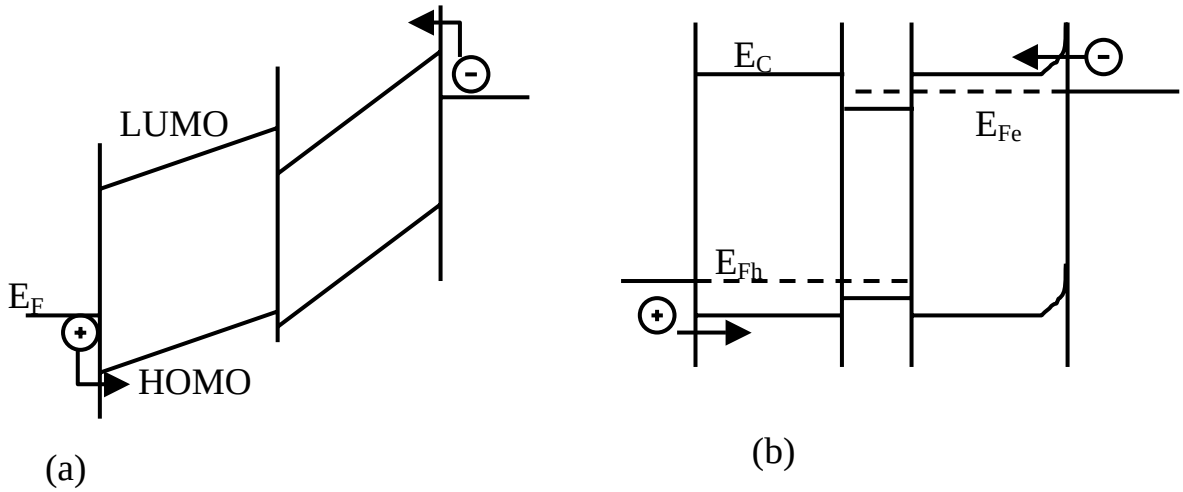


Fig. 1.17. Diagramme d'énergie d'une OLED non dopée(a) et d'une LED de type p-i-n à base de semi-conducteur III-V (b)

b- Dopage des couches de transport d'électrons (ETL)(type n) :

Une des solutions les plus performantes pour réduire la tension de fonctionnement dans les OLEDs est le dopage des couches ETLs. Nous avons déjà vu que le lithium (Li) a été très souvent utilisé comme dopant de type n dans les couches organiques. Dans des OLEDs de type ITO/NPB/Alq_3/ Alq_3dopé-Li/Al, la densité de courant augmente fortement avec l'épaisseur de la couche d'Alq_3 dopée, en gardant constante l'épaisseur totale de l'Alq_3. Dans ce cas, Li réduit la hauteur de la barrière d'injection d'électrons et améliore la conductivité.

La diffusion de Li dans diverses couches organiques ont été étudiées par Parthasarathy *et al.*[72]. En évaporant une couche métallique de lithium sur une couche organique, les atomes de Li diffusent à travers cette couche améliorant aussi la conductivité. Des mesures de spectroscopie de photoémission (UPS) montrent que Li entraîne la diminution de la barrière d'injection à l'interface organique / cathode en introduisant des états d'énergie dans la bande interdites du semi-conducteur organique et facilite ainsi le transport de charge. Par conséquent, le niveau de Fermi de l'organique s'approche du niveau LUMO.

Huang et *al.*[73] utilisent le BPhen dopé Li comme couche de transport d'électrons pour élaborer des OLEDs de type p-i-n. Dans ces OLED la conductivité des électrons dans la couche de BPhen dopé, à température ambiante, est autour de 10^{-4} S/cm, de plusieurs ordres de grandeurs plus élevée que dans une couche non dopée (inférieures à 10^{-9} S/cm). Une tension de 2.55 V est obtenue pour une luminescence de 100 Cd/m^2, et de 3 V pour 1400 Cd/m^2.

Bien que le dopage de type n soit capable d'améliorer la conductivité des couches ETL et par conséquent de réduire la tension de fonctionnement, la concentration optimum et la longueur de diffusion de Li varie substantiellement avec l'organique utilisé. En plus, la formation des centres de quenching dans la couche active due à la diffusion rapide de Li est un verrou important au développement des OLED avec des ETL dopés n.

c-Dopage des couches de transport des trous (HTLs) (type p):

Le dopage des couches HTLs par des molécules fortement électronégatives montre une augmentation considérable de la conductivité des trous dans la couche HTL. Cette croissance mène à la formation d'une fine couche de charge d'espace et une injection de trous par effet tunnel[74,75]. La figure 1.18 montre la variation de la conductivité de ZnPc, dopé par un fort accepteur d'électrons, le F4 –TCNQ, en fonction de la concentration de dopant. La conductivité de ZnPc augmente de plusieurs ordres de grandeur avec le dopage (10^{-10} S/cm à l'état non dopé)[76].

La figure 1.19 donne le diagramme énergétique de ZnPc non dopé (gauche) et ZnPc :3%F4TCNQ (droite) déposé sur l'ITO[77]. Dans les deux cas, nous observons une

barrière d'injection des trous de ≈1.2 eV, et un dipôle d'interface faible probablement due au transfert local de charge à l'interface. Dans le matériau non dopé, la courbure de bande est faible (0.4 eV) et la zone de charge d'espace est de 15 nm. Pour le semi-conducteur dopé, la courbure de bande est plus forte (0.9 eV) et le niveau de Fermi est seulement à 0.23 eV de niveau HOMO, et la zone de charge d'espace est ainsi plus fine (5 nm). Par conséquent, le contact entre l'ITO et le ZnPc dopé devient un contact quasi-ohmique.

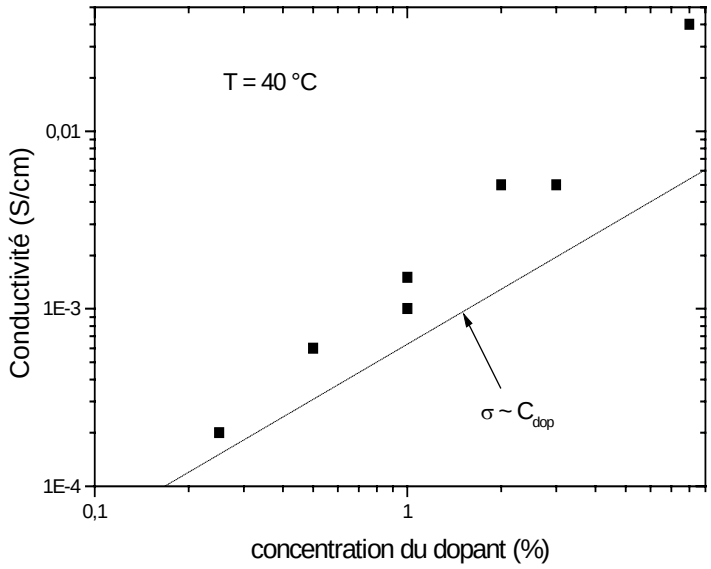


Fig. 1.18. Variation de la conductivité de ZnPc en fonction de la concentration de F4TCNQ

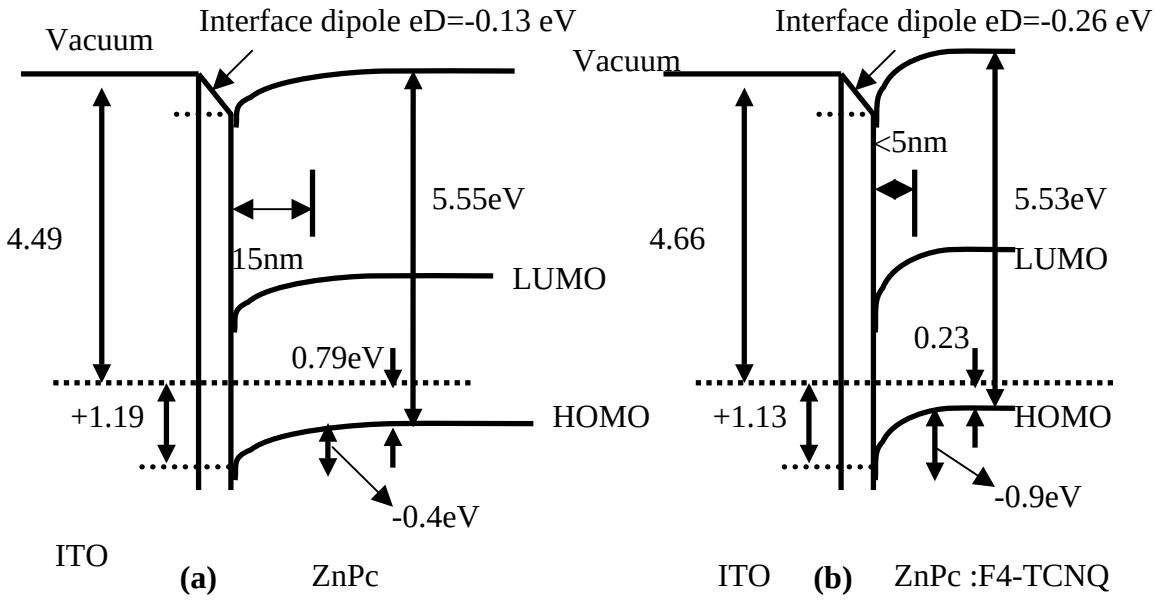


Fig. 1.19. Diagramme d'énergie de ZnPc non dopé (a) et de ZnPc dopé F4-TCNQ (b) sur ITO.

Des mesures UPS réalisées par Gao et Khan[78], sur le ZnPc dopé par le F4-TCNQ montrent un bon transfert d'électrons de ZnPc vers le dopant. En déposant une fine couche de ZnPc:0.3%F4-TCNQ sur Au, le dipôle interfacial est réduit de 0.2 eV par rapport à la couche non dopée. Dans ce cas, le niveau HOMO de la couche organique dopée se situe à 0.42 eV du niveau de Fermi de Au au lieu de 0.9 eV dans le cas d'une couche non dopée. En augmentant le dopage à 3% de F_4-TCNQ dans le ZnPc, la différence d'énergie entre le niveau HOMO de la couche organique et le niveau de Fermi se réduit à 0.18 eV. Ceci indique l'augmentation des effets des molécules dopantes sur le transfert de charges et ainsi la modification de la structure électronique de la surface métallique.

Références

[1] J.P.Mercier, P.Godard, Chimie organique :une initiation, 1995, Presse polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.

[2] B.R.Saunders, Recent advances in the physical and spectroscopic properties of polypyrrole films, Chem.Mater, **7**, 1082 (1995).

[3] A.J.Heeger, S.Kivelson, J.R.Schrieffer, W.P.Su, Rev.Mod.Phys. **60**, 781 (1988).

[4] W.R.Salaneck, J.L.Brédas, Solid State Communications, Special Issue on 'Highlights in Condensed Matter Physics and Materials Sciences. **92**, 31 (1994).

[5] W.R. Salaneck, J.L. Brédas. Electronic and chemical structure of interfaces for polymer light emitting devices (1996)

[6] M.J.Rice, Phys.Lett. A **71**, 152 (1979).

[7] J.L.Brédas, R.R.Chance, R.Silbey, Phys.Rev.B **26**, 5843 (1982).

[8] S.A.Brazovskii, N. Kirova, JETP Lett. **33**, 1 (1981).

[9] R.Freind, Polymer Diodes, Physics World, June 1999.

[10] W. Brütting, S. Berleb, A. G. Mückl. Organic Electronics. **2**, 1 (2001)

[11] C. Adachi, M.A. Baldo, S.R. Forrest. Appl. Phys. Lett. **77**, 904 (2000)

[12] B.W. D'Andrade, M.A. Baldo, C. Adachi, J. Brooks, M.E. Thompson, S.R. Forrest. Appl. Phys. Lett. **79**, 1045 (2001)

[13] L.S. Hing, C.H. Chen. Materials Science and Engineering R **39**, 143 (2002).

[14] H.Ishii, K.Sugiyama, E.Ito, K.Seki, Adv.Mater. **8**, 605 (1999).

[15] H.Ishii, K.Seki, IEEE Trans.Electron.Devices. **44**, 1295 (1997).

[16] H.Ishii.K.Sugiyama. K.Seki. Proc.SPIE. **3148**, 228 (1997).

[17] C.Shen, A.Khan, J.Schwartz. J.Appl.Phys, **89**, 449 (2001).

[18] S.T.Lee, X.Y.Hou, M.G.Mason, C.W.Tang, Appl.Phys.Lett. **72**, 1593 (1998).

[19] H.Ishii, K.Sugiyama, D.Yoshimura, E.Ito, Y.Ouch, K.Seki, IEEE J.Selected Top.Quantum Electron. **4**, 24 (1998).

[20] I.G.Hill, A.Rajagopal, A.Kahn.J.Appl.Phys. **84**, 3236 (1998).

[21] I.G. Hill, A. Rajagopal, A. Khan, Y. Hu, Appl. Phys. Lett. **73**, 662 (1998)

[22] N. Johansson, T. Osada, S. Stafstrom, W. R. Salaneck, V. Parente, D. A. dos Santos, X; Crispin, J. L. Bredas, J. Chem. Phys. **111**, 2157 (1999).

[23] Y. E. Choong, M. G. Mason, C. W. Tang, Y. Gao, App.Phys. Lett. **72**, 2689 (1998).

[24] M.G. Mason, C.W. Tang, L.S. Hung, P. Raychaudhuri, J. Madathil, D.J. Giesen, L. Yan, Q.T. Le, Y. Gao, S.T. Lee, L.S. Liao, L.F. Cheng, W.R. Salaneck, D.A. Dos Santos, J.L. Bredas, J. Appl. Phys. **89**, 2756 (2001).

[25] Q. T. Le, M. G. Mason, L. Yan, V. E. Choong, E. W. Forythe, C. W. Tang, Y. Gao, Synth. Met. **102**, 1014 (2001).

[26] Q. T. Le, M. G. Mason, L. Yan, V. E. Choong, E. W. Forythe, C. W. Tang, Y. Gao, Proc. SPIE. **3628**, 64 (1999).

[27] R. Q. Zhang, X. Y. Hou, S. T. Lee, Appl. Phys. Lett. **74**, 1612 (1999).

[28] M. Stossel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blassing, J. Simmerer, A. Winnacker, H. Neuner, D. Metzdorf, H. H. Johannes, W. Kowalsky, Synth. Met. **11**, 19 (1999).

[29] M. Stossel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Simmerer, A. Winnacker, Appl. Phys. A. **68**, 387 (1999).

[30] K. Seki, N. Hayashi, H. Oji, E. Ito, Y. Ouchi, H. Ishii, Thin Solid Films. **393**, 298 (2001).

[31] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, J. Apll. Phys. **65**, 3610 (1989).

[32] L. S. Hung, L. S. Liao, C. S. Lee, S. T. Lee, J. Appl. Phys. **86**, 4607 ((1999).

[33] L. S. Hung, Thin Solid Films. **363**, 47 (2000).

[34] L. S. Hang, C. W. Tang, M. G. Mason, Appl. Phys. Lett. **70**, 152 (1996).

[35] S.E. Shaheen, G.E. Jabbour, M.M. Morrell, Y. Kawabe, B. Kippelen, N. Peyghambarian, M.-F. Nabor, R. Schlaf, E.A. Mash, N.R. ARmstrong, Appl. Phys. Lett. **84**, 2324 (1998).

[36] F. Nuesh, L. J. Rothberg, E. W. Forsythe, Q. T. Le, Y. Gao, Appl. Phys. Lett. **74**, 880 (1999).

[37] Q. T. Le, E. W. Forsythe, F. Nuesch, L.J. Rothberg, L. Yan, Y. Gao, Thin Solid Films. **363**, 42 (2000).

[38] R.A. Hatton, S.R.Day, M.A. Chesters, M.R. Willis, Thin Solid Films. **394**, 292 (2001).

[39] S.F.J. Appleyard, M.R. Willis, Optical Materials. **9**, 120 (1998).

[40] C.C. Wu, C.I.Wu, J.C. Sturm, K. Khan, Appl. Phys. Lett. **70**, 1348 (1997).

[41] M.G. Mason, L.S. Hung, C.W.Tang, S.T. Lee, K.W. Wong, M. Wang, J. Appl.Phys. **86**, 1688 (1999).

[42] B. Choi, H. Yoon, H.H. Lee, Appl.Phys. Lett. **76**, 412 (2000).

[43] I.M.Chan, W.C.Cheng, F.C.Hong, Asia Display/IDW'01, 2001, p1483.

[44] S.A.VanSlyke, C.H.Chen, C.W.Tang, Appl.Phys.Lett. **69**, 2160 (1996).

[45] Y.Shirota, Y.Kuwabara, H.Inada, Appl.Phys.Lett. **65**, 807 (1994).

[46] Y.Yang, A.J.Heeger, Appl.Phys.Lett. **64**, 1245 (1994).

[47] Z.B.Deng.X.M.Ding, S.T.Le, W.A.Gambling, Appl.Phys.Lett. **74**, 2227 (1999).

[48] D.B.Romero, M.Shaer, L.Zuppiroli, B.Cesar, B.François, Appl.Phys.Lett. **67**, 1659 (1995).

[49] F.Huang, A.G.MacDiamid, B.R.Hsieh, Appl.Phys.Lett. **71**, 2415 (1997).

[50] J.Blochwitz, M.Pfeiffer, T.Fritz, K.Leo, Appl.Phys.Lett, **73**, 729 (1998).

[51] A.Elschner, F.Bruder, H.W.Heuer, F.Jones, Synth.Met. **111**, 139 (2000).

[52] T.M.Brown, J.S.Kim, R.H.Friend, F.Cacialli, R.Daik, W.J.Feast, Appl.Phys.Lett. **75**, 1679 (1999).

[53] F.Nuesch, F.Rotzin,ger, L.Si.Ahmed, L.Zuppiroli, Chem.Phys.Lett. **288**, 861 (1998).

[54] F.Neuesch, E.W.Forsythe, Q.T.Le, Y.Gao, L.J.Rothberg, J.Appl.Phys. **87**, 7973 (2000).

[55] S.F.J.Appleyard, M.R.Willis, Opt.Mater, **9**, 120 (1998).

[56] C.Ganzorig, M.Fujihira, Appl.Phys.Lett. **77**, 4211 (2000).

[57] X.Zhu, M.Pfeiffer, J.Blochwitz, A.Werner, A.Nollau, T.Fritz, K.Leo, Appl.Phys.Lett. **78**, 410 (2001).

[58] S.A.VanSlyke, C.W.Tang, US Patent 5, 061, 569 (1991).

[59] G.Yu, D.Shen, Y.Liu, D.Zhu, Synth.Met. **121**, 1433 (2001).

[60] B.J.Chen, W.Y.lai, Z.Q.Gao, C.S.Lee, S.T.Le, W.A.Gambling, Appl.Phys.Lett. **75**, 4010 (1999).

[61] M.Stobel, J.Staudigel, F.Steuber, J.Blassing, J.Simmerer, A.Winnacker, H.Neuner, D.Metzdorf, H.H.Johannes, W.Kowalsky, Synth.met.**111**, 19 (2000)

[62] M.D.Hall, H.B.Schelegel, Chem.mater. **13**, 2632 (2001).

[63] M.Sugimoto, M.Anzai, K.Sakanoue, S.Sakaki, Appl.Phys.Lett. **79**, 2348 (2001).

[64] J.Szmytkowski, W.Stampor, J.Kalinowski, Z.H.Kafafi. Appl.Phys.Lett. **80**, 1465 (2002).

[65] S.Yin, Y.Hua, S.Chen, X.Yang, Y.Hou, X.Xu, Synth. Met. **111**, 109 (2000).

[66] T. Sano, Y. Nishio, Y. Hamada, H. Takahashi, T. Usuki, K. Shibata, J. Mater. Chem. **10**, 157 (2000).

[67] Y. Liu, J. Guo, J. Feng, H. Zhang, Y. Li, Y. Wang, App. Phys. Lett. **78**, 2300 (2001).

[68] S. Tokito, K. Noda, H. Tanaka, Y. Taga, T. Tsutsui, Synth. Met. **111**, 393 (2000).

[69] N. Johansson, J. Salbeck, J. Bauer, F. Weissortel, P. Broms, A. Andersson, W. R. Salaneck, Adv. Mater.**10**, 1136 (1998).

[70] Y. T. Tao, E. Balasubramaniam, A. Danel, P. Tomasik, Appl. Phys. Lett. **77**, 933 (2000).

[71] T.A. Beierlein, W. Brutting, H. Riel, E.I. Haskal, P. Muller, W. Riess, Synth. Met. **111**, 295 (2000)

[72] G. Parthasarathy, C. Shen, A. Khan, S. R. Forrest, J. Appl. Lett. **89**, 4986 (2001).

[73] J.S. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, K. Leo, S. Liu, Appl. Phys. Lett. **80**, 139 (2002).

[74] M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett. **73**, 3202 (1998).

[75] X. Zhou, M. Pfeiffer, J. Blochwitz, A. Werner, A. Nollau, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett. **78**, 410 (2001).

[76] B. Maennig, M. Pfeiffer, A. Nollau, X. Zhou, K. Leo, P. Simon, Phys. Rev. B. **64**, 195208 (2001)

[77] J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, D.M. Alloway, P.A. Lee, N.R. Armstrong, Organic Electronics. **2**, 97 (2001)

[78] W. Gao, A. Khan, Organic Electronics. **3**, 53 (2002).

CHAPITRE II

Modes de conduction dans les diodes organiques électroluminescentes (OLED)

2.1 Introduction : différence entre semi-conducteurs inorganiques et semi-conducteurs organiques

Dans ce chapitre, nous allons décrire en première partie les modes de conduction dans les OLED. Ensuite nous allons présenter les modèles théoriques qui étudient les caractéristiques optoélectroniques des OLEDs.

Les matériaux organiques, polymères ou petites molécules, sont souvent des semi-conducteurs ou des isolants[1]. Contrairement au semi-conducteurs inorganiques, les impuretés jouent le rôle de pièges plutôt que de sources de porteurs de charges.

Dans les semi-conducteurs inorganiques comme le silicium et le germanium, le couplage fort entre les atomes constituant le matériau et l'ordre du réseau entraîne la délocalisation des états électroniques et la formation des bandes de valence et de conduction séparées par une bande d'énergie interdite (gap). A l'aide d'une activation thermique, les porteurs de charges sont générés dans la bande de conduction où ils se déplacent librement.

Les défauts chimiques ou structuraux dans les semi-conducteurs inorganiques introduisent des états localisés dans le gap. En effet, le porteur de charge, activé thermiquement, peut être piégé dans ces états localisés et ne contribue pas à la conduction. Le porteur piégé dans les états localisés peut se déplacer entre ces états par effet tunnel. Le porteur de charge peut surmonter les différences d'énergie entre ces états par l'absorption et l'émission des phonons[2].

Dans les matériaux organiques, les interactions intramoléculaires sont principalement covalentes, mais les interactions intermoléculaires sont des interactions de Van der Waals

faibles. Par conséquent, les bandes de transport dans les organiques sont plus étroites que celles des inorganiques et la structure de bande est facilement perturbée par le désordre dans ces matériaux. Le faible couplage entre les molécules entraîne une localisation importante des porteurs de charge. En effet, le transport est assuré par une séquence d'étapes de transfert de charge entre les molécules, ce qui est similaire au transport par saut (hopping) entre états localisés dans les semi-conducteurs inorganiques.

A cause du désordre structural dans les semi-conducteurs organiques, la mobilité des porteurs de charge est plus faible et la densité de pièges est plus élevée que celles des semi-conducteurs inorganiques. Dans le tableau 2.1, on donne la mobilité de quelques semi-conducteurs organiques et inorganiques en les comparant avec la mobilité des trous dans SiO_2.

	Isolant	Semi-conducteurs organiques			Semi-conducteurs inorganiques	
	SiO_2 [3]	Alq_3 [4]	TPD[5]	PPV[6]	Si[7]	Ge
Mobilité des trous (cm^2/Vs)	$2\ 10^{-7}$	$2\ 10^{-8}$	$2\ 10^{-3}$	$\approx 1\ 10^{-5}$	505	2050
Mobilité des électrons (cm^2/Vs)		$1.4\ 10^{-6}$			1450	3900

Tableau 2.1. Mobilités des électrons et des trous de quelques semi-conducteurs organiques et inorganiques.

La mobilité des porteurs de charge dans les semi-conducteurs organiques est généralement déterminée par la technique de temps de vol. Dans ce cas, les porteurs de charge sont générés

à proximité d'une électrode à l'autre par une excitation photonique transitoire ce qui donne une mobilité de la forme suivante[8] :

$$\mu = \frac{d}{\tau_t E}. \qquad (2.1)$$

où « d » la distance inter- électrode, E le champ électrique appliqué et τ_t le temps de transit mis par le porteur de charge pour parcourir la distance d.

A basse tension, la mobilité est indépendante du champ électrique et elle est caractérisée par une énergie d'activation entre 0.4 et 0.6 eV. A haute tension, la mobilité est dépendante de champ électrique E et prend la forme $\exp(SE^{1/2})$, où S est un coefficient dépendant de la température[9].

La conduction dans les diodes organiques électroluminescentes (OLED) dépend fortement de la mobilité des porteurs et de la barrière d'injection entre les électrodes et la couche organique. La hauteur de cette barrière d'injection détermine le mode de conduction dans une OLED, qu'il soit limité par l'injection ou limité par le volume. Dans le cas d'un courant limité par le volume l'un des deux contacts électrode/organique doit être ohmique. Dans ce cas, la densité de courant prend la forme $J^{(SCL)} \alpha F^{m+1}/d^m$. En absence de pièges, m=1 (loi de Child), et en présence d'une distribution exponentielle de pièges, le paramètre m est supérieur à 1.

Dans le cas contraire, où les contacts avec les électrodes ne sont pas ohmiques, le courant devient limité par l'injection. Ce dernier est décrit par le modèle de Fowler Nordheim pour l'injection tunnel ou par le modèle de Richardson Schottky pour l'émission thermionique[10].

2.2.Courant limité par le volume

Différents modèles de conduction limités par le volume ont été proposés pour expliquer les caractéristiques courant- tension dans les OLED. Nous les décrivons ci-dessous.

2.2.1 Courant limité par la charge d'espace (Space Charge Limited Current, SCLC)

Dans le cas d'un isolant parfait, c'est à dire un diélectrique sans pièges et une mobilité des porteurs de charge μ indépendante du champ électrique, la densité de courant SCL suit la loi de Child[11] :

$$J^{SCL} = \frac{9}{8}\frac{\varepsilon\mu F^2}{d} \qquad (2.2)$$

où d est l'épaisseur de l'isolant et F le champ électrique.

Le courant limité par la charge d'espace (space charge limited current, SCLC) est valable dans les diodes à un seul porteur de charge et dans le domaine des basses tensions. Dans les diodes Ca/PPV/Ca[12] (electron only device) et ITO/PPV/Au[13] (hole only device), le courant SCL est obtenu dans le domaine des tensions inférieures à 9V, au delà de cette valeur le courant suit une loi en $\approx V^m$, m>>2. En revanche, le courant SCL est le courant unipolaire maximum qui peut traverser une couche organique. Ce courant en excès est observé seulement si la charge d'espace établie par le mouvement des porteurs est compensée par la contre- charge injectée à partir du contact opposé. Cet effet est important dans les diodes électroluminescentes qui possèdent au moins un contact ohmique. Dans le régime SCLC, le champ électrique augmente considérablement au niveau du contact non ohmique à cause de l'accumulation de charge à l'interface due à la forte barrière d'injection. Lorsque cette barrière permet une injection assistée par des champs électriques élevés, une transition entre la conduction SCLC et la conduction contrôlée par l'injection bipolaire et la recombinaison dans le volume peut avoir lieu.

Le courant SCL a été observé dans la structure ITO/PPV/Au, dominée par l'injection et le transport des trous, pour différentes épaisseurs de PPV (130, 300 et 700 nm). Pour des champs électriques supérieurs à $3\ 10^5$ V/cm, la densité de courant devient plus élevée que

celle prévue dans la loi de Child car la mobilité augmente avec le champ électrique[14] et la température[15].

Dans ce cas la mobilité est donnée par la formule de Poole Frenkel[16] suivante :

$$\mu(T,E) = \mu^* \exp(-\frac{\Delta}{kT}) \exp(\gamma\sqrt{F}) \qquad (2.3)$$

La mobilité à champ électrique nul s'écrit :

$$\mu_0 = \mu^* \exp(-\frac{\Delta}{kT}) \qquad (2.4)$$

$$\gamma = (\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})\beta \qquad (2.5)$$

avec μ^* et β deux constantes, Δ l'énergie d'activation et T_0 une constante.

Les caractéristiques J-V des OLEDs à base de MEH-PPV, étudiées par Bozano et al[17], montrent que le courant est limité par la charge d'espace sans piège et que la mobilité μ_0, à champ nul, augmente linéairement avec la température.

En représentant μ_0 et γ en fonction de la température, la mobilité des trous μ_{0p} est de l'ordre de 1.10^{-7} cm^2/Vs et γ de l'ordre de 5.10^{-4} $(m/V)^{1/2}$. Pour les électrons, la mobilité μ_{0n} est d'un ordre de grandeur inférieure à celle des trous et γ est plus élevé ($\gamma = 7.8\ 10^{-4}$ $(m/V)^{1/2}$).

2.2.2. Courant SCL avec une distribution exponentielle de pièges et une mobilité indépendante du champ électrique[18]

Suivant la théorie de courant SCL avec une distribution exponentielle de pièges, les états de transport de charge sont supposés alignés sur un même niveau d'énergie et la mobilité des porteurs est indépendante de champ électrique. Au-dessous de ces états, se trouve une distribution exponentielle de pièges qui entraîne la diminution de porteurs de charge libres. Lorsque le champ électrique augmente, le niveau de Fermi se déplace vers le niveau LUMO (dans le cas des électrons), suivi d'une augmentation de la densité de porteurs de charge.

Cependant, les pièges au-dessous de niveau de Fermi se remplissent, introduisant la diminution de la densité des pièges. Lorsque tous les pièges sont remplis, la densité de porteurs libres et la densité de courant augmentent rapidement avec la tension[19]. Dans ce cas, la densité de courant prend la forme suivante :

$$J = KV^{m+1} \tag{2.6}$$

où K s'écrit :

$$K = N_{tot}\mu q[\frac{\varepsilon m \sin(\pi/m)}{qg(\pi/m)N_t(m+1)}]^m[\frac{(2m+1)}{(m+1)}]^{m+1} d^{-(2m+1)} \tag{2.7}$$

avec N_{tot} la densité d'états effective dans LUMO, μ la mobilité des porteurs de charge et g la dégénérescence des pièges. La distribution énergétique des pièges est donnée par l'équation[20]:

$$N_t(E) = \frac{N_{tot}}{kT_t}\exp(-\frac{E}{kT_t}) \tag{2.8}$$

où T_t est la température caractéristique des pièges.

Le paramètre m est supérieur à 1 et s'écrit en fonction de l'énergie caractéristique de pièges E_t sous cette forme :

$$m = (E_t/kT) = T_t/T \tag{2.9}$$

Ce modèle de conduction a été utilisé pour expliquer les caractéristiques J-V des cristaux tels que l'anthracène, les polymères[21] et les petites molécules[22]. La présence des pièges dans l'anthracène[23] produit un courant proportionnel à V^{12}, à température ambiante, ce qui donne une densité de porteurs intrinsèques $n_0 \approx 10^7$ cm^{-3} et une densité de pièges de 10^{13} cm^{-3}. Dans le cas des polymères et petites molécules, la densité des pièges est supérieure à 10^{17} cm^{-3} et le paramètre m augmente lorsque la température diminue.

Le courant SCL avec une distribution de pièges (Trap filled limited, TFL) domine la conduction dans les OLEDs hétérojonction à base de Mq_3, où M =Al, Ga et In[24]. Les caractéristiques courant- tension montrent que la densité de courant suit la loi $J \alpha V^{m+1}$, avec

un paramètre m qui varie entre 0 à basses tensions (conduction ohmique) et 8±1 à hautes tensions (conduction TFL).

2.2.3. Courant SCL avec une distribution exponentielle de pièges et une mobilité dépendante de champ électrique

Les effets des pièges et la mobilité dépendante de champ électrique sont étudiés par plusieurs groupes de recherche[25,11]. Dans ce cas, la densité de courant suit l'équation (2.6) et la mobilité prend la forme Poole-Frenkel:

$$\mu = \mu_0 \exp(\gamma\sqrt{E}) \tag{2.10}$$

avec $\mu_0 = \mu^* \exp(-\frac{\Delta}{kT})$

et $\gamma = (\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})\beta$

Ce mode de conduction a été observé dans la structure Al/Alq/Ca. Les caractéristiques J-V, pour différentes températures et différentes épaisseurs d'Alq montrent que la densité de courant est sous la forme $J \alpha V^{m+1}$ avec une densité de pièges N_t=1.3 10^{17} cm^{-3} et une énergie caractéristique E_t=0.14 eV. En utilisant ces valeurs et en supposant que la mobilité suit l'équation de Poole-Frenkel, la représentation de la mobilité μ_0 et du coefficient γ en fonction de la température donne une valeur de μ^* = 1.62 10^{-3} cm^2/Vs et une constante β = 4.55 10^{-23} $(cm/V)^{1/2}$.

Campbell *et al*[18] développent un autre modèle appelé le modèle SCLC avec une distribution exponentielle de piège et un transport des porteurs assisté par le champ électrique. Dans ce cas, la mobilité dépend de la température et de champ électrique et suit l'équation suivante :

$$\mu(T,E) = \mu^* \exp(-\frac{\Delta_0}{kT}) \exp(\beta \frac{\sqrt{\frac{qF}{\pi\varepsilon}}}{kT}) \tag{2.11}$$

En supposant que la conduction est limitée par les pièges situés au niveau de Fermi, alors $E_F=\Delta_0$ ce qui donne une mobilité :

$$\mu(T,F) = \mu^* \exp(-\frac{n}{N_{tot}}) \exp(\frac{\sqrt{\frac{qF}{\pi\varepsilon}}}{kT}) \qquad (2.12)$$

avec n la densité des porteurs libres.

Par conséquent, la densité de courant suit l'équation de continuité suivante :

$$J = \frac{q\mu_0}{N_{tot}} \exp(\frac{\sqrt{\frac{qF(x)}{\pi\varepsilon}}}{kT}) n(x)^2 F(x) \qquad (2.13)$$

avec

$$\frac{qx}{\varepsilon N_{tot} (\frac{\pi/m}{gN_t \sin(\pi/m)})^m} (\frac{J(F)N_{tot}}{q\mu_0})^{\frac{1}{2m}} = \int \left[F \exp(\frac{\sqrt{(qF/\pi\varepsilon)}}{kT}) \right]^{\frac{1}{2m}} dF \qquad (2.14)$$

A.Ioannidis *et al*[26] ont montré, en étudiant la structure Al/Alq/Al, qu'il n'y a pas des pièges profonds dans l'Alq et que le courant s'écrit sous la forme suivante :

$$I = ne\mu_0 [\exp(\alpha\sqrt{E})]E \qquad (2.15)$$

avec la mobilité qui dépend du champ électrique : $\mu=\mu_0\exp(\alpha\sqrt{E})$

2.3. Courant limité par l'injection

Le courant limité par la charge d'espace est assuré par la présence d'un contact ohmique entre l'électrode et le semi-conducteur organique. Dans le cas contraire, la conduction devient

limitée par l'injection décrite par le modèle de Richardson Schottky à basse tension et le modèle de Fowler Nordheim pour les tensions élevées.

2.3.1 Modèle de Richardson Schottky

Le modèle de Richardson Schottky dépend fortement de la mobilité du matériau étudié. On distingue deux cas :

a- Emission Thermoionique

Ce modèle est valable pour le transport de charge dans les semi-conducteurs ayant des mobilités élevées[27]. Dans ce cas la densité de courant est donnée par cette équation :

$$J = J_0[\exp(\frac{qV}{nkT}) - 1] \qquad (2.16)$$

avec J_0 la densité de courant de saturation, V la tension appliquée et 'n' le facteur d'idéalité de la diode qui est compris entre 1 et 2. Les caractéristiques courant- tension de la structure In/P3HT dopé $FeCl_3$/Au montrent que le facteur d'idéalité n = 3.5. Cette large valeur de n indique la présence d'une couche isolante à l'interface de la jonction Schottky In/P3HTdopé$FeCl_3$.

La densité de courant de saturation J_0 s'écrit sous la forme suivante :

$$J_0 = A^* T^2 \exp(-\frac{q\phi_B}{kT}) \qquad (2.17)$$

avec A^* la constante de Richardson, T la température et ϕ_B la hauteur de la barrière à l'interface métal semi-conducteur.

La constante A* dépend de la masse effective d'un électron et s'écrit sous cette forme[28] :

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \qquad \text{avec } m^* = \alpha\, m_0 \text{ et } \alpha \text{ une constante}$$

et où m*, m_0, k et h sont respectivement la masse effective d'un électron, la masse de l'électron au repos, la constante de Boltzmann et la constante de Planck.

La masse effective d'un électron dépend fortement de la structure de bande du matériau utilisé. Pour $SrTiO_3$, Khan[29] montre que la masse effective mesurée $m^* \approx 6m_0$ et la masse calculée numériquement est $m^* \approx 4.7m_0$. Eagles[30] donne une valeur plus faible de $m^* \approx 2.54\ m_0$.

Assadi *et al*[31] montre que la constante de Richardson, dans le cas de l'émission thermoionique, est $A^*=120 A/cm^2K^2$. Dans la structure Al/P3OT/Au, ils obtiennent une valeur de $A^* \approx 10^{-3}\ A/cm^2K^2$, ce qui indique que la conduction dans cette structure n'est pas dominée par l'émission thermoionique mais plutôt par le mécanisme de diffusion.

Le modèle de l'émission thermoionique a été observé dans la structure Pt/BST/Pt[32] ayant une barrière de potentiel de 1.5 eV pour les électrons. La jonction Pt/BST constitue un contact bloquant où l'injection s'effectue par l'émission de Schottky lorsque la température est supérieure à 120 °C et par effet tunnel au-dessous de cette température.

b- Théorie de la diffusion

Ce modèle est valable pour les matériaux amorphes ayant des mobilités faibles[33]. La densité de courant est donnée par cette équation :

$$J = J_0[\exp(\frac{qV}{nkT}) - 1] \qquad (2.18)$$

et la densité de courant de saturation est donnée par :

$$J_0 = q\mu N_C F \exp(-\frac{q\phi_B}{kT}) \qquad (2.19)$$

où μ est la mobilité de porteur, F le champ électrique, N_C la densité effective d'état et n le facteur d'idéalité.

La différence entre les expressions (2.16) et (2.18) est que la densité J_0 dans l'expression (2.18) est plus faible que celle dans (2.16).

La dépendance de J_0 avec le champ électrique est due à la réduction de la hauteur de la barrière introduit par les effets de la force image. Rhoderick et Williams[34] montrent que

lorsqu'un électron est injecté dans un isolant à partir d'une électrode, une charge positive correspondante apparaît dans l'électrode métallique. Ceci provoque une attraction colombienne entre les deux charges de signes opposés et réduit la barrière d'injection.

Un autre modèle de Richardson Schottky pour l'émission thermoionique développé par Barth *et al* pour étudier les caractéristiques courant -tension de la diode Al/Alq_3/MgAg dominée par l'injection et le transport des électrons. Suivant ce modèle, la densité de courant est donnée par cette équation :

$$J_{RS} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\Delta - (e^3/4\pi\varepsilon\varepsilon_0)^{1/2} F^{1/2}}{kT}\right) \qquad (2.20)$$

La représentation de la densité de courant J_0 (F=0) en fonction de la température donne une barrière d'injection entre l'Alq_3 et le Mg de 0.32 eV et une constante A^*=1.5 10^{-8} A/cm^2K^2. Ces valeurs sont incompatibles avec le modèle de Richardson Schottky et par conséquent la conduction n'est pas limitée par l'émission thermoionique à l'interface Alq_3/MgAg.

2.3.3 Effet tunnel

Le modèle de Fowler Nordheim ignore les effets de la force image et considère que les porteurs de charge sont injectés par effet tunnel à partir de l'électrode métallique à travers une barrière triangulaire dans les états délocalisés du matériau. Par conséquent, la densité de courant est donnée par cette équation :

$$J_{FN} = BF^2 \exp\left[-\frac{b}{F}\right] \qquad (2.21)$$

avec B=$\frac{e^3}{8\pi h\Delta}$ et b=$\frac{8\pi(2m^*)^{1/2}\Delta^{3/2}}{3hq}$.

Parker[35] trouve que la variation de la densité de courant avec le champ électrique est indépendante de l'épaisseur de la couche organique.

Ces résultats sont cohérents avec les mesures de Davids *et al*[36] dans la structure ITO/MEH-PPV/Al dominée par l'injection et le transport des trous. Dans ce cas, à basse tension, la conduction des trous est dominée par l'émission thermoionique, et à haute tension elle suit la loi de Fowler Nordheim. Cette description reste contreversée.

2.3. Modélisation des caractéristiques optoélectroniques dans les diodes organiques électroluminescentes (OLED)

La modélisation des caractéristiques optoélectroniques des OLEDs prend en compte plusieurs paramètres:

(i) Les densités d'état

(ii) La hauteur des barrières

(iii) La mobilité des porteurs de charge

(iv) La distribution de champ électrique

Ces paramètres influencent l'injection, le transport et la recombinaison des charge dans les OLED. Ainsi, les modèles utilisés dans les OLED dépendent-ils fortement de la structure étudiée. On distingue : les modèles des structures monocouches et les modèles des structures multicouches.

2.3.1 Modèles des structures monocouches

Le courant dans les OLED monocouches peut être soit unipolaire soit bipolaire. Dans les OLED unipolaires, la conduction est dominée par un seul porteur de charge injecté à partir d'un contact ohmique. Dans les OLED bipolaires, les deux porteurs de charge sont injectés à partir des deux contacts ohmiques.

a- Modèles des OLED unipolaires:

Ce modèle a été étuldié par plusieurs groupes de recherche[37]. Le premier modèle, étudié par Davids *et al*[38] pour les OLED unipolaires, considère que la barrière d'injection des porteurs minoritaires (souvent les électrons) est élevée, et que leur mobilité est des ordres de magnitude plus faible que celle des porteurs majoritaires (trous). Ce modèle est utilisé pour déterminer le mode de conduction dans les OLED unipolaires et pour établir, dans le cas d'un courant limité par l'injection, l'expression de la densité de courant appropriée.

Davids *et al* montrent, dans les OLED ITO/MEH-PPV/Al et Au/MEH-PPV/Au dominées par les trous, que le courant est limité par la charge d'espace (SCLC). Ils concluent que pour une barrière d'injection des porteurs majoritaires (trous) inférieures à 0.5 eV, le courant démarre SCLC, dans le cas contraire il suit un courant limité par l'injection.

Ils montrent que dans la structure Au/MEH-PPV/Au dominée par les trous, la densité des trous et le champ électrique sont non uniformes à travers la diode (figure 2.1) et le courant suit une loi SCLC. Dans le cas de la structure ITO/MEH-PPV/Al, où la barrière d'injection des trous est à l'interface MEH-PPV/Al, le courant est limité par l'injection, la densité des trous et le champ électrique sont uniformes à travers la diode (figure 2.2).

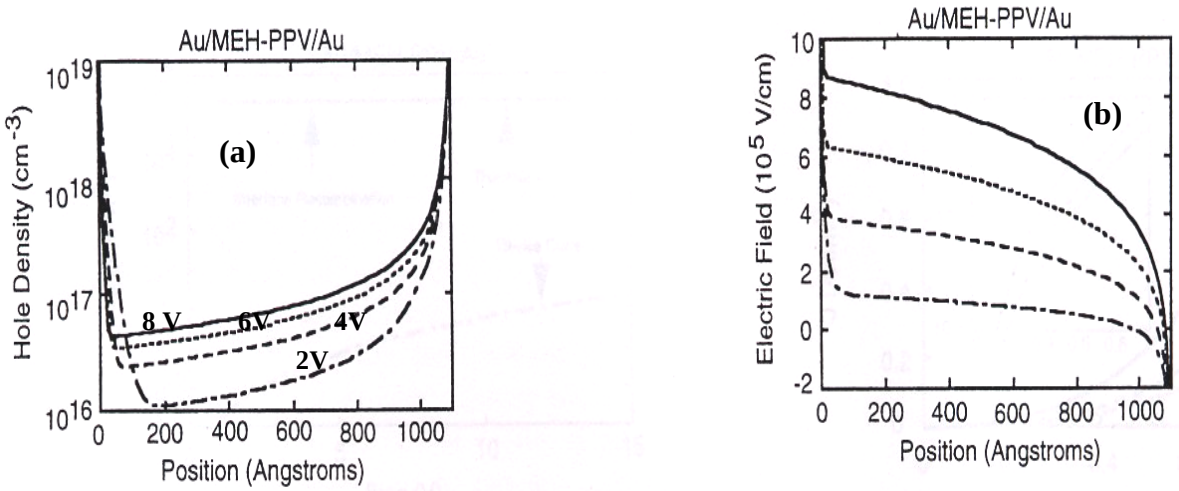


Fig. 2.1. Variation de la densité des trous (a) et de champ électrique (b) dans la structure Au/MEH-PPV/Au dominée par l'injection des trous.

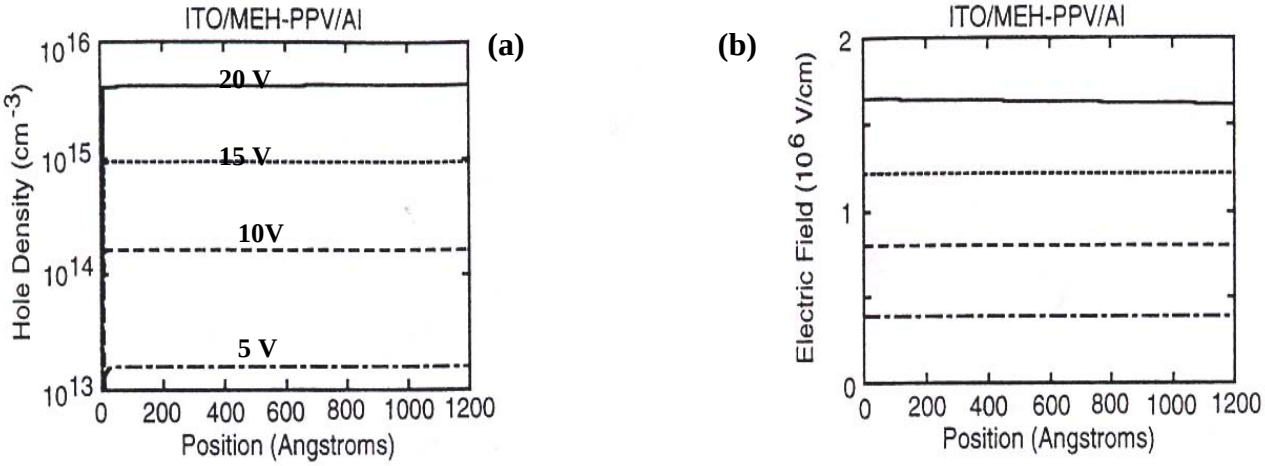


Fig. 2.2. Variation de la densité des trous (a) et de champ électrique (b) dans la structure ITO/MEH-PPV/Al dominée par l'injection des trous à partir de l'Al38.

b- Modèles des OLEDs bipolaires

Les modèles bipolaires permettent l'étude de la recombinaison et de rendement quantique interne dans les OLEDs. Par conséquent, des expressions analytiques de la densité de courant (loi de Child par exemple) dans les diodes bipolaires sont non valides[39].

La densité de courant de recombinaison, J_r, pour une diode bipolaire est donnée par cette équation :

$$J_r = \int_0^L qRdx = J_n(0) - J_n(L) = J_p(0) - J_p(L) \qquad (2.22)$$

avec L l'épaisseur de la couche organique et R le taux de recombinaison.

Dans ce cas, les trous (respectivement les électrons) injectés à partir de x=0 se recombinent dans la couche organique pour donner J_r ou traversent la diode sans recombinaison pour donner $J_p(L)$ (respectivement $J_n(L)$). Lorsque la densité de porteurs de charge traversant la couche organique sans recombinaison augmente, la densité J_r diminue suivie d'une diminution de rendement de recombinaison η_r.

En terme de densité de courant $J = J_n + J_p$,

$$\eta_r = J_r / |J|$$

Le rendement quantique interne est donné alors par :

$$\eta_q = Q\eta_r$$

En considérant que seul l'exciton singulet peut se désexciter de manière radiative, le taux des singulets émis est environ 25% ce qui donne Q=1/4.

Le modèle utilisé par Blom et Jong[40,41], sur les caractéristiques J-V des OLEDs ITO/PPV/Au et ITO/PPV/ Ca, est cohérent avec les caractéristiques J-V expérimentales. Ces résultats sont confirmés par les mesures de rendement quantique externe de la structure ITO/PPV/Ca représentées sur la figure 2.3. La diminution de rendement quantique avec la température est due à l'augmentation rapide de la mobilité des trous par rapport à celle des électrons ce qui perturbe la balance de transport de charge.

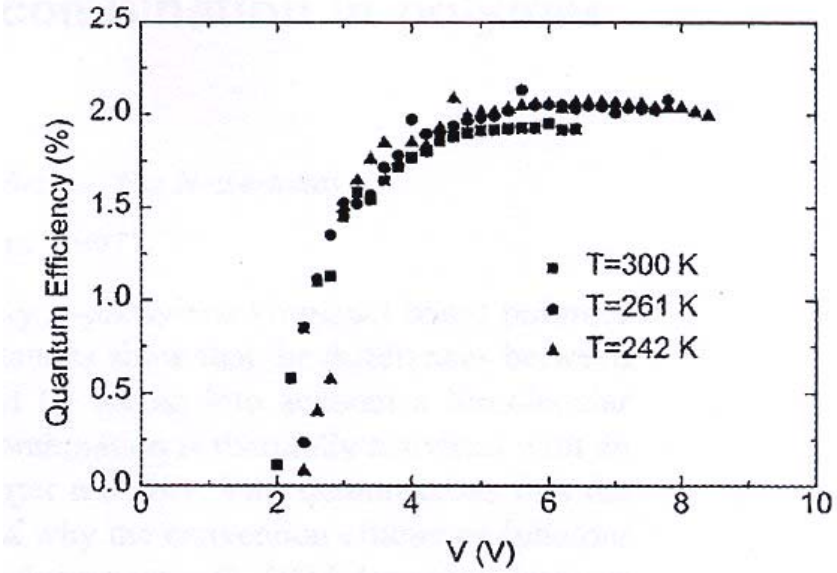


Fig. 2.3. Variation de rendement quantique externe de la structure ITO/PPV/Ca avec la tension pour différentes températures[40,41].

Blom et Jong[41,41] montrent que l'utilisation d'une couche organique qui fonctionne à la fois comme ETL et couche active améliore le rendement de recombinaison radiative en déplaçant la zone de recombinaison loin de la cathode métallique. En revanche, la zone de recombinaison proche de la cathode métallique se manifeste sous forme de centre de quenching pour les excitons.

Les caractéristiques J-V et le rendement de recombinaison de la structure ITO/MEH-PPV/Al sont étudiées, pour différentes températures, par Martin et al[42] en utilisant un modèle bipolaire de diffusion. En variant la barrière d'injection des trous, les résultats J-V sont cohérents avec les mesures expérimentales. La dépendance de la mobilité avec le champ électrique suit la forme de Poole-Frenkel dans le domaine des hautes températures et des champs électriques élevés.

Les modèles bipolaires ont été utilisés par d'autres groupes de recherche[43,44,45,46] pour déterminer les caractéristiques optoélectronique des OLEDs monocouches. Leurs études montrent que :

(i) le rendement quantique externe est fortement amélioré par la balance de charge.

(ii) le taux de recombinaison dépend fortement des porteurs minoritaires.

Idéalement, la luminance est améliorée par la balance de l'injection et le transport de charge à travers la couche organique ce qui est difficile à obtenir dans une OLED monocouche.

2.3.2 Modèles des OLEDs multicouches

La modélisation des OLEDs monocouches vue précédemment montre que la différence des mobilités et des taux d'injection réduit la balance des porteurs et par conséquent la luminance. Elle montre aussi que la recombinaison est localisée principalement dans une zone proche de l'électrode qui injecte le porteur minoritaire. Cette zone de recombinaison peut s'éloigner des électrodes en utilisant une couche de blocage qui minimise la fuite de porteurs majoritaires

vers l'électrode opposée[47]. Un tel comportement est démontré par le modèle de Blades et Walker[43].

Martin *et al*[48] proposent un modèle de diffusion pour simuler des structures bicouches NPB/Alq. Les valeurs moyennes des champs électriques dans la structure bicouche NPB/Alq obtenues expérimentalement sont comparées avec les valeurs déterminées à partir de la simulation. La figure 2.4 montre une cohérence parfaite entre les valeurs expérimentales et celles théoriques.

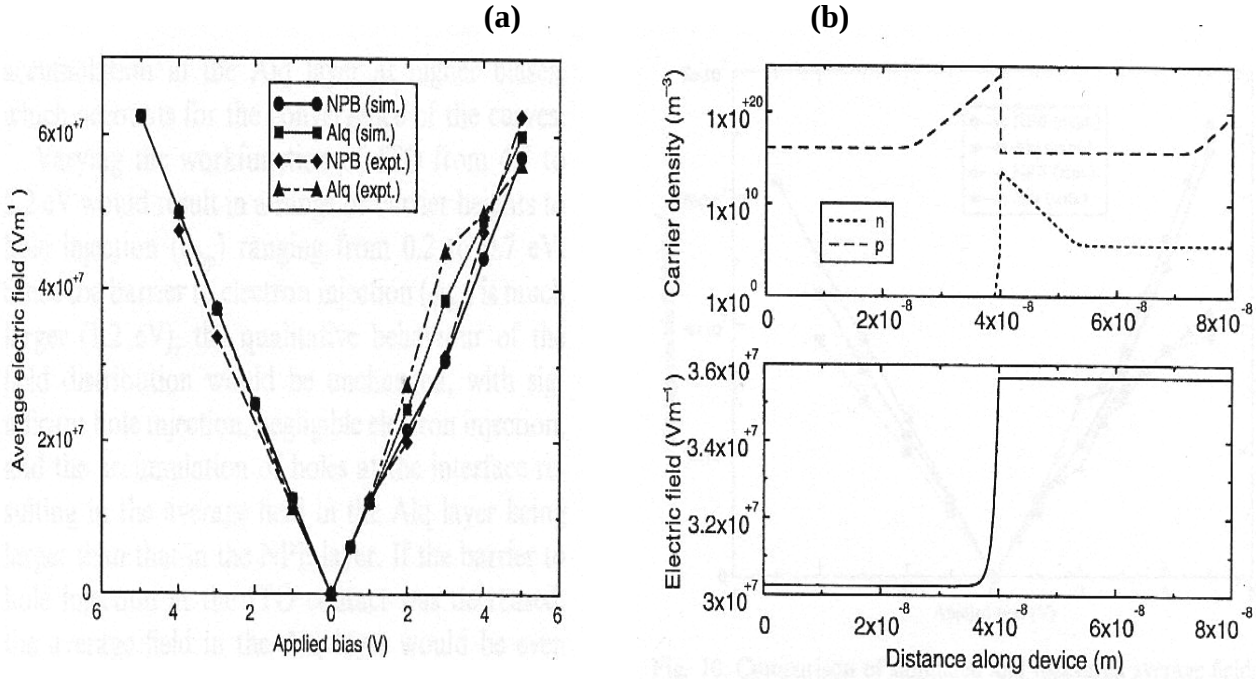


Fig. 2.4. Variation de champ électrique mesuré et simulé avec la tension dans la structure ITO/NPB(40nm)/Alq(40nm)/Al (a) et La variation de champ électrique et de la densité de porteurs avec la distance à partir de l'ITO pour une tension 3V (b)[48].

Dans la structure bicouche NPB/Alq, le champ électrique dans chaque couche organique dépend fortement de la barrière d'injection de porteur dans la couche correspondante, tandis que l'autre couche agit comme couche de blocage d'un tel porteur. Par conséquent, dans la structure ITO/NPB/Alq/Al, la barrière d'injection des électrons à l'interface Alq/Al est élevée par rapport à celle d'injection des trous. Grâce à la forte mobilité des trous dans la couche de NBP, les trous sont accumulés à l'interface NPB/Alq. En appliquent l'équation

de Poisson[48], le champ électrique à travers la couche Alq est constant et il est largement supérieur au champ électrique à travers la couche NPB.

Dans le cas de la structure ITO/NPB/Alq/Li :Al, les résultats sont différents à cause de l'injection suffisante des électrons à partir de l'électrode métallique les trous sont injectés dans la couche NPB et accumulés à l'interface NPB/Alq. Par contre, les électrons sont injectés dans la couche Alq et accumulés à l'interface Alq/NPB. Dans ce cas, la barrière d'injection des électrons dans NPB est supérieure à celle des trous dans Alq. Par conséquent, la densité des électrons bloqués par la couche NPB est supérieure à celle des trous bloqués par la couche Alq. En conséquence, le champ électrique dans la couche NPB est plus élevé que celui dans Alq.

Références

[1] H. Bassler. Polym. Adv. Technol. **9**, 402 (1998)

[2] E.M. Conwell, Phys. Rev. **103**, 51 (1956)

[3] R.C. Hughes, Appl. Phys. Lett. **26**, 436 (1975)

[4] R.G. Kepler, P.M. Beeson, S.J. Jacobs, R.A. Anderson, M.B. Sinclair, V.S. Valencia, P.A. Cahill, Appl. Phys. Lett. **66**, 3618 (1995)

[5] T. Tsutsui, H. Tokuhisa, M. Era. Proc. SPIE. **3281**, 230 (1998)

[6] E. Lebedev, T. Dittrich, V. Petrova-Koch, S. Karg, W. Brütting, Appl. Phys. Lett. **71**, 2686 (1997)

[7] M.V. Fischetti, S.E. Laux. J. Appl. Phys. **80**, 2234 (1996)

[8] J. Mort, D.M. Pai. Photoconductivity and Related Phenomena, Elsevier, Amsterdam, (1976)

[9] H. Bassler, Phys. Status. Solidi B. **175**, 15 (1993)

[10] S. Barth, U. Wolf, H. Bassler, P. Müller, H. Riel, H. Vestweber, P.F. Seidler, W. Rieb, Phys. Rev. B. **60**, 8791 (1999)

[11] M. A. Lampert, P. Mark. Current injection in solids (Academic Press, New York, 1970)

[12] P.W.M. Blom, M.J.M. de Jong, J.J.M. Vleggaar, Appl. Phys. Lett. **68**, 3308 (1996)

[13] P.W.M. Blom, M.J.M. de Jong, C.T.H.F. Liedenbaum, Polym. Adv. Technol. **9**, 390 (1998)

[14] D.M. Pai, B.E. Spingett, Rev. Mod . Phys. **65**, 163 (1993)

[15] P.M. Borsenberger, L. Pautmeier, H. Bassler, J. Chem. Phys. **94**, 5447 (1991)

[16] D.M. Pai. J. Chem. Phys. 52, 2285 (1970)

[17] L. Bozano, S.A. Carter, J.C. Scott, G.G. Malliaras, P.J. Brock. Appl.phys. Lett. **74**, 1132 (1999)

[18] A.J. Campbell, D.D.C. Bradley, D.G. Lidzey, J. Appl. Phys. Lett. **82**, 6326 (1997).

[19] A.J. Campbell, M.S. Weaver, D.G. Lidzey, D.D.C.Bradley. J. Appl. Phys. **84**, 6737 (1998)

[20] S.C. Jain, W. Geens, A. Mahra, V. Kumar, T. Aenouts, J. Poortmans, R. Mertens, M. Willander. J. Appl. Phys. **89**, 3804 (2001)

[21] P.W.M. Blom, M.C.J.M. Vissenberg. Materials Science and engineering. **27**, 53 (2000)

[22] W. Brutting. S. Berleb. A.G. Muckl. Organic Electronics. **2**, 1 (2001)

[23] P. Mark, W. Helfrich. J. Appl. Phys. **3**3, 205 (1962)

[24] P.E. Burrows, Z. Shen, V. Bluovic, D.M. McCarty, S.R. Forrest, J.Appl.Phys. **79**, 7991 (1996)

[25] W. Riess, in organic Electroluminescent Materials and devices. Gordan and Breach, New York. p 73 (1997)

[26] A. Ioannidis, E. Forsythe, Y. Gao, M.W. Wu, E.M. Conwell, Appl. Phys. Lett. 72, 3038 (1998)

[27] S.M. Sze, Physics of semiconductor Devices, Wiley, New York, (1981)

[28] J.C. Shin, J. Park, C.S. Hwang, H.J. Kim, J.Appl. Phys. **86**, 506, (1999).

[29] A.H. Khan, Phys. Rev. B. **172**, 813 (1968)

[30] D.M. Eagles, Phys. Rev. B. **181**, 1278 (1969)

[31] A. Assadi, C. Svensson, M. Willander, O. Inganas, J. Appl. Phys. **72**, 2900 (1992)

[32] C.S. Hwang, B.T. Lee, C.S. Kang, J.W. Kim, K.H. Lee, H.J. Cho, H. Horii, W.D. Kim, S.I. Lee, Y.B. Roh, M.Y. Lee, J. App. Phys. **85**, 287 (1999)

[33] C.R. Wronski, D.E. Carlson, R.E. Daniel, Appl. Phys. Lett. **129**, 602 (1976)

[34] E.H. Rhoderick, R.H. Williams, Metal - Semiconductor Contacts, Clarendon, New York, (1998)

[35] I.D. Parker, J. Appl. Phys. **75**, 1656 (1994)

[36] P.S. Davids, S.M. Kogan, I.D. Parker, D.L. Smith. Appl. Phys. Lett. **69**, 2270 (1996).

[37] L. Hassine, H. Bouchriha, J. Roussel, J.L. Fave, Appl. Phys. Lett. 78, 1053 (2001)

[38] P.S. Davids, I.H. Campbell, D.L. Smith, J. Appl. Phys. **82**, 6319 (1997)

[39] A.B. Walker, A. Kambili, S.J. Martin, J. Phys. Matter . **14**, 9825 (2002)

[40] P.W.M. Blom, M.J.M. Jong, IEEE. J. Sel. Top. Quantum Electron . **4**, 105 (1998)

[41] P.W.M. Blom, M.J.M. Jong, S. Breedijk, Appl. Phys. Lett. **71**, 930 (1997)

[42] S.J. Martin, A.B. Walker, J.M. Lupton, I.D.W. Samuel, J. Phys. Condens Matter (2002)

[43] C.D.J. Blades, A.B. Walker, Synth. Met. **12**, 335 (2000)

[44] G.G. Malliaras, J.C. Scott, J. Appl. Phys. **83**, 5399 (1998)

[45] Y. Kawabe, G.E. Jabbour, S.E. Shaheen, B. Kippelen, N. Peyghambarian, Appl. Phys. Lett. **71**, 1290 (1997)

[46] J. Shen, J. Yang, J. Appl. Phys. **83**, 7706 (1998)

[47] B.K. Crone, P.S. Davids, I.H. Campbell, D.L. Smith, J. Appl. Phys. **87**, 1974 (2000)

[48] S.J. Martin, G. Verschoor. M.A. Webster, A.B. Walker. Organic Electronics. **3**, 129 (2002)

CHAPITRE III

Procédure Technologique

Dans ce chapitre nous présentons successivement :

- La procédure technologique de réalisation des diodes
- Les outils et méthodes de caractérisation électrique et optique des dispositifs.

Au cours de ce travail un effort important a été fait sur la préparation de surface de l'anode ITO dans le but d'optimiser l'injection des trous. Le point sera donc décrit dans un premier paragraphe qui traitera de la gravure chimique pour réaliser les motifs des électrodes et de traitement de surface. Nous décrivons ensuite en détail les méthodes de dépôt des matériaux organiques utilisés (étalement à la tournette et évaporation).

3.1. Anode ITO : gravure et traitement de surface

Nous avons utilisé de l'ITO commercial acheté chez Merck de résistance 10^{-4} Ω.cm et d'épaisseur 100 nm. Une couche tampon de SiO_2 est déposée entre le verre de substrat et l'ITO pour limiter la diffusion des impuretés du verre.

La figure 3.1 montre la réalisation de l'anode. La lettre « F » est gravée à la surface pour différencier la surface arrière. Le substrat de 11∗11 mm est demi-masqué par une étape de photolithographie classique (résine 5214 E). Après développement, la résine est durcie par un recuit à 120 °C pendant 90 s pour s'assurer de sa résistance chimique dans la sauce d'attaque d'ITO.

L'ITO est ensuite gravé par une solution H_2O :HCl :HNO_3 (5 :4 :1) à 56°C pendant 2.5 mn sous agitation douce. Puis l'échantillon est rincé dans l'eau désionisée (EDI) et séché à l'azote.

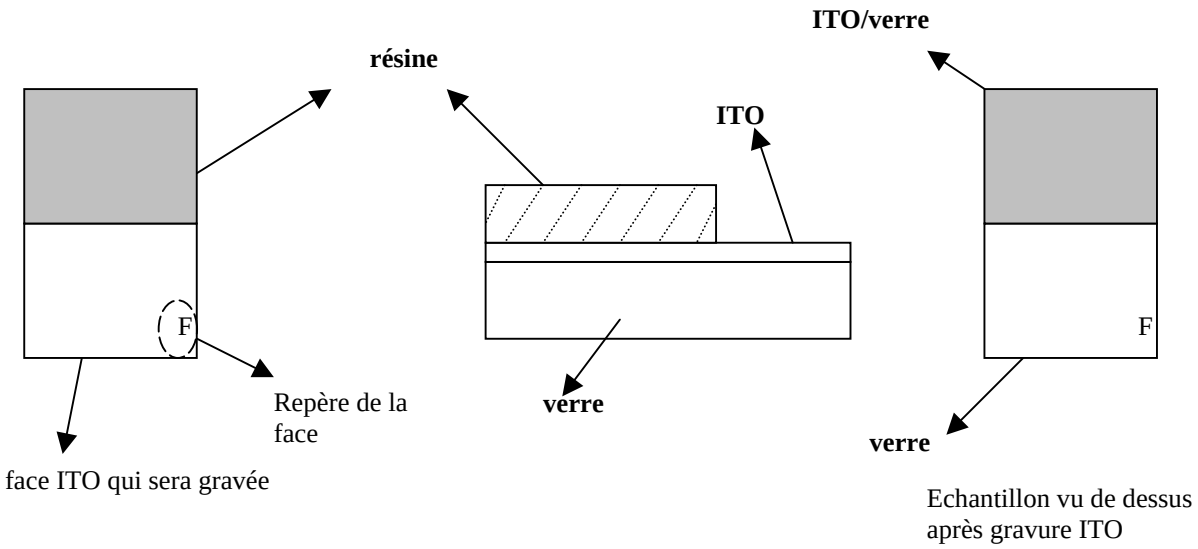


Fig. 3.1. Processus de gravure de l'ITO

Un traitement de surface d'ITO est nécessaire pour obtenir des surfaces reproductibles et optimisées en terme de travail de sortie. La procédure utilisée au LEOM est la suivante :

- La surface de l'ITO est dégraissée et nettoyée de ces impuretés par deux bains successifs dans l'acétone puis l'isopropanol sous ultra-sons pendant 10 mn chacun. Ensuite l'échantillon est rincé avec de l'eau désionisée et séché sous flux d'azote.
- Tout de suite après nettoyage, l'échantillon est placé dans un réacteur de gravure ionique réactive (RIE) et soumis à un plasma oxygène doux. Des études antérieures (thèse L. Berthelot) confirmées par des essais que j'ai réalisés montrent que le traitement plasma oxygène conduit aux meilleurs résultats tant sur le plan qualitatif que sur le plan de la reproductibilité comparativement au traitement chimique ou même UV-ozone.

Le plasma auquel est soumis l'échantillon est doux 50 W pendant 5 mn dans un flux d'oxygène de 20 sccm.

Immédiatement après le traitement plasma, l'échantillon est mis sur la tournette pour dépôt de PEDOT (suivi éventuellement de PVK) et mis dans l'enceinte d'évaporation des matériaux organiques moléculaires.

Pour montrer l'efficacité de plasma oxygène sur la surface d'ITO, nous avons procédé des mesures d'angle de contact avec différentes conditions de traitement. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.1.

Nettoyage : acétone + ultra sons (10mn) + N_2 Isopropanol + ultra sons (10mn) + N_2 EDI + N_2	Plasma O_2 Puissance (W)-Temps (min)	Angle de contact (°)
oui	20W-5min	22±1
oui	300W-5min	11±1
oui	100W-5min	14±1
oui	50W-5min	14±1
oui	50W-15min	11±1
oui	0W	44±1

Tableau 3.1. Mesures de l'angle de contact de l'eau sur la surface d'ITO selon différentes conditions de traitement par plasma oxygène

Ces résultats montrent que l'angle de contact diminuent fortement suite au traitement plasma oxygène (22° contre 44° sans traitement). L'angle diminue en augmentant la puissance et le temps.

Le plasma force la création, à la surface de l'ITO, de liaisons avec des atomes d'oxygènes qui se protonent dès la sortie du réacteur pour former des groupements hydroxyles. Le caractère polaire et donc hydrophile est alors accru par ces groupements. Les solvants polaires mouillent alors beaucoup mieux la surface de l'ITO.

3.2. Dépôt des couches organiques

a. Dépôt de PEDOT et de PVK à la tournette

Le PEDOT est déposé à la tournette à partir d'une suspension aqueuse de Baytron P de qualité électronique. Les conditions de dépôt sont : 4500 Tours/min pendant 30 s, ce qui conduit à une épaisseur d'environ 35 nm. Ensuite l'ensemble est recuit dans différentes conditions afin d'optimiser l'injection des trous dans des diodes de type ITO/PEDOT/PVK/Al. Les conditions de recuit effectuées sont les suivants :

-recuit 1 dans un four sous azote à 160°C pendant 30 minutes

-recuit 2 dans un four sous azote à 100°C pendant 1 heure

-recuit 3 dans un four sous azote à 60°C pendant 2 heures

-recuit 4 sur hot plate sous air à 120°C pendant 5 minutes

-recuit 5 sur hot plate sous air à 120°C pendant 10 minutes

-recuit 6 sur hot plate sous azote à 160°C pendant 5 minutes

-recuit 7 sur hot plate sous azote à 200°C pendant 5 minutes

Les résultats en terme de caractéristiques courant-tension sont donnés en détail au chapitre 4.

Sur la couche de PEDOT, nous avons déposé une couche de poly(N-vinylcarbazole) (PVK) utilisée comme une couche de transport de trous (HTL). Le PVK, comme le PEDOT, est déposé à la tournette à partir d'une solution de PVK de masse molaire 1100000 dans du monochlorobenzène (C_6H_5Cl).

b. Evaporation des matériaux organiques

b.1. Généralités sur l'évaporation[1]

Dans le processus d'évaporation, la vapeur du matériau à déposer est produite par le chauffage de ce matériau à une température telle que sa pression de vapeur soit largement supérieure à la pression de vapeur de l'enceinte à vide où se déroule le procédé. Les évaporations sont presque toujours réalisées à des vides secondaires de l'ordre de 10^{-6} Torr. Les procédés de chauffage des matériaux à évaporer sont multiples : chauffage par résistance (effet joule), par induction, par bombardement électronique, par laser, …

Les deux méthodes d'évaporation les plus utilisées sont :

- l'évaporation thermique à partir d'un creuset ou d'un filament chauffé qui contient l'élément à évaporer. Les atomes ou molécules évaporés sont électriquement neutres ; ils sont éjectés de la surface de la source d'évaporation avec des énergies thermiques de 0.1 à 0.3 eV.

- l'évaporation par canon électron. Cette méthode n'a pas été utilisée dans ce travail. Les matériaux organiques s'évaporent facilement par effet Joule ($T_{sublimation}$ < 300°C pour tous les organiques) mais aussi par ce que l'évaporation par canon électron produit aussi un flux d'électrons injectés sur la couche et y crée des défauts.

Dans la majorité des cas, la pression dans l'enceinte d'évaporation est suffisamment basse pour que la distance substrat-source soit inférieure au libre parcours moyen dans l'enceinte. Les atomes ou molécules ne subiront donc pas de collisions avec les atomes ou molécules du gaz résiduel.

b.2. L'évaporation de petites molécules organiques

Les dépôts des petites molécules par évaporation sous vide sont réalisés dans un bâti dédié à ce type d'application. Sa constitution autorise le dépôt *in situ* de quatre matériaux organiques par effet Joule. Le système est classiquement équipé d'une unité de pompage constituée d'une pompe à palette primaire et d'une pompe turbomoléculaire permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-6} Torr. Le chauffage des sources à effet Joule est assuré par des alimentations continues et très stables afin de contrôler précisément la vitesse de dépôt.

Pour éviter toute pollution, chaque matériau organique dispose d'un creuset qui lui est exclusivement attribué. Une balance à quartz mesure les vitesses et les épaisseurs déposées. Afin d'avoir des dépôts extrêmement stables et reproductibles, l'évaporation des matériaux organiques nécessite une rampe de montée en température très longue.

Nous imposons des vitesses de dépôts comprises entre 0,1 et 0,2nm/s. Tout comme pour les autres matériaux déposés par évaporation, une vitesse trop faible provoque l'inclusion d'impuretés dans le film et au contraire une vitesse trop rapide induit des défauts structuraux[2]. Ces vitesses sont dictées par l'expérience.

Pour évaporer les matériaux dit « dopés », nous réalisons un mélange au préalable. Les dopages indiqués correspondent au pourcentage en masse d'un organique adjoint au matériau hôte, et non véritablement au pourcentage massique de dopant dans la couche déposée. En théorie, il faudrait évaporer simultanément deux matériaux avec des vitesses différentes ; pour des raisons techniques cette démarche nous est impossible. Afin de préserver la reproductibilité du dopage, un mélange neuf est utilisé à chaque opération. Cela permet de s'affranchir des dérives de concentration du dopant dans le matériau hôte suite à des vitesses d'évaporation différentes entre ces deux matériaux.

b.3. Dépôt des cathodes métalliques

Les électrodes métalliques sont déposées également par effet Joule. Le métal est placé dans un creuset en tantale aluminisé. Deux types de métaux pour la cathode ont étét utilisés :

- Cathode Al

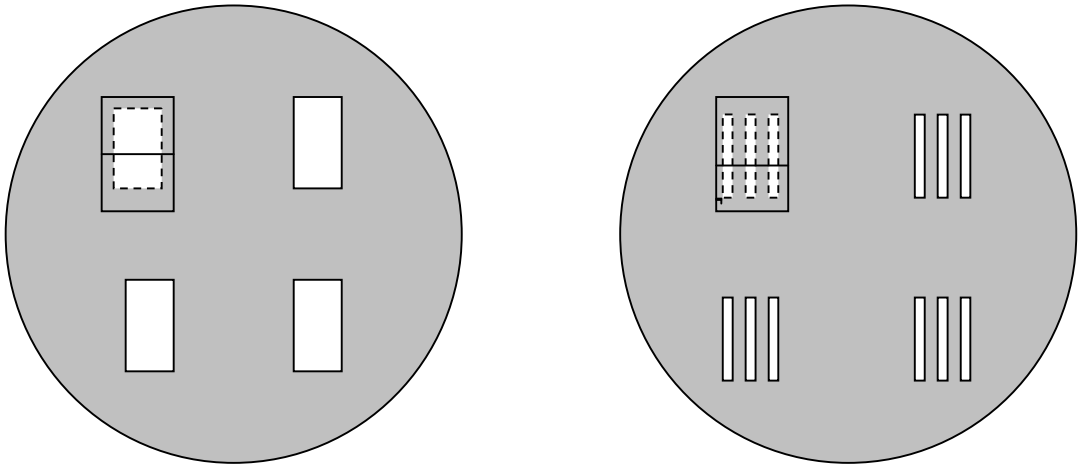
l'Al est évaporé à partir d'un creuset adapté à ce métal qui « mouille » facilememnt les matériaux réfractaires. L'épaisseur déposée est de 200 nm environ.

- Cathode Mg-Ag

Mg et Ag sont successivement évaporés dans un même run à partir de nacelles en tantale aluminisé. Les épaisseurs sont Mg :20 nm et Ag : 200 nm.

Le vide de base assuré par une pompe cryogenique est de l'ordre de 5 10^{-8} mbar à 10^{-7} mbar. Une balance à quartz mesure les vitesse de dépôt et les épaisseurs des films.

La figure 3.2 montre les masques sur lesquels sont posés les échantillons pour déposer les matériaux organiques (Fig. 3.2a) et la cathode métallique (Fig. 3.2b). On peut ainsi réaliser 4 échantillons différents dans un même cycle d'évaporation avec sur chaque échantillon, 3 diodes identiques.



(a) **(b)**

Fig. 3.2. Géométrie des masques selon les différentes étapes de la technologie OLED. Masque pour le dépôt des petites molécules (a) et pour l'évaporation des couches métalliques (b).

3.3.Caractérisation des OLEDs

3.3.1.Caractérisation courant tension luminescence

Les caractérisations électro-optiques sont réalisées dans la centrale de caractérisation du LEOM. Les tensions sont appliquées par une source programmable Keithley 2400 Source

Meter par pas de 0.1 V et d'une durée de 1 s jusqu'à une tension maximale dépendante de la diode. Le courant est mesuré par le Keithley 2400 et les courbes courant-tension sont traitées sous un environnement Test Point. Le même programme enregistre également la luminance mesurée par une photodiode de Si calibrée Hamamatsu couplé à un amplificateur EG&G Park à gain variable. Les fichiers ASCII crées sont ensuite traités par le logiciel Origin.

Ces mesures peuvent être effectuées sur un banc sous pointes ou dans un cryostat sous vide primaire comme le montre la figure 3.3. Toutes les mesures reportées dans ce travail ont été réalisées dans le cryostat, même celles faites uniquement à température ambiante pour des raisons de durée de vie limitée de la diode à l'atmosphère.

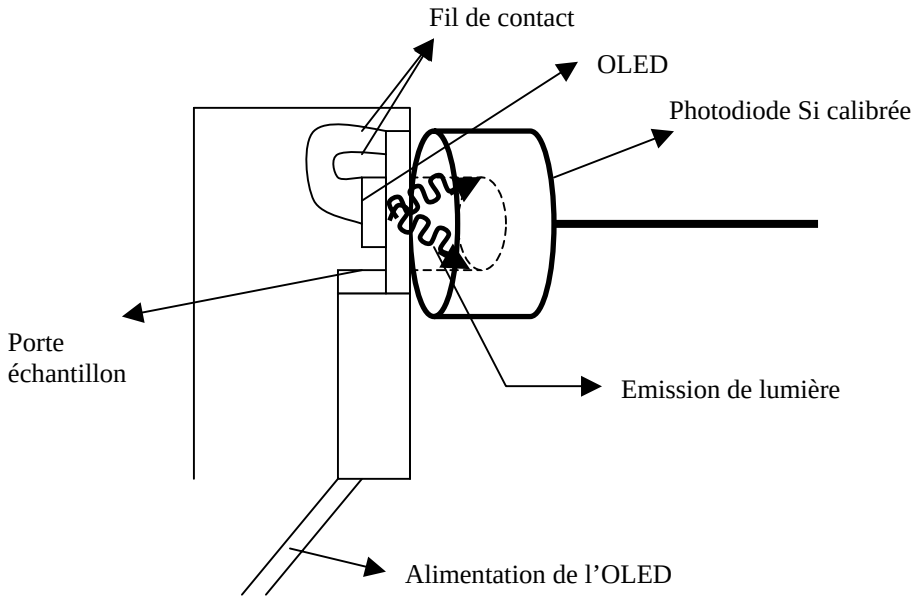


Fig. 3.3. Représentation schématique des mesures d'électroluminescence dans le cryostat. La dimension de l'échantillon est limitée à 1 cm par 1cm.

Les mesures dans le cryostat sont corrigées de l'erreur systématique introduite par la diaphragmentation du flux d'électroluminescence des OLEDs et les réflexions introduites par le hublot.

Les spectres d'électroluminescence sont enregistrés par un spectromètre Jobin-Yvon composé d'une caméra CCD refroidie par un groupe Peltier et d'un réseau de diffraction (200 traits par mm) dans l'intervalle de longueur d'onde de 200 - 810 nm avec une résolution de 0.5 nm.

Le dispositif est muni d'une fibre optique adaptable au hublot du cryostat.

3.3.2 Caractérisation d’impédance :

Les mesures d'impédances sont effectuées à l'aide d'un impédancemètre HP 4184B piloté par un ordinateur. La tension continue appliquée varie entre 8Vet 18V tandis que la tension alternative est de 100mV. La gamme de fréquence étudiée varie entre 100Hz et 1MHz.

Références

[1] L.I. Maissel and R. Glang. Handbook of thin film technology. Mc Graw Edition (1983)

[2] M.H. Choo, J.H. Kim and S. Im App. Phys. Lett. **81**, 4640 (2002)

CHAPITRE IV

Caractéristiques électriques et optiques des diodes ITO/PVK/Al et ITO/PEDOT/PVK/Alq/MgAg

Ce chapitre porte sur des diodes combinant un conducteur de trous en polymère, le PVK poly(N-vinylcarbazole) et le conducteur d'électrons l'Alq. Le PVK a longtemps été utilisé au laboratoire et des résultats importants avaient été reportés dans la thèse de L. Berthelot[1].

Le chapitre décrit les caractéristiques électriques obtenues sur des diodes à conduction par trous seulement de structure ITO/PVK/Al et ITO/PEDOT/PVK/Al. Les caractéristiques électriques ont été analysées en détail tant pour connaître le facteur limitant le transport que pour évaluer le rôle de PEDOT. Des OLEDs ont été réalisées avec la structure ITO/PEDOT/PVK/Alq/MgAg et la conduction dans ces diodes a été déterminée. L'influence de l'épaisseur des couches organiques et de la température de mesure est analysée en détail à fin d'extraire un mode de conduction dominant. Une analyse corrélée des caractéristiques Courant-Tension et des mesures de spectroscopie d'impédance est donnée.

4.1.Diodes à courant des trous : ITO/PVK/Al

4.1.1. Structure de la diode

Dans les premières diodes nous avons étudié les caractéristiques électriques des diodes à base de poly(N-vinylcarbazole) (PVK) seul dont la structure est donnée sur la figure 4.1. Ces diodes ne présentent donc pas d'électroluminescence notable et ce qui est visé, c'est une évaluation précise de la conduction dans ce semiconducteur organique. Nous avons choisi un tel polymère car ces propriétés sont déjà bien connues et pour sa disponibilité commerciale.

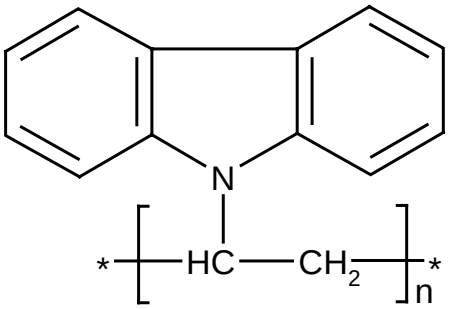


Fig. 4.1. Structure du PVK

Le PVK de masse molaire 1100000 est dissous dans le mono-chlorobenzène (C_6H_5Cl). Les films sont obtenus par dépôt à la tournette. Ils sont homogènes et uniformes. Le PVK est stable (température de transition vitreuse T_g = 200°C), reproductible et a de bonnes propriétés de transport de trous. Sous un champ électrique E=5 10^5 V/cm, la mobilité des trous mesurée par des expériences de temps de vol est μ=1.5 10^{-6} cm^2/Vs.[2]

Le PVK a un rendement de fluorescence médiocre. Le rendement quantique d'électroluminescence étant proportionnel à ce rendement de fluorescence, une structure dont la couche émettrice de lumière serait constituée de PVK seul ne pourrait pas avoir un rendement élevé. Pour surmonter cet inconvénient des incorporations des colorants laser (la coumarine 515, le DCM) dans le PVK, ont été utilisés[3,4,5].

La réalisation de la diode est la suivante:

-substrat ITO Merck (100 nm, 10 Ohm/carré) nettoyé chimiquement et traité par plasma oxygène

-Dépôt de PVK à la tournette (14 à 130 nm) sans recuit.

-Evaporation de la cathode métallique Al

Le diagramme d'énergie de la diode réalisée est représenté sur la figure 4.2.

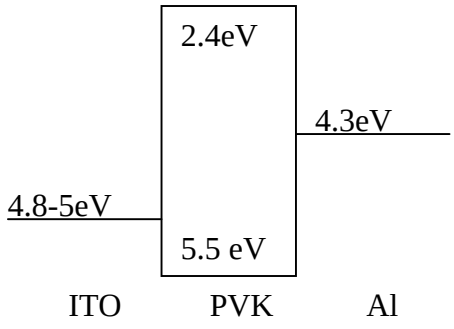


Fig. 4.2. Diagramme d'énergie de la diode ITO/PVK/Al

Ce diagramme d'énergie montre que les trous sont relativement bien injectés à partir de l'anode (ITO) grâce à la faible barrière d'énergie entre l'ITO et le PVK qui est de l'ordre de 0.6eV. Par contre, les électrons ne peuvent être injectés à partir de la cathode métallique (Al) à cause de la barrière élevée à l'interface Al/PVK qui est de l'ordre de 1.9 eV. Par conséquent, la diode ITO/PVK/Al est dominée par l'injection et le transport des trous.

4.1.2. Caractéristiques courant- tension :

Les mesures sont effectuées à l'aide d'une Source Meter Keithley 2400 piloté par un ordinateur dans un environnement Test Point (Keithley). ITO est polarisé positivement et Al est polarisé négativement. On augmente pas à pas la tension appliquée à l'échantillon. On représente sur la figure 4.3 les caractéristiques I(V) pour différentes épaisseurs de la couche de PVK entre 14 et 130 nm.

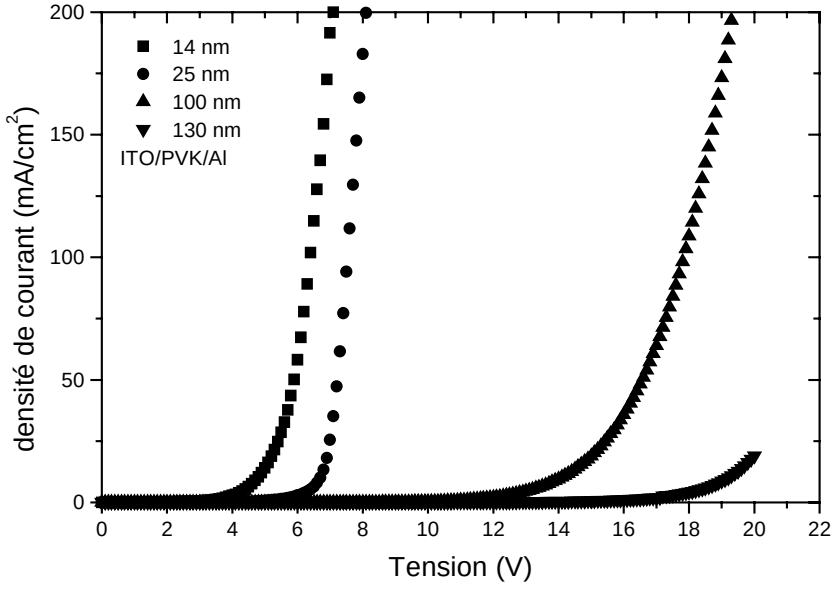


Fig. 4.3. Caractéristiques J-V d'une OLED ITO/PVK/Al pour différentes épaisseurs de PVK.

Cette figure montre que le seuil de la diode augmente avec l'épaisseur de la couche de PVK. Quantitativement on mesure, pour une densité de courant de 20 mA/cm^2, une tension de fonctionnement de 5.3, 7, 15 et 20 V pour les épaisseurs 14, 25, 100 et 130 nm, respectivement.

4.1.3 Analyse des résultats

Nous allons analyser ces caractéristiques sur la base des différents modèles de conduction limités par l'injection (Emission Thermoionique, Effet Fowler Nordheim) ou limités par le bulk (limité par la charge d'espace SCLC, limité par les pièges TFL).

4.1.3.1. Application de modèle d'émission thermoïonique

L'un des mécanismes possibles de conduction dans les OLEDs est l'émission thermoïonique au dessus d'une barrière de potentiel à l'hétérojonction organique ou d'une barrière de Schottky à l'interface organique – électrode. En se basant sur le modèle thermoionique donné dans le chapitre 2, nous représentons sur la figure 4.4 les caractéristiques J(V) en mode semi logarithmique.

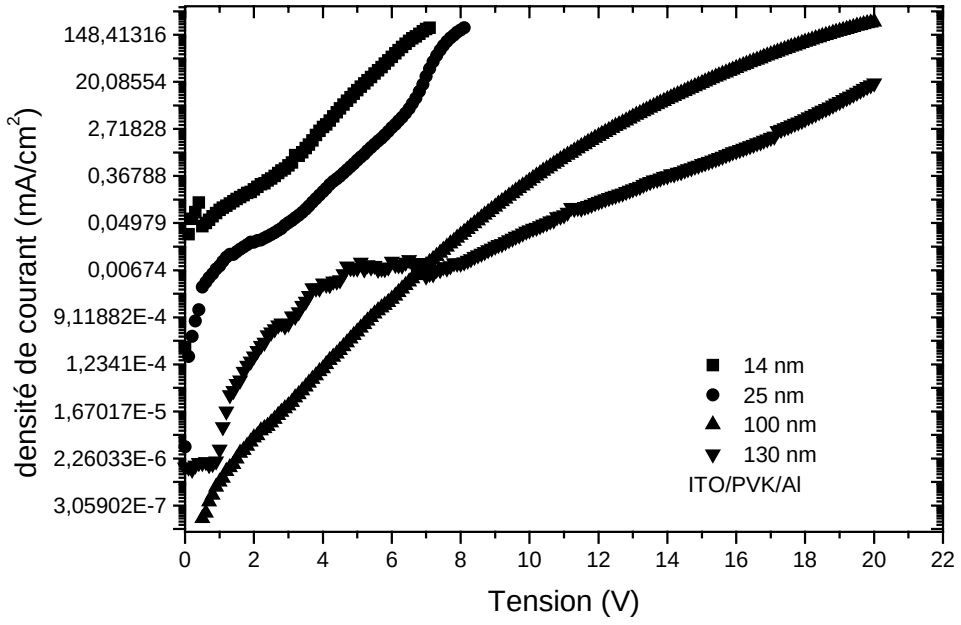


Fig. 4.4. caractéristiques J-V suivant le modèle de l'émission thermoïonique pour différentes épaisseurs de PVK.

A partir de cette représentation, nous déterminons les facteurs d'idéalité n approximatifs à partir de la pente de la partie linéaire des courbes. Les résultats sont donnés dans le tableau 4.1 pour différentes épaisseurs de PVK.

épaisseur de PVK (Å)	140	250	100	1300
facteur d'idéalité n	28	16	25	23

Tableau. 4.1. Facteurs d'idéalité pour différentes épaisseurs de PVK

Les valeurs du facteur d'idéalité trouvées sont très élevées par rapport à celles prévues pour l'émission thermoïonique où n doit être compris entre 1 et 2. Par conséquent, l'émission thermoïonique ne peut pas s'appliquer comme modèle.

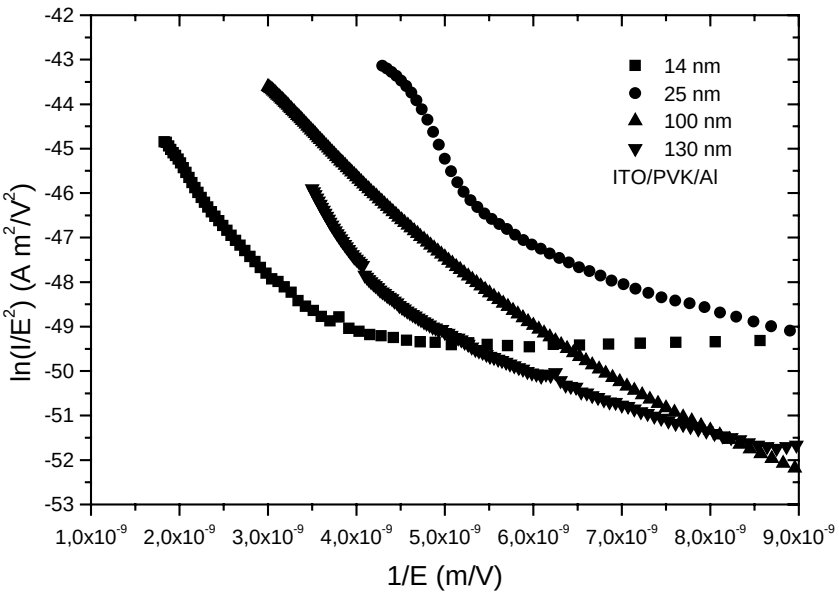


Fig. 4.5. Emission tunnel pour différentes épaisseurs de PVK

4.1.3.2. Application du modèle d'injection par effet tunnel :

Le modèle Fowler Nordheim décrit l'injection tunnel des porteurs de charges à partir d'un métal dans un semi-conducteur.

En représentant les caractéristiques $\ln(I/(E)^2) = f(1/E)$ on peut déterminer la barrière ϕ_b expérimentale, entre l'ITO et le PVK, pour chaque épaisseur de la couche organique. Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure 4.5.

Les valeurs des barrières déterminées sont données dans le tableau 4.2.

épaisseur de PVK (Å)	140	250	1000	1300
Barrière expérimentale (eV)	0.5	0.5	0.4	0.5

Tableau. 4.2. Barrières expérimentales pour différentes épaisseurs de PVK

Les valeurs des barrières expérimentales sont proches de la barrière théorique (0.6 eV) entre l'ITO et le PVK.

Sur la figure 4.6, on représente ln (I/E^2) en fonction de l'inverse du champ électrique 1/E=d/V pour une épaisseur de PVK de 100 nm, à température ambiante. La droite linéaire représente une courbe théorique pour des champs électriques élevés et pour une barrière de 0.4 eV, une barrière déterminée expérimentalement pour une épaisseur de PVK de 100nm.

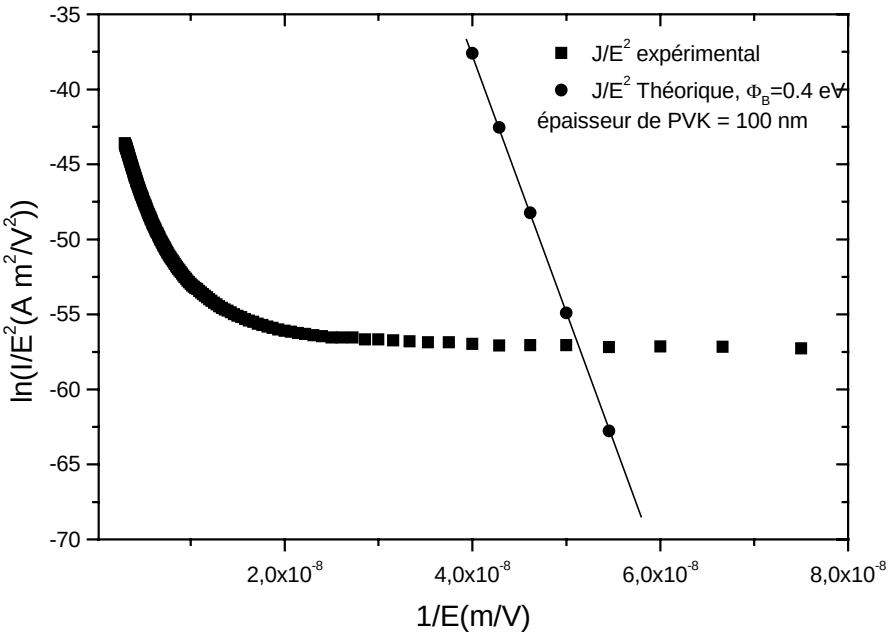


Fig. 4.6. Comparaison de l'effet tunnel théorique et expérimental pour e(PVK)=100 nm.

On observe que la courbe théorique est très différente de la courbe expérimentale. Le courant mesuré expérimentalement est plusieurs ordres de grandeur plus faible que celui prévu par le modèle de Fowler Nordheim. La différence entre la valeur du courant tunnel théorique et celle mesurée indique que la conduction à haute tension n'est pas limitée par l'effet tunnel.

Les deux analyses précédentes mettrent en évidence que le franchissement de la barrière ne constitue pas le facteur limitant à la conduction. Nous allons maintenant analyser nos résultats sur la base de modèle de courant limité par la charge d'espace avec pièges.

4.1.3.3 Courant limité par la charge d'espace avec pièges (trap filled limit, TFL)

Sur la figure 4..7 on représente les courbes J(V) en mode logarithmique pour différents épaisseurs du PVK.

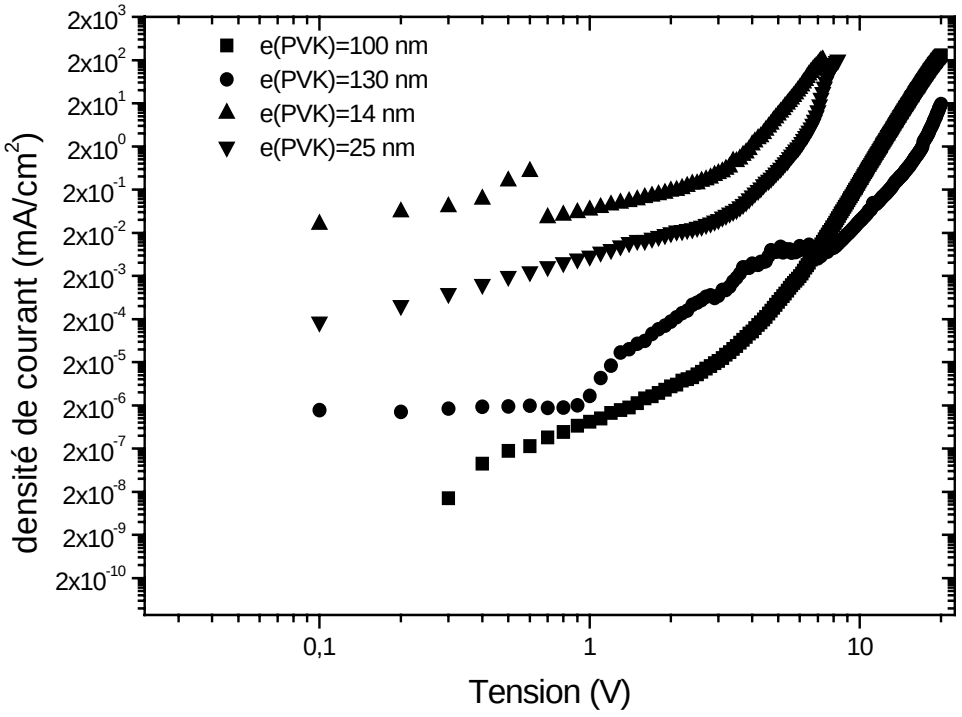


Fig. 4.7. Caractéristiques LogJ-LogV pour différentes épaisseurs du PVK.

Les résultats montrent une région à basses tensions dans laquelle l'intensité du courant augmente faiblement. Les courbes, ayant des pentes proches de 1, sont relativement bruitées dans cette région pour les différents épaisseurs. En effet, cette région correspond à la conduction ohmique où la densité des porteurs à l'équilibre thermodynamique est supérieure à la densité de charges injectées. Au delà de cette région le courant augmente fortement avec la tension et les caractéristiques I(V) sont décrites par l'équation $I \propto V^{m+1}$, où m est de l'ordre de 8 ±1. On donne dans le tableau 4.3 les valeurs des paramètres m trouvées pour les différentes épaisseurs.

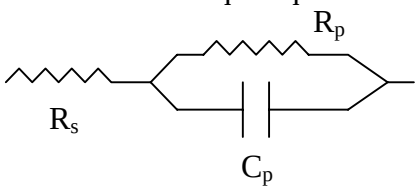
Epaisseur de PVK (nm)	14	25	100	130
Paramètre m	7.2	7.8	8.5	8.6

Tableau. 4.3. Paramètres m pour différentes épaisseurs de PVK

Ces valeurs de paramètre m sont caractéristiques d'un courant limité par la charge d'espace avec une distribution exponentielle des pièges localisés au-dessus de la bande HOMO[6].
Nos résultats seront développés en détail dans le paragraphe 4.2 portant sur les diodes ITO/PEDOT/PVK/Al analysées en fonction de la température et pour lesquelles l'injection des trous est facilitée par la couche de PEDOT.
Dans le paragraphe suivant nous montrons comment la spectroscopie d'impédance corrobore les résultats des caractéristiques J(V).

4.1.3.4.Spectroscopie d'impédance :

Les diagrammes de Cole-Cole (Im(Z) en fonction de Re(Z)) pour différentes tensions, à température ambiante pour une épaisseur de PVK de 100 nm sont donnés sur la figure 4.8.
La valeur de Re(Z) minimale (à hautes fréquences) indique l'existence d'une résistance série R_s indépendante de la tension, et elle est autour de 250Ω. La valeur de Re(Z) maximale (à basses fréquences) représente la somme de la résistance série et de la résistance parallèle R_p à la capacité C_p et elle diminue lorsque la tension augmente. Par conséquent, le circuit électrique équivalent de la structure peut être formé de la résistance R_p en parallèle avec une capacité C_p, le tout en série avec la résistance R_s. R_s est probablement due au contact ohmique à l'interface ITO/PVK. Le circuit électrique équivalent est donné sur cette figure :



La capacité C_p est déterminée à partir du maximum des demi cercles et elle est donnée par cette équation:

$$C_p = 1/(2\pi f_0 R_p)$$

où f_0 est la fréquence au maximum du demi cercle.

Les résultats sont très similaires à ceux trouvés dans le système ITO/MEH-PPV/Al[7].

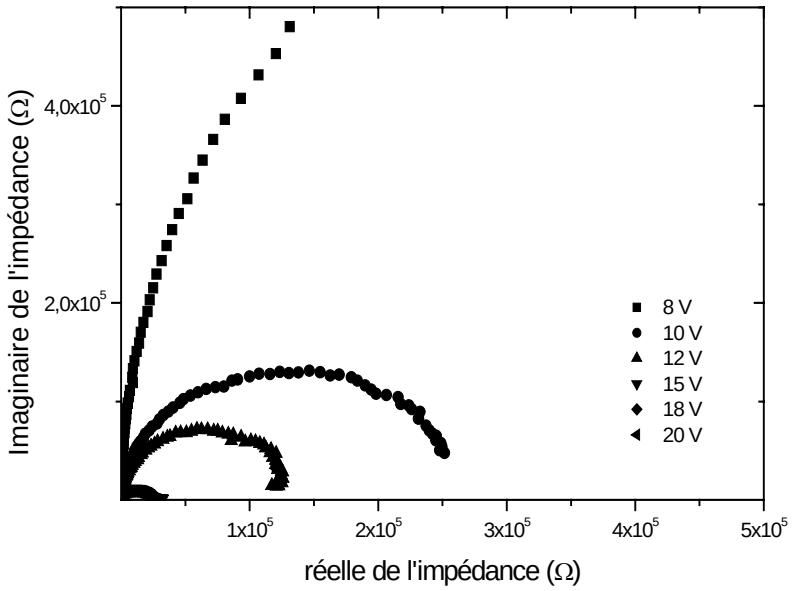


Fig. 4.8. Variation de la partie imaginaire de l'impédance avec la partie réelle. Epaisseur de PVK = 100 nm.

Sur les figures 4.9 et 4.10 nous représentons la variation du R_p et C_p en fonction de la tension, ainsi que la variation de log R_p en fonction de logV.

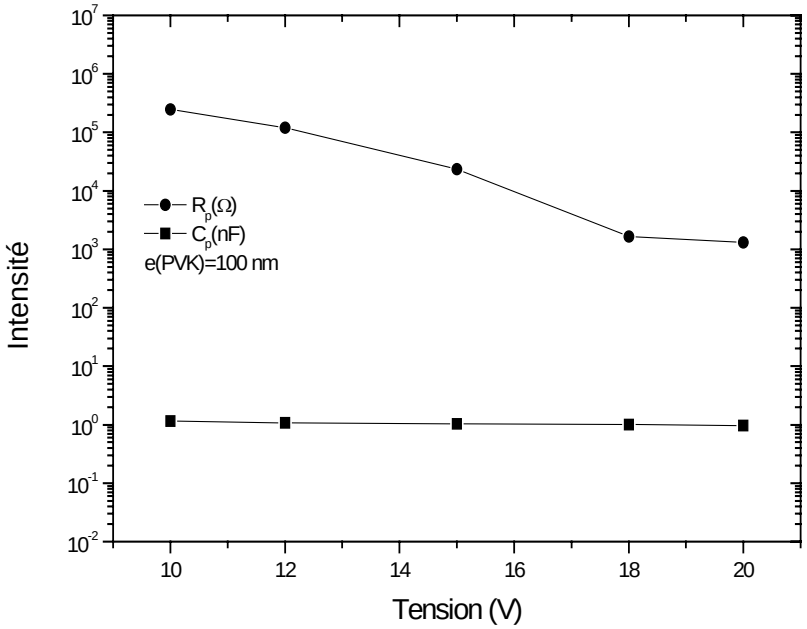


Fig. 4.9. Variation de R_p et C_p en fonction de la tension

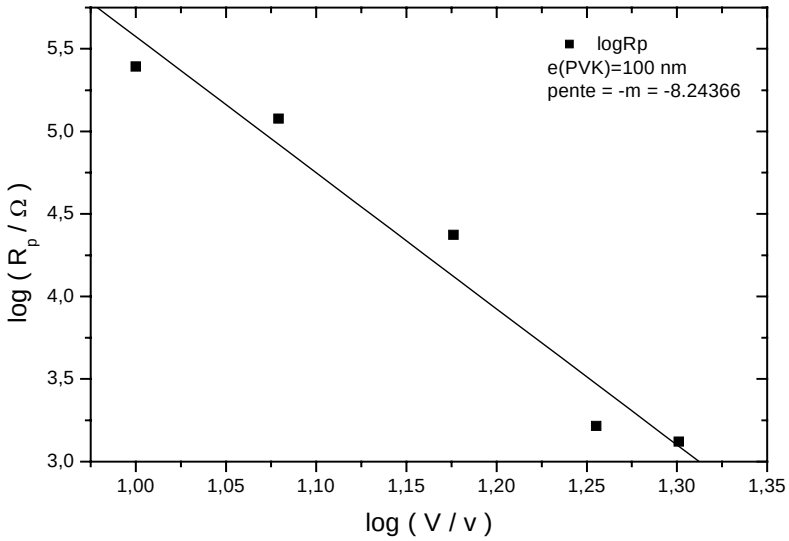


Fig. 4.10. variation de R_p en fonction de la tension

Les résultats montrent que la résistance R_p diminue lorsque la tension augmente alors que la capacité C_p est presque indépendante de la tension. D'après la théorie du courant limité par la charge d'espace avec une distribution exponentielle des pièges, la variation du courant avec la tension, pour un transport dominé par un seul porteur de charge, les trous dans notre cas, est donnée par[5] :

$$J = KV^{m+1}/d^{2m+1}$$

Par conséquent, la dépendance de R_p avec la tension est donnée par :

$$R_p \propto V/J \propto V^{-m}$$

La valeur de m obtenue à partir de la courbe log (R_p) en fonction de log V est de 8.2, ce qui est cohérent avec la valeur obtenue à partir des caractéristiques I(V) où m=8.6.

La dépendance linéaire de log R_p avec log V indique que la conduction des trous dans le PVK suit le courant limité par la charge d'espace avec une distribution exponentielle des pièges. Les porteurs peuvent être piégés par des impuretés chimiques ou des défauts structuraux. En plus, l'invariance de C_p avec la tension appliquée corrobore le comportement prévu pour les conditions du courant limité par la charge d'espace[5].

4.2.Diodes ITO/PEDOT/PVK/Al

4.2.1. Structure de la diode

Pour améliorer l'injection des trous et obtenir ainsi une tension de seuil plus faible, nous avons déposé du poly(éthylène dioxythiophène) (PEDOT) entre l'ITO et PVK. Le PEDOT est sous forme d'une suspension aqueuse déposée à la tournette. Le PEDOT est un polymère conjugué stable qui possède une conductivité électrique élevée (> 10 S/cm) à température ambiante[8]. Ce polymère, dans son état neutre, est bleu opaque et relativement bleu ciel transparent dans son état dopé. Cette couche a le double effet de lisser la surface de l'ITO et de réduire la barrière des trous pour faciliter leur injection. Le PEDOT est le matériau le plus utilisé comme couche d'injection des trous (HIL). La structure de PEDOT et le diagramme d'énergie de la diode correspondante sont donnés sur la figure 4.11.

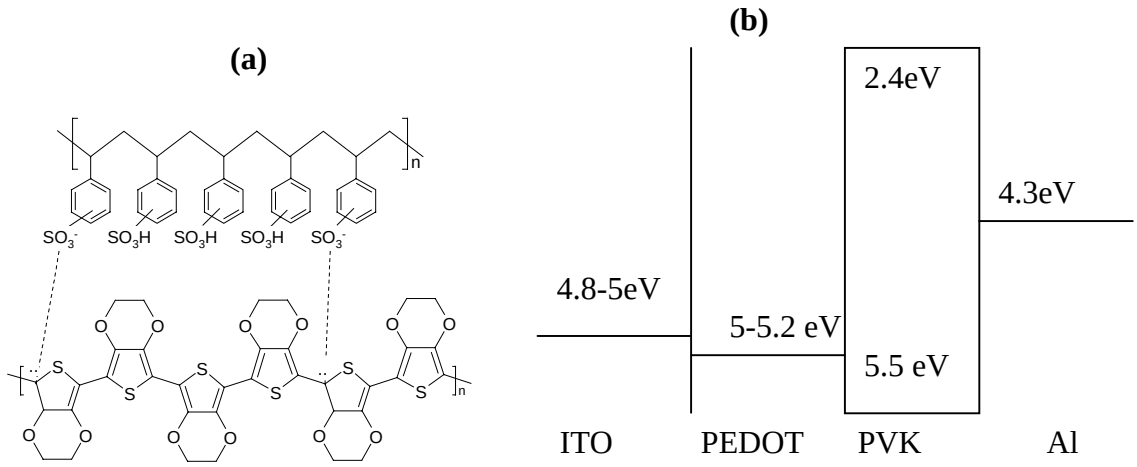


Fig. 4.11. Structure de PEDOT(a) et diagramme d'énergie d'une OLED ITO/PEDOT/PVK/Al (b)

4.2.2. Caractéristiques Courant-Tension

La figure 4.12 montre l'effet de la couche de PEDOT sur les caractéristiques courant -tension dans une diode ITO/PEDOT/PVK/Al. Cette figure montre que la tension de fonctionnement diminue quand le PEDOT est utilisé grâce à la décroissance de la barrière d'injection des trous à l'interface ITO/PVK.

Afin d'optimiser la couche de PEDOT et l'interface avec ITO, nous avons évalué divers traitement thermiques de la couche de PEDOT déposée à la tournette. Pour cela nous avons procédé plusieurs conditions de recuit de PEDOT :

-recuit 1 dans un four sous azote à 160°C pendant 30 minutes

-recuit 2 dans un four sous azote à 100°C pendant 1 heure

-recuit 3 dans un four sous azote à 60°C pendant 2 heures

-recuit 4 sur hot plate sous air à 120°C pendant 5 minutes

-recuit 5 sur hot plate sous air à 120°C pendant 10 minutes

-recuit 6 sur hot plate sous azote à 160°C pendant 5 minutes

-recuit 7 sur hot plate sous azote à 200°C pendant 5 minutes

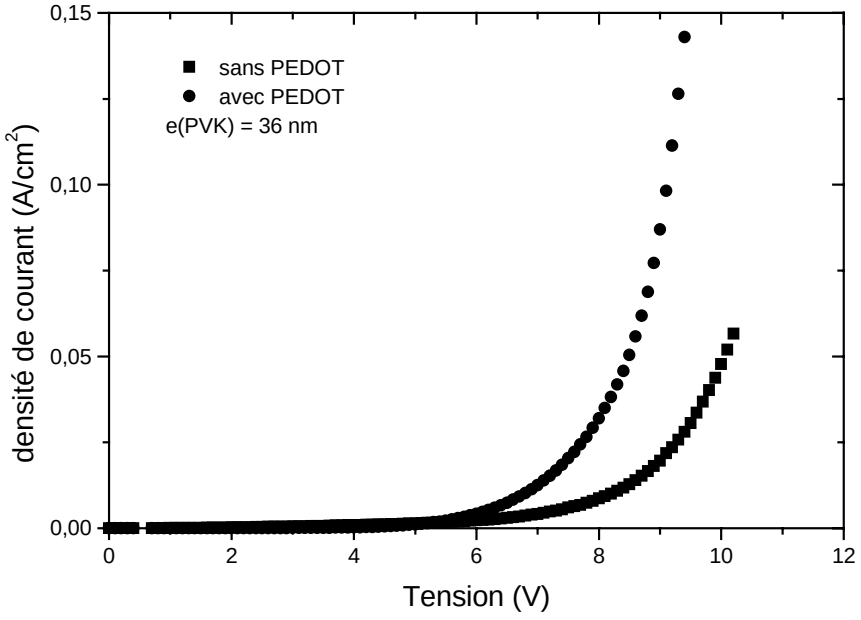


Fig. 4.12. Influence de PEDOT dans une diode à base de PVK

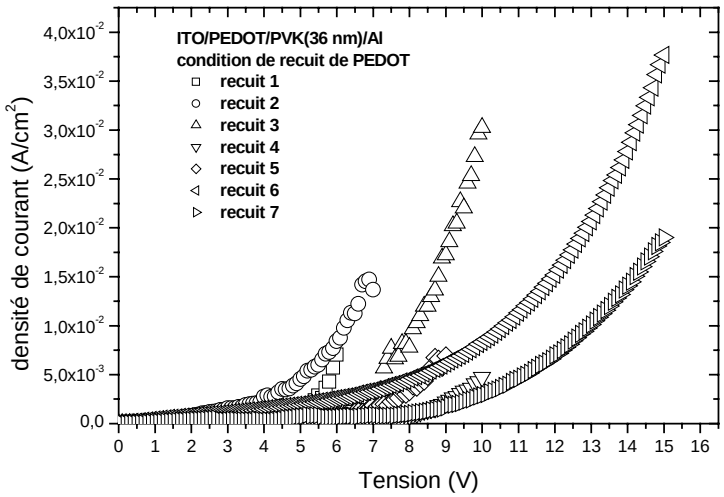


Fig. 4.13. Influence de recuit de PEDOT sur les caractéristiques courant- tension

Les meilleurs résultats sont obtenus avec les recuits dans un four sous flux d'azote à 160° et 100° pendant 30 minutes et 1 heure, respectivement. Ceci montre que le produit entre la température et le temps de recuit doit être élevé pour mieux évacuer les solvants de la couche de PEDOT. Ces résultats confirment le travail de A.J. Bronczyk *et al*[9] sur la structure PEDOT/TPD/Alq_3 où un recuit de PEDOT sur une hot plate à 100°C pendant 1 heure est effectué. Dans la suite de travail le PEDOT sera toujours recuit à 100°C pendant 1 heure dans un four sous azote. Les caractéristiques des diodes ITO/PEDOT/PVK/Al ont été mesurées à 10^{-3} mbar dans un cryostat en fonction de la température. La gamme de température était 113-323 K. La figure 4.14 donne les caractéristiques J(V) de la diode ITO/PEDOT/PVK/Al pour une épaisseur de PVK de 36 nm et pour différentes températures de mesure

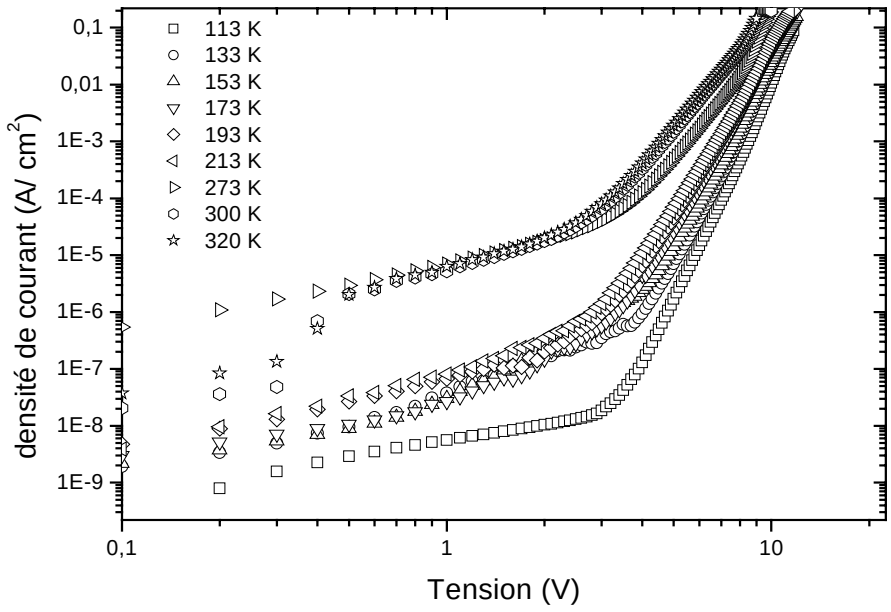


Fig. 4.14. Caractéristiques courant- tension de la diode ITO/PEDOT/PVK/Al en représentation logarithmique pour une épaisseur de PVK = 36 nm.

Ces caractéristiques montrent que, pour les tensions inférieures à 3 V, la densité de courant varie faiblement avec la tension ce qui correspond au régime ohmique. Au delà de 3 V, la densité de courant augmente fortement et devient proportionnelle à V^m (m>1) sur une gamme de 3 à 7 décades. On remarque que la pente à haute tension diminue lorsque la température augmente. A partir du modèle de conduction limité par pièges décrit dans le chapitre 2, nous déterminons les valeurs des paramètres m ainsi que les valeurs de l'énergie caractéristique des pièges E_t=mkT. Les résultats sont donnés dans le tableau 4.4.

Température (K)	paramètre m	énergie caractéristique E_t(eV) = mkT
113	11.7	0.11
133	10.4	0.12
153	9.7	0.127
173	9	0.134
193	8.5	0.14
213	7.9	0.145
273	6.3	0.148
303	5.8	0.151
323	5.6	0.155

Tableau. 4.4. Paramètre m pour différentes températures

En représentant $\ln(K/d^{2m+1})$ en fonction de m (figure 4.15), nous pouvons déterminer la densité des pièges N_t sachant que $\ln (K/d^{(2m+1)}) = m[\ln(\varepsilon/qd^2)-\ln(N_t)+\ln 2] + [\ln(N_{HOMO})+\ln(\mu q/d)+\ln 2]$.

En écrivant S la pente de $d[\ln(K/d^{2m+1})]/dm$, la densité des pièges s'écrit alors :

$$N_t = 2.6\ 10^{17} \exp(-S)$$

On trouve une valeur de S = -2.7 donc $N_t = 4\ 10^{18}\ cm^{-3}$.

A partir de l'ordonnée à l'origine de la courbe précédente, le produit μN_{HOMO} prend une valeur autour de $2\ 10^{12}\ cm^{-1}\ V^{-1}s^{-1}$.

A partir de la valeur expérimentale de la tension de transition entre le régime ohmique et la conduction avec pièges $V_{\Omega\rightarrow T}$, on peut remonter à la densité d'état N_{HOMO}.

Par exemple, pour T =113K nous avons m=11.7 , et en supposant que la densité des porteurs à l'équilibre thermodynamique $n_0 = 10^{11} cm^{-3}$, on trouve alors $N_{HOMO} = 10^{19} cm^{-3}$.
Ceci donne une mobilité de trous μ_h de l'ordre de $2\ 10^{-7}\ cm^2/Vs$.

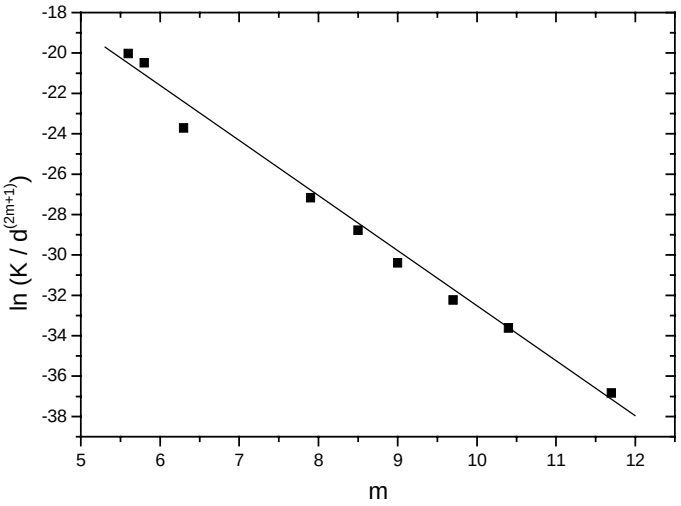


Fig. 4.15. Variation de $ln(K/d^{2m+1})$ en fonction du paramètre m pour une épaisseur de PVK de 36 nm.

A partir des paramètres m mesurés nous pouvons calculer l'énergie caractéristique de la distribution exponentielle des pièges. Sur la figure 4.16, on représente la variation de l'énergie caractéristique des pièges E_t en fonction de température T. A haute température, E_t tend vers une valeur autour de 0.15eV. A basses températures, E_t décroît jusqu'à atteindre une valeur de 0.11 à 113K. L'énergie caractéristique E_t est directement reliée à la profondeur de la distribution exponentielle des pièges. La faible valeur indique une forte distribution proche de niveau HOMO.

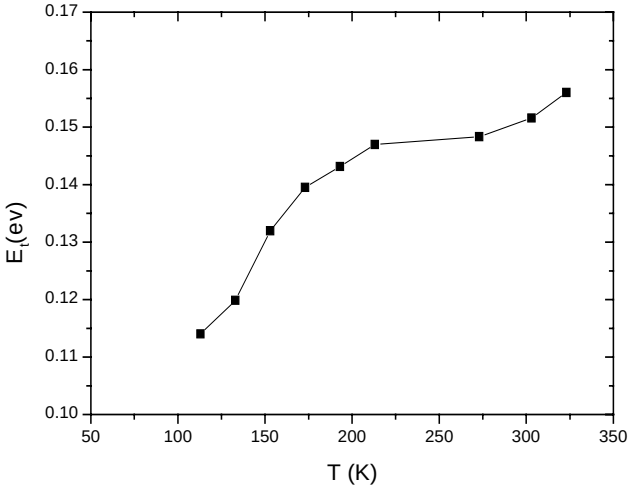


Fig. 4.16. Variation de l'énergie caractéristique des pièges avec la température pour une épaisseur de PVK de 36 nm .

Ces résultats montrent que la conduction dans les diodes ITO/PEDOT/PVK/Al est dominée par un courant limité par la charge d'espace avec une distribution exponentielle des pièges ce qui confirme les résultats obtenus dans les diodes ITO/PVK/Al.

Ce mode de conduction est observé dans plusieurs diodes dominées par le transport de trous ou d'électrons. Les caractéristiques I(V) des diodes ITO/PPV/Al dominées par le transport des trous donnent une distribution exponentielle de pièges qui domine la conduction avec une énergie caractéristique E_t de 0.15 eV à température ambiante et une densité totale de piège N_t de $5\ 10^{17}\ cm^{-3}$.

Des mesures de courant stimulé thermiquement (TSC) sur des OLEDs ITO/PPV/Al montrent la présence des niveaux discrets de pièges de l'ordre de 0.1, 0.2, 0.8, et 0.9 eV[10]. Des mesures TSC et des mesures d'absorption sur une diode Ag/PPV/Ag montrent la présence de deux niveaux de pièges des trous ayant des énergies de 0.1 et 0.4 eV[11]. En effet, des niveaux discrets de pièges isoélectroniques dus aux impuretés chimiques et des défauts structuraux existent dans ce type de diode. Les OLEDs Ca/dialkoxy –PPV/Ca dominées par les électrons montrent une distribution exponentielle des pièges d'énergie caractéristique E_t=0.15 eV et une densité $N_t=1\ 10^{18}\ cm^{-3}$.[12]

Les pièges sont situés dans les queues de la distribution où les porteurs les plus proches sont distants de plusieurs kT. Ces sites seront remplis grâce à la grande densité de porteurs injectés dans le matériau organique. Cependant, les porteurs libres sont situés au centre de la distribution et sont proches en énergie (figure 4.17).

Une représentation énergétique des niveaux de pièges est donnée sur la figure 4.18 (voir ref 6). Les niveaux LUMO et HOMO forment deux distributions de Gauss des deux côtés de gap. Les états d'énergie profonds de ces deux distribution de Gauss agissent comme une distribution continue et pseudo exponentielle de pièges dans le gap. Les milieux de ces distributions agissent comme des états de transport entre lesquels les porteurs se déplacent par saut. Les pièges dûs aux impuretés chimiques et au désordre structurale sont aussi donnés sur la figure 4.18.

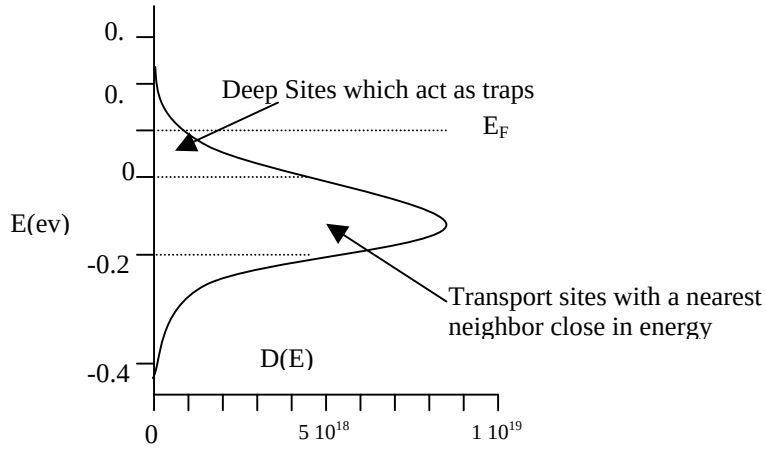


Fig. 4.17. Modèle proposé pour expliquer la distribution de pièges. La conduction a lieu par a saut des porteurs entre les sites au centre de la distribution. Les sites profonds dans la queue de la distribution Gaussienne agissent comme une distribution exponentielle de pièges.

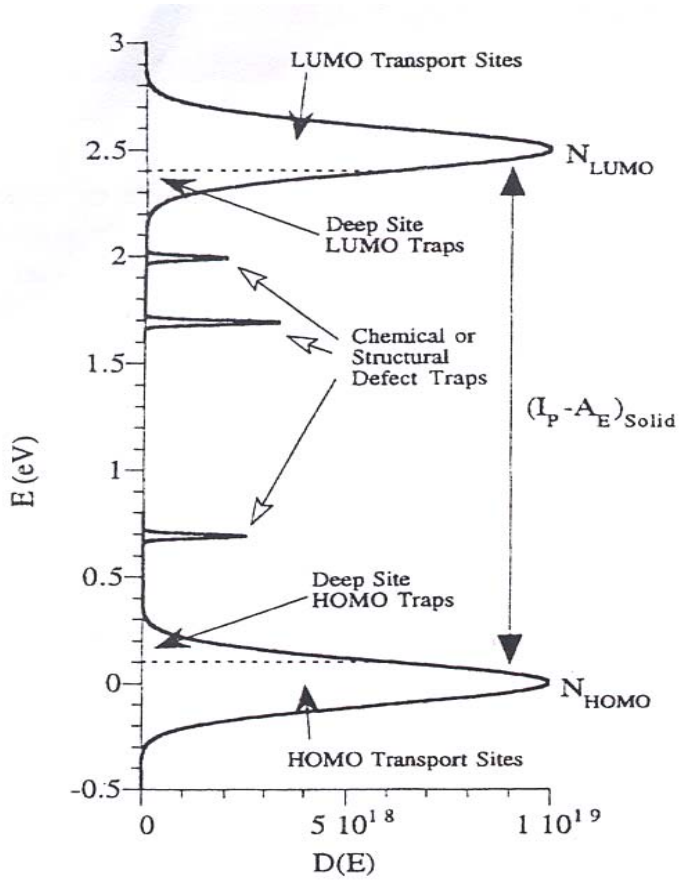


Fig. 4.18. Représentation complète du modèle de la distribution exponentielle de pièges pour les matériaux désordonnés. Des états profonds sont de part et d'autre du gap d'énergie.

4.2. Diodes ITO/PEDOT/PVK/Alq_3/MgAg

Le travail porte sur l'étude du transport de charge dans les OLEDs ITO/PEDOT/PVK/Alq/MgAg en fonction de l'épaisseur de la couche d'Alq et de la température ainsi que sur les caractéristiques de luminescence.

2.1. Structure de la diode

Les diodes élaborées consistent en un substrat de verre recouvert d'une anode d'ITO, sur laquelle une couche de PEDOT pour l'injection de trous (HIL) d'épaisseur 35 nm et une couche de PVK pour leur transport (HTL) d'épaisseur 40 nm sont déposées successivement par la tournette, comme décrit précédemment. Une couche d'Alq_3, déposée par évaporation thermique, est utilisée comme couche de transport d'électrons et couche active. L'épaisseur de la couche d'Alq varie entre 30 et 100 nm. Enfin une couche de Mg (200nm) et par dessus Ag (200nm) est utilisé comme cathode métallique. Cette couche de MgAg vient remplacer l'Al utilisé précédemment afin d'améliorer l'injection des électrons dans Alq.

Sur la figure 4.19 on représente la structure de diode ainsi que le diagramme d'énergie correspondant.

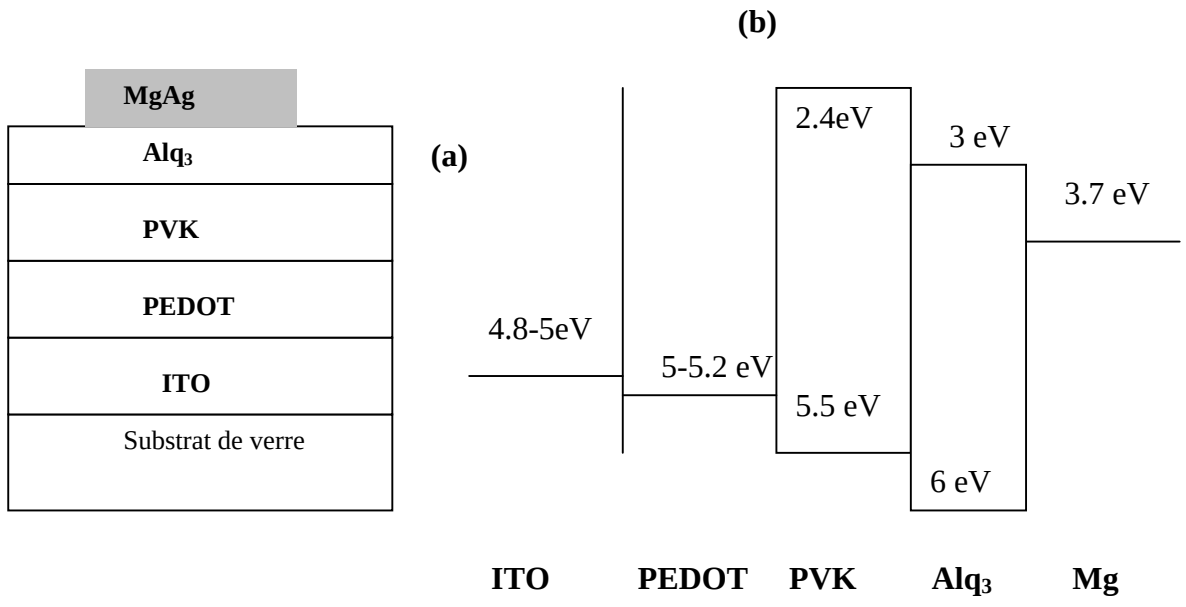


Fig. 4.19. Structure de la diode ITO/PEDOT/PVK/Alq/Mg Ag (a) et son diagramme d'énergie (b)

4.2.2. Caractérisation courant- tension

Sur la figure 4.20 est représentée l'influence de la couche de PVK sur les caractéristiques Courant- Tension (I-V) (a) et Luminance- Tension (L-V) (b) pour 100 nm d'Alq.

Cette figure montre que la diode sans PVK assure le passage d'une densité de courant plus élevée et une luminance plus faible que celle ayant le PVK. Nous expliquons ceci par le fait que, vu le diagramme d'énergie de la diode et les caractéristiques électriques de PVK étudiées précédemment (densité de pièges des trous de l'ordre de $410^{18}cm^{-3}$ et une mobilité des trous de l'ordre de $2\ 10^{-7}cm^2/Vs$) nous pouvons conclure que les électrons sont bloqués à l'interface PVK/Alq_3 à cause d'une barrière de 0.9 eV ce qui favorise leur recombinaison avec les trous dans la couche active d'Alq_3. Egalement, la mobilité des trous dans la couche de PVK est inférieure à celle des électrons dans l'Alq_3[13,14] ce qui améliore la balance d'injection des porteurs dans la couche active. En effet, sous un champ électrique donné, les diodes avec PVK donnent une densité de courant plus faible et un rendement de luminance plus élevé que celles sans PVK.

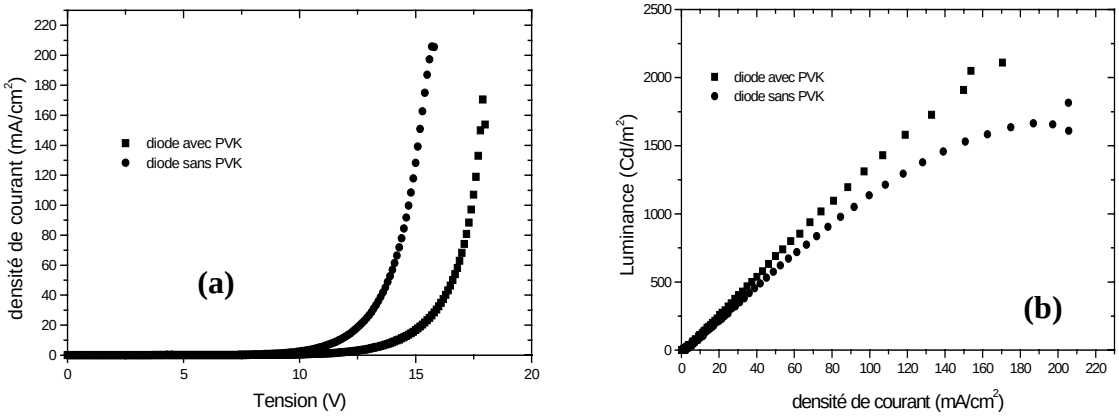


Fig. 4.20. Influence de la couche de PVK sur les caractéristiques courant -tension (a) et luminance -tension (b) de la structure ITO/PEDOT/PVK/Alq (100 nm)/MgAg.

Sur la figure 4.21 on représente les caractéristiques I-V en fonction de la température pour une diode ITO/PEDOT/PVK/Alq_3(100nm)/Mg :Ag. Ces courbes présentent un comportement typique des OLEDs caractérisé par une forte augmentation de courant à partir d'une tension seuil dépendante de la température, indiquant une injection efficace de porteurs de charge et leur transport sous l'effet de la tension. En diminuant la température, la tension seuil de la diode augmente.

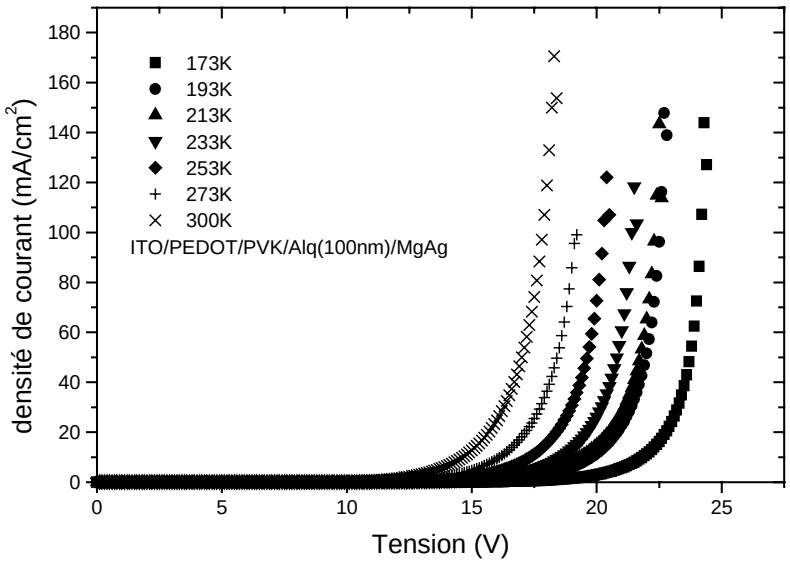


Fig. 4.21. Caractéristiques J(V) de la structure ITO/PEDOT/PVK/Alq(100nm)/MgAg pour différentes températures.

Compte tenu de la barrière élevée à la cathode (0.7 eV), on peut imaginer que la conduction sera limitée par un mécanisme de type Fowler Nordheim entre Mg et Alq.

Les résultats sont analysés, dans un premier temps, en terme de ce modèle. Sur la figure 4.22 on représente $\ln(J_{FN}/E^2)$ en fonction de E^{-1}, où E est le champ électrique appliqué. Sous des champs électriques élevés, nous pouvons déterminer la valeur de la barrière d'injection des porteurs majoritaires (les électrons dans notre cas). Les barrières d'énergie obtenues varient en fonction de la température et varient entre 0.52 eV pour T=173K à 0.31eV pour T=298K. La constante C (équation 10 chapitre 2) varie entre 1.6710^{-11} à T=173K jusqu'au 1.110^{-12} à T=298K qui sont différentes de la valeur théorique qui est égale à $3.38\ 10^{-6}$. Ces résultats présentent une forte dépendance de courant avec la température, ce qui n'apparaît pas dans le modèle de Fowler Nordheim. La figure 4.23 donne une représentation de FN pour trois épaisseurs d'Alq_3. On observe que les trois courbes ne se superposent pas comme prévu dans le modèle de Fowler-Nordheim. Ceci montre que le modèle de FN dans les diodes ITO/PEDOT/PVK/Alq/MgAg est non valide.

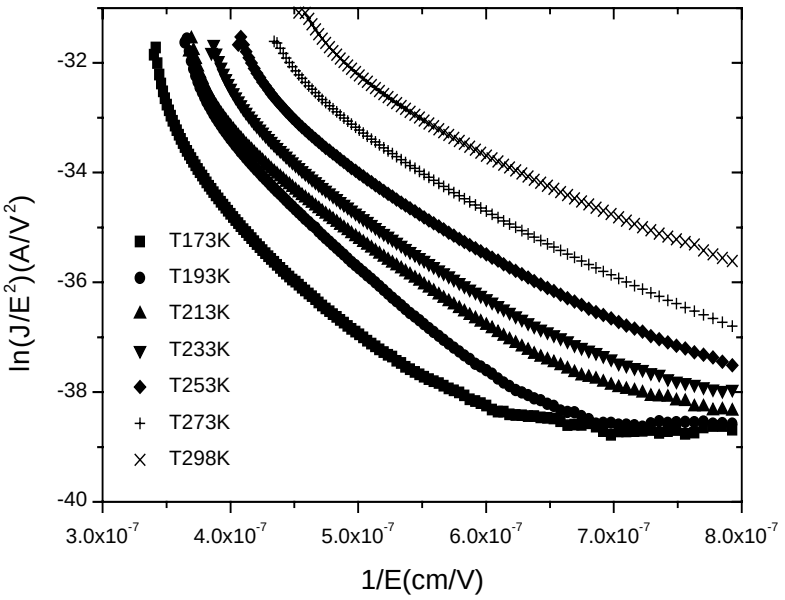


Fig. 4.22. Variation de ln(J/E^2) en fonction de l'inverse de E pour une épaisseur d'Alq de 100 nm.

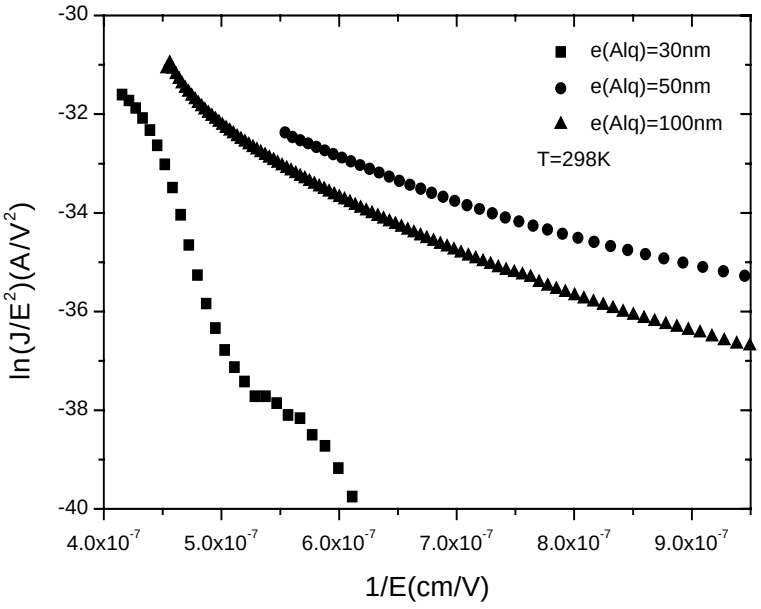


Fig. 4.23. Effet de l'épaisseur d'Alq sur la variation de ln(J/E^2) en fonction de 1/E.

Tous ces résultats montrent une incohérence entre les mesures électriques des diodes ITO/PEDOT/PVK/Alq et la théorie de FN. Par conséquent la conduction dans les diodes ITO/PEDOT/PVK/Alq/MgAg n'est pas limitée par l'effet tunnel. Ce résultat est en accord avec les résultats de Barth *et al* [15] ainsi qu'une récente simulation de Monte Carlo[16].

L'analyse des résultats expérimentaux suivant le modèle de l'émission thermoïonique prévoit que la représentation de $\ln J_{RS}$ en fonction de $E^{1/2}$ doit être une droite ce qui représente une

autre méthode pour la validation de ce modèle. On donne sur la figure 4.24 la représentation $\ln J_{RS}$ en fonction de $E^{1/2}$ pour différentes températures, en tenant compte de la différence de potentiel entre les deux électrodes qui est 1.1eV.

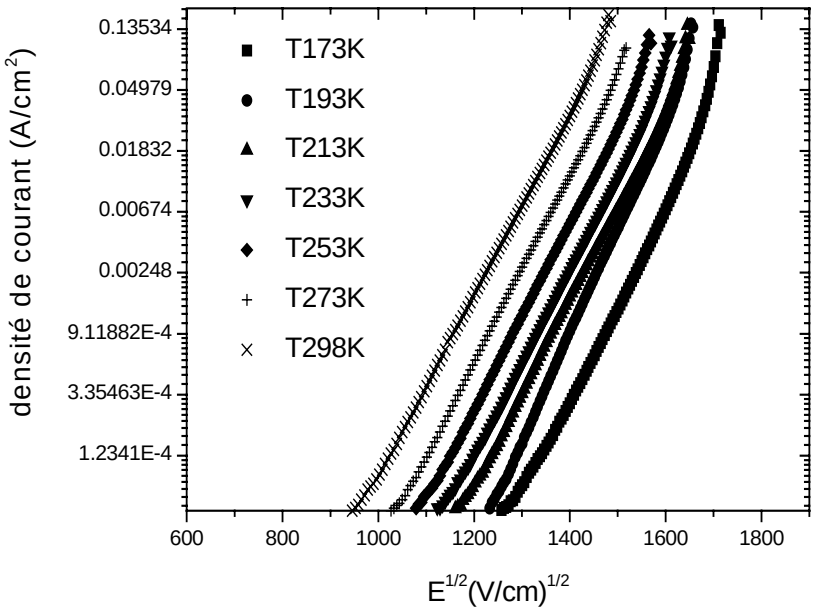


Fig. 4.24. Variation de la densité de courant en fonction de $E^{1/2}$.

Par exploration des droites à hautes tensions jusqu'à un champ nul, nous pouvons représenter les densités de courant (J_0) en fonction de la température (figure 4.25).

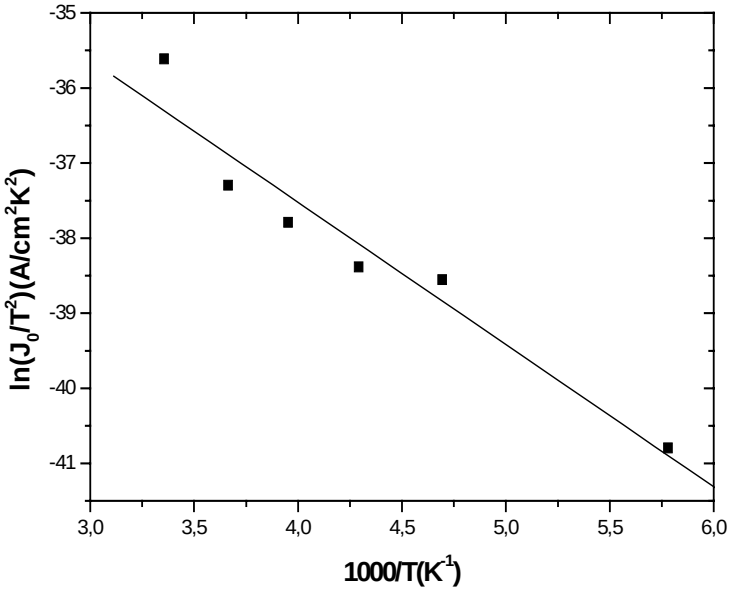


Fig. 4.25 . relation entre J_0/T^2 et 1/T.

En supposant la validité de modèle de RS on peut calculer la barrière d'énergie d'injection des électrons à partir de l'électrode métallique dans la couche active (Alq_3). Les résultats donnent une valeur de 0.16eV. En extrapolant J_0 à T tend vers l'infini on trouve une valeur de la constante A* égale à 9.14 10^{-14} A/cm^2K^2. Sachant que la barrière théorique entre le magnésium et l'Alq_3 est 0.7 eV et que la constante A* est 120 A/cm^2K^2, on peut conclure que le modèle de RS est lui aussi non valide.

Il apparaît donc que les deux modèles d'injection les plus probables ne peuvent pas décrire les caractéristiques J-V de ces diodes. Une conduction limitée par le volume décrit par contre bien les caractéristiques obtenues comme nous le démontrons maintenant.

Sur la figure 4.26 on représente la densité de courant en fonction du champ E en mode logarithmique. A partir de champ électrique E= 1 10^6V/cm, la densité de courant augmente rapidement et suit la forme $J \propto E^{m+1}$, où m varie entre 8.11 pour T= 298K et 11.45 à T=193K, ce qui est caractéristique d'un courant limité par les pièges (Trap Filled Limit).

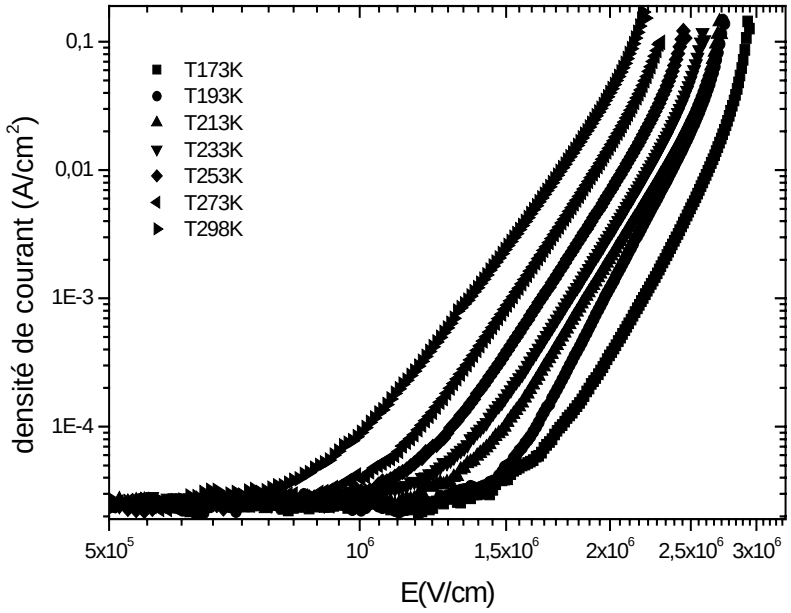


Fig. 4.26.. Caractéristiques J-V de la diode ITO/PEDOT/PVK/Alq(100nm)/MgAg pour différentes températures.

En représentant m=f(1000/T) (figure 4.27), on peut déterminer l'énergie caractéristiques des pièges dans Alq_3. On trouve une énergie E_t égale à 0.14eV correspondant à une température caractéristique de 1605K. Ainsi, les valeurs de produit $\mu_n N_{LUMO}$ et la densité des pièges N_t, localisée au dessous de la bande LUMO, peuvent être déterminées en représentant la fonction $\log(K/d^m)=f(m)$ (figure 4.28). On trouve le produit $\mu_n N_{LUMO}$ = 6.2 $10^{15}(cmVs)^{-1}$. Sachant que la mobilité des électrons dans l'Alq_3 à 300K est estimée à (5±2) 10^{-5} cm^2/Vs [17], nous

déterminons une densité d'état N_{LUMO} = (1.24±0.5)$10^{20}cm^{-3}$ et N_t=2.$610^{18}cm^{-3}$. Une telle densité élevée de pièges semble être une propriété intrinsèque de Alq_3 liée une conséquence de désordre structural plutôt qu'une incorporation d'impureté.

Les caractéristiques I-V des OLEDs à base d'Alq ont été étudiées par plusieurs groupes de recherche. Burrows *et al* [18] ont reporté les premières études sur les caractéristiques I-V en fonction de la température et de l'épaisseur dans les diodes ITO/TPD/Alq/MgAg . Ils ont trouvé une dépendance de la densité de courant avec la tension de la forme $J\#V^{m+1}$ où m varie entre 6 pour T=300K et 15 pour T=120K. En effet, le mécanisme de la conduction est dominé par le courant limité par la charge d'espace avec une distribution exponentielle de pièges d'énergie caractéristiques E_t=0.15 eV et de température caractéristique T_t=1780+-200K.Dans ce cas, la densité N_{LUMO} dans la couche d'Alq_3 est de l'ordre de 1 $10^{19}cm^{-3}$ avec une mobilité d'électrons égale à 5 10^{-5} cm^2/Vs, et une densité des pièges N_t= 3. 10^{18} cm^{-3} qui sont des valeurs comparable à nos résultats.

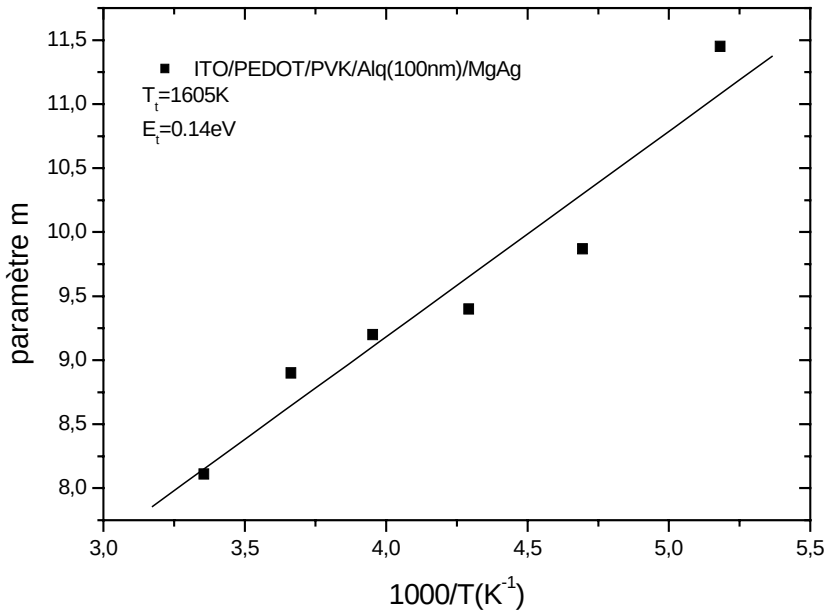


Fig. 4.27. Variation de paramètre m en fonction de la température

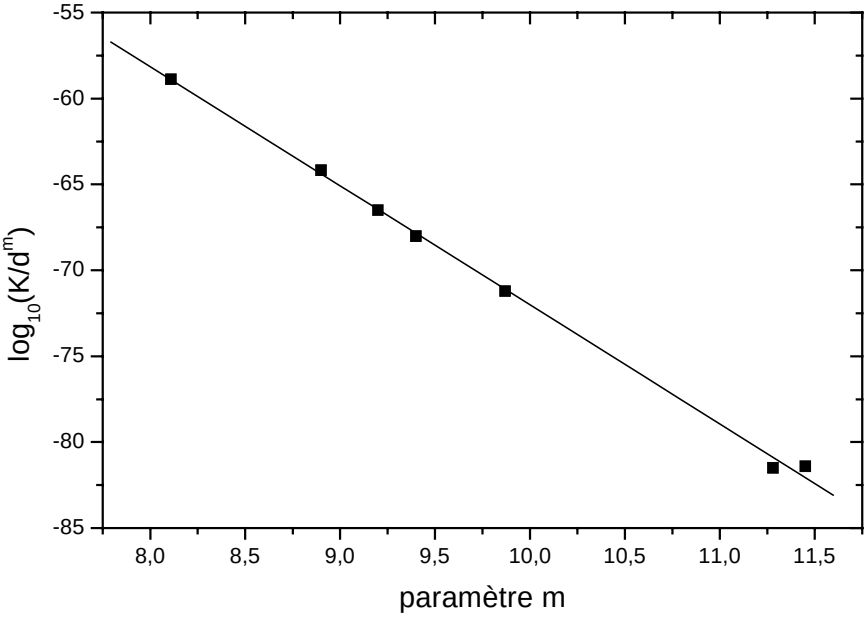


Fig. 4.28. Variation de log(K/d^m) en fonction de paramètre m

W. Brütting *et al* ont étudié les caractéristiques électriques des diodes de type Al/Alq/Ca pour une température variant entre 320K et 100K avec une épaisseur d'Alq_3 de 300nm. Ils ont montré que le courant est limité par la charge d'espace avec une distribution exponentielle de pièges d'énergie caractéristique E_t=0.14eV.

4.2.3. Caractéristiques d'électroluminescence

Les caractéristiques courant-tension et luminance - tension pour trois épaisseurs d'Alq_3 sont représentées sur les figures 4.29 et 4.30, respectivement. On observe que la tension seuil de la diode diminue lorsque l'épaisseur diminue ce qui montre une facilité d'injection des électrons dans les couches minces d'Alq_3. La tension de fonctionnement à 10 mA/cm^2 diminue de 15.2, 8.8 puis à 6 V pour 100, 50 et 30 nm d'Alq, respectivement. De la même façon, la tension de fonctionnement à 100 Cd/m^2 diminue de 16, 8.2 à 6.1 V pour 100, 50 et 30 nm d'Alq, respectivement (figure 4.30). Cette forte variation de tension de fonctionnement avec l'épaisseur d'Alq est due essentiellement à la chute de tension dans l'Alq provoquée par l'accumulation des trous à l'interface PVK/Alq. Cette chute de tension est plus importante dans Alq que dans PVK et la luminance se déroule principalement à l'interface Alq/PVK.

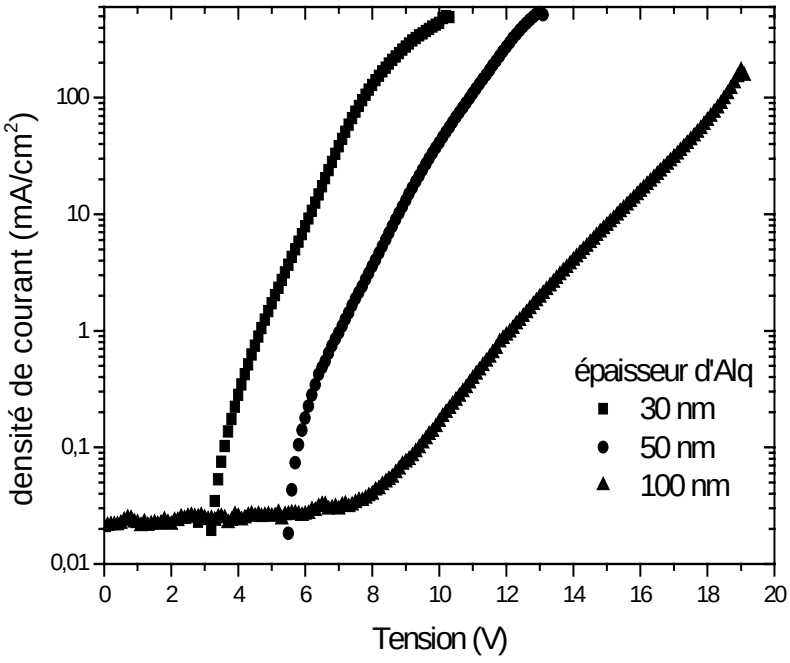


Fig. 4.29. Influence de l'épaisseur d'Alq sur les caractéristiques courant –tension.

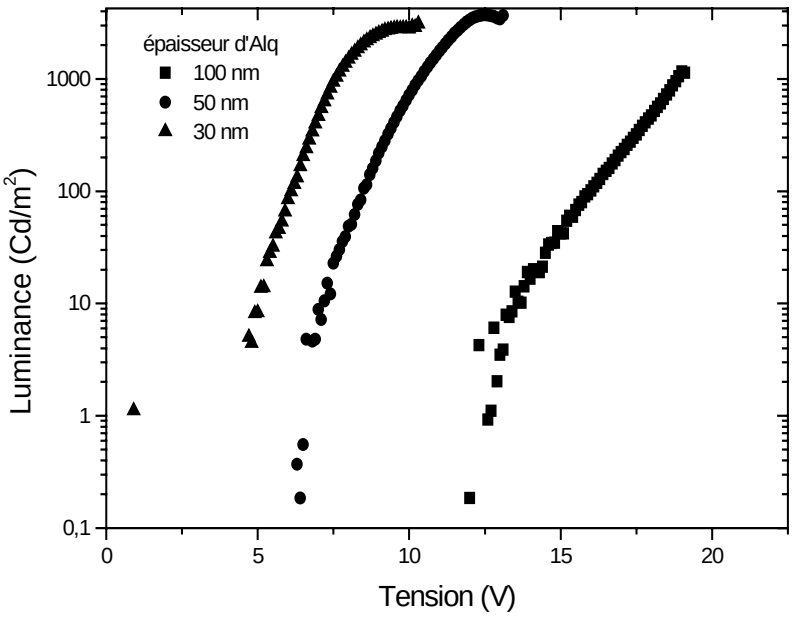


Fig. 4.30. Effet de l'épaisseur d'Alq sur les caractéristiques luminance-tension

Ceci a été démontré par Brutting *et al*. pour la structure ITO/NPB/Alq/Ca par des mesures d'impédance. Dans ce cas, la grande différence de la mobilité des porteurs entre NPB et Alq ($\mu_{h,Alq} >> \mu_{e,Alq} >> \mu_{h,Alq}$)[19] et la forte barrière à l'interface NPB/Alq entraîne l'accumulation des trous à cette interface. Par conséquent, la chute de tension dans Alq est plus importante que celle dans NPB. En effet, la résistance géométrique R_{NPB} est négligeable devant R_{Alq} et la capacité totale C_{tot} de la structure est dominée par C_{Alq}. M. Matsumura *et al.*[20] montrent, dans la structure ITO/TPD/Alq/cathode, que la chute de tension est plus importante dans Alq quelle que soit la nature de la cathode métallique. Ceci est dû à l'accumulation des porteurs positifs à l'interface TPD/Alq à cause de la barrière des trous entre les deux matériaux et à leur faible mobilité dans Alq. En augmentant le travail de sortie de la cathode métallique (LiF-Al, MgAg et Al) la chute de tension dans Alq diminue mais elle reste toujours plus élevée que dans TPD. Ceci montre qu'en diminuant le travail de sortie de la cathode, l'injection des électrons augmente et par conséquent le nombre d'excitons radiatifs. En effet, la densité des trous accumulés à l'interface TPD/Alq diminue ce qui entraîne une chute de tension plus faible dans Alq.

Sur la figure 4.31, on représente la variation de l'intensité de lumière émise par Alq_3 en fonction de la densité de courant.

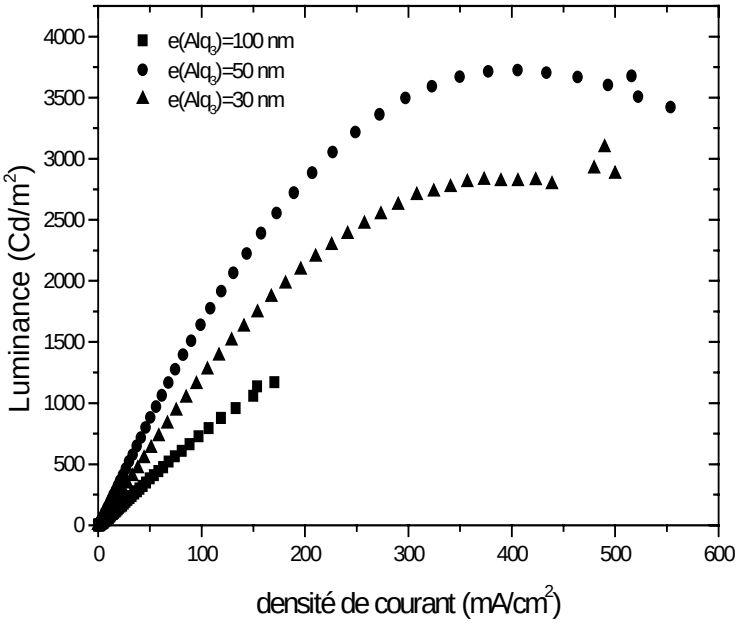


Fig. 4.31. Influence de l'épaisseur d'Alq sur les caractéristiques luminance- densité de courant

On observe que le maximum de luminance est obtenu pour une épaisseur d'Alq_3 de 50nm. Ceci montre que le maximum de recombinaison des excitons a lieu principalement dans la couche d'Alq_3 ayant une épaisseur de 50nm. Sachant que la longueur de diffusion des trous dans la couche d'Alq est de l'ordre de 37 nm[21], nous pouvons dire que dans une fine couche d'Alq_3 (30nm), une densité significative des trous traverse la couche d'Alq_3 sans être recombinée avec les électrons. Dans le cas des couches épaisses d'Alq_3 (100nm), une partie des électrons injectés de la cathode métallique peut être piégée dans la couche active introduisant des recombinaisons non radiatives. Le maximum de luminescence à 50nm correspond au recouvrement optimal des densités des électron et des trous dans Alq_3.

Une autre explication a été proposée par Yamamoto et Slusher[22] qui montrent que le pic d'électroluminescence à une telle épaisseur est due à l'interférence résultant des résonances Fabry-Perot dans les structures des OLEDs minces (les effets de micro cavités).

La figure 4.32 donne la variation de rendement de luminance et de rendement quantique externe en fonction de la luminance pour les trois épaisseurs d'Alq. Le maximum de rendement de luminance diminue de 2 Cd/A (0.8%), 1.4 Cd/A (0.5%) à 0.8 Cd/A(0.3%) pour 50, 30 et 100 nm d'Alq, respectivement.

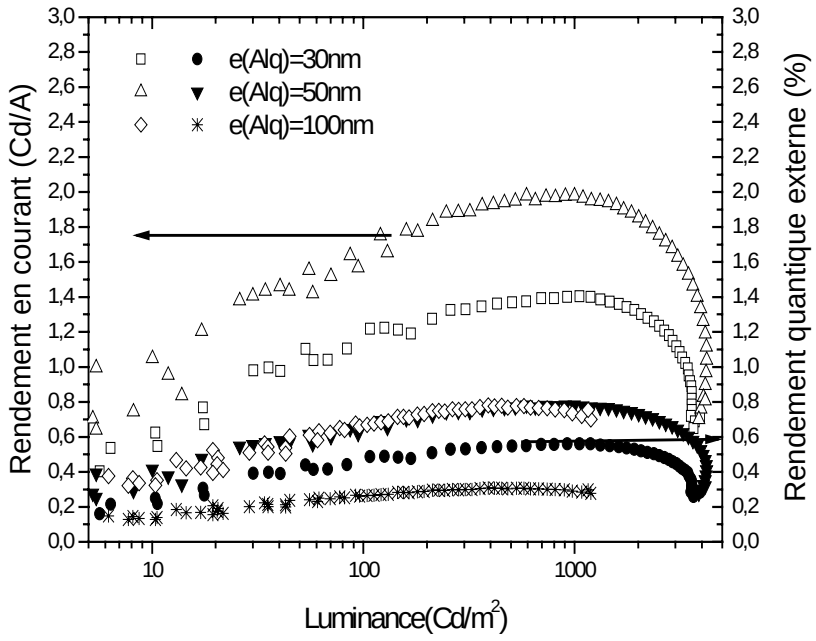


Fig. 4.32. Influence de l'épaisseur d'Alq sur le rendement de luminance (motif vide) et le rendement quantique externe (motif plein)

Ces résultats confirment ceux trouvés précédemment où le maximum de luminance est obtenu pour une épaisseur d'Alq de 50 nm. En revanche, les rendements de luminance et quantiques externes sont faibles. Pour surmonter cet inconvénient, nous avons élaboré des OLEDs à hétérostructures (voir chapitre 5).

On donne sur la figure 4.33 la dépendance de la luminance en fonction de la température pour une épaisseur de 50 nm de Alq. On observe que la luminance diminue lorsque la température augmente. Cette évolution suit le rendement de photoluminescence de l'Alq_3 mesuré par Burrows *et al*. Ils expliquent cette croissance de luminance en diminuant la température par la décroissance du produit du temps de vie des trous avec leur longueur de diffusion.

Ce comportement a été observé dans les OLEDs à base de PPV. Un tel phénomène est obtenu lorsque la recombinaison s'effectue dans les sites profonds à cause de l'augmentation du temps de résidence des porteurs sur des tels sites à basse température, de ce fait augmentant la probabilité de rencontrer un porteur de signe opposé sur le même site.

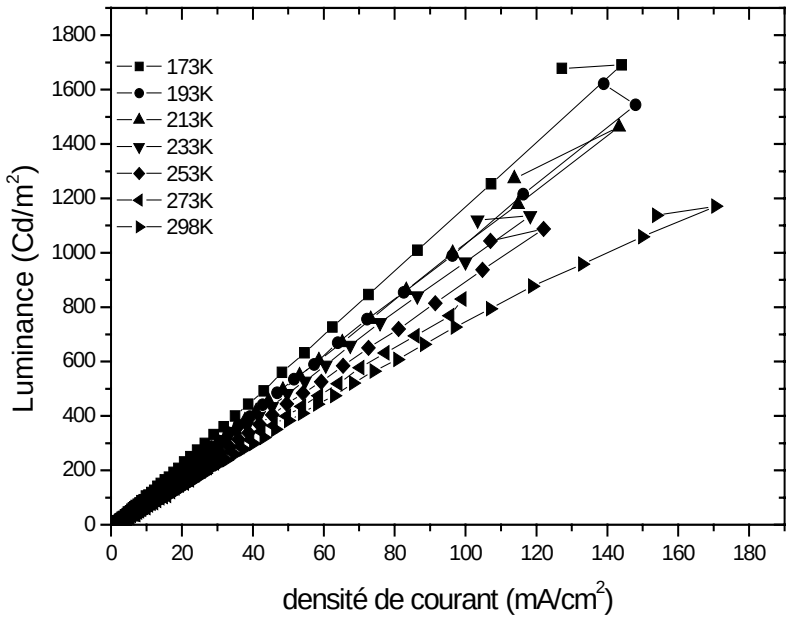


Fig. 4.33. Influence de la température sur la luminance pour une épaisseur de 50 nm de Alq.

On donne dans le tableau 4.5, les caractéristiques de OLEDs PVK/Alq pour différentes épaisseurs d'Alq_3.

Epaisseur d'Alq_3 (nm)	Tension (V) pour 10 mA/cm^2	Tension (V) pour 100 Cd/m^2	Tension (V) pour 1000 Cd/m^2	Rendement quantique externe (%)	Rendement maximal Cd/A	Luminance maximale (Cd/m^2)
30	6	6.1	7.5	0.56	1.4 (0.56)	2800
50	8.8	8.2	10.6	0.78	2 (0.78)	3700
100	15.2	16	9	0.3	0.77 (0.3)	1200

Tableau 4.5. Caractéristiques des OLEDs ITO/PEDOT/PVK/Alq/MgAg pour trois épaisseurs d'Alq.

4.3.Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les caractéristiques I(V) des diodes organiques à base de PVK. Nous avons mesuré les caractéristiques I(V) à température ambiante pour les diodes ITO/PVK/Al, et à différentes températures pour les diodes ITO/PEDOT/PVK/Al. Ces deux types de diodes possèdent les trous comme uniques porteurs.

Les caractéristiques I(V) sont incompatibles avec la théorie de Fowler Nordheim et l'émission thermoionique. Mais la théorie du courant limité par la charge d'espace avec une distribution exponentielle de pièges est en bon accord avec les résultats courant-tension pour les tensions élevées. A basse tension, le régime est ohmique.

Les mesures d'impédance à température ambiante montrent une excellente cohérence avec les mesures I(V), par le fait que les paramètres m calculés dans les deux cas sont très proches: 8.2 et 8.6 respectivement. La décroissance de la résistance géométrique R_p corrélée avec l'invariance de C_p avec la tension sont compatibles avec le modèle du courant limité par la charge d'espace avec une distribution de pièges.

Les mesures I(V) en fonction de la température nous ont permis de déterminer la densité des pièges N_t localisés au dessus de la bande HOMO, elle est de $4\ 10^{18}\ cm^{-3}$, et une valeur du produit $\mu\ N_{HOMO}$ autour de $2\ 10^{12}\ cm^{-1}V^{-1}s^{-1}$. En déterminant la tension de transition entre le régime ohmique et le SCLC avec pièges à une température 113K, nous avons trouvé une mobilité des trous autour de $10^{-7}cm^2/Vs$ ce qui est cohérent avec des mesures déterminées dans la littérature.

Dans les OLEDs ITO/PEDOT/PVK/Alq_3/MgAg, dominée par l'injection des électrons dans la couche active, le courant est aussi limité par la charge d'espace avec une distribution

exponentielle des pièges dans Alq. L'énergie caractéristique des pièges est E_t = 0.14 eV et la température caractéristique égale à 1605K. La densité des pièges $N_t = 2.610^{18}cm^{-3}$ et une densité d'état $N_{LUMO} = (1.24+-0.5)10^{20}cm^{-3}$. Ces valeurs sont compatibles avec celles trouvés dans la littérature pour les OLEDs comprenant Alq_3.

Les mesures d'électroluminescence montrent un maximum de rendement quantique externe dans les OLEDs comprenant une épaisseur d'Alq_3 de 50 nm. Ceci est dû au recouvrement optimal des densités d'électron et de trous dans la couche d'Alq_3 ayant cette épaisseur.

Références

[1] L. Berthelot. Thèse en dispositifs de l'électronique intégrée, Ecole Centrale de Lyon (1999)

[2] M.D. Tabak, D.M. Pai, M.E. Scharf, J. Noncryst. Solids. **6**, 357 (1971).

[3] M. Onoda, K. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 260 (1995).

[4] P. Frederiksen, T. Bjornholm, H. G. Madsen, K. Bechgaard, J. Mater. Chem. **4**, 675 (1994).

[5] E. Gauthier, T. Hianche, C. Sentein, A. Lorin, C. Denis, P. Raimond, J.M. Nunzi, J. Appl. Phys. **83**, 4236 (1998).

[6] A.J. Campbell, D.D.C. Bradley, D.G. Lidzey, J. App. Phys. **82**, 6326 (1997).

[7] S.H. Kim, K.H. Choi, H.M. Lee, D.H. Hwang, L.M. Do, H.Y. Chu, T.Zyung, J. Appl. Phys. **87**, 882 (1999).

[8] A.N. Aleshin, S.R. Williams, A.J. Heeger, Synth. Met. **94**, 173 (1998).

[9] A.J. Bronczyk, G.E. Jabbour, M. Lauters, Y. Yoshioka. NSF/SRC Engineering Research Center of Environnementally Benign Sumiconductor Manufacturing Thrust C (2003)

[10] W. Brutting, E. Buchwald, G. Egerer, M. Meier, K. Zuleeg, M. Schwoerer. Synth. Met. **84**, 677 (1997).

[11] W. Graupner, G. Leditzky, G. Leising, U. Scherf, Phys. Rev. B. **54**, 7610 (1996).

[12] P.W.M. Blom, M.J.M. de Jong, M.G. Van Munster, Phys.Rev.B. **55**, R656 (1997).

[13] J.M.Pearson, M.Stolka, Polymer Monographs, **6**.

[14] W.Brütting, S.Berleb, AG.Muckl, Org.Elec. **2**, 1 (2001).

[15] S.Barth, U.Wolf, and H.Bassler, Phys.RevB. **60**, 8791 (1999).

[16] U.Wolf, V.I.Arkhipov, and H.Bassler, Phys.Rev.B. **59**, 7507 (1999).

[17] C.Hosokawa, H.Tokailin, H.Higashi, and T.Kusumoto, Appl.Phys.Lett.**60**, 1220 (1992).

[18] P.E.Burrows, Z.Shen, V.Bulovic, D.M.McCarty, S.R.Forrest, J.Appl.Phys. **79**, 7991 (1996).

[19] S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, J. Kido, T. Tsutsui. Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L1252 (1999)

[20] M. Matsumura, A. Ito, Y. Miyamea, Appl. Phys. Lett. **75**, 1042 (1999)

[21] A.R.Brown, D.D.C.Bradley, J.H.Burroughes, R.H.Freind, N.C.Greenham, P.L.Burns, Appl.Phys.Lett. **61**, 2793 (1992).

[22] Y. Yamamoto, R.E. Slusher, Phys. Today June, **66** (1993).

CHAPITRE V

Ingénierie des bandes et effets de dopage

Dans ce chapitre nous allons présenter les caractéristiques optoélectroniques des OLED à hétérostructures. Ces OLED sont formées d'une couche de transport de trous (PVK ou TPD), d'une couche active (Alq dopé DCM), d'une couche de blocage des trous (BCP) et d'une couche de transport d'électrons (Alq). Nous avons inséré une couche de blocage de trous (BCP) pour créer une couche de confinement à l'intérieur de la diode et par conséquent augmenter le rendement de luminance. Le Bathocuproïne (BCP) est caractérisé par un potentiel d'ionisation élevé (6.7 eV) et une affinité électronique de même ordre de grandeur que celle d'Alq (AE ≈ 3 eV). Ces niveaux d'énergie favorisent l'injection des électrons et le blocage des trous au niveau de la couche active.

Pour diminuer la tension de fonctionnement et augmenter le rendement de luminance des OLED, nous avons dopé la couche de transport de trous par un fort accepteur (F4-TCNQ), la couche de blocage et/ou la couche de transport des électrons par un fort donneur (PBD).

5.1. Influence de la couche de blocage des trous (BCP).

5.1.1. Diode ITO/PEDOT/PVK/BCP/Alq/MgAg

a. Structure de la diode

Pour montrer l'effet de blocage des trous par la couche de BCP, nous avons élaboré des OLED ayant la structure suivante: ITO/PEDOT/PVK/BCP/Alq/MgAg. Cette structure est représentée sur la figure 5.1 qui donne également la structure moléculaire du BCP. Nous avons utilisé le PEDOT comme une couche d'injection des trous, le PVK d'épaisseur 40 nm comme couche de transport des trous et l'Alq d'épaisseur 50 nm comme couche de transport des électrons. En absence de BCP, la couche active est l'Alq qui émet une lumière verte, par contre la couche de PVK est faiblement luminescente dans le bleu[1]. La présence de BCP ne modifie pas largement l'injection des électrons et l'obtention d'une luminescence bleue serait une indication de l'efficacité du BCP à bloquer les trous à l'interface PVK :BCP.

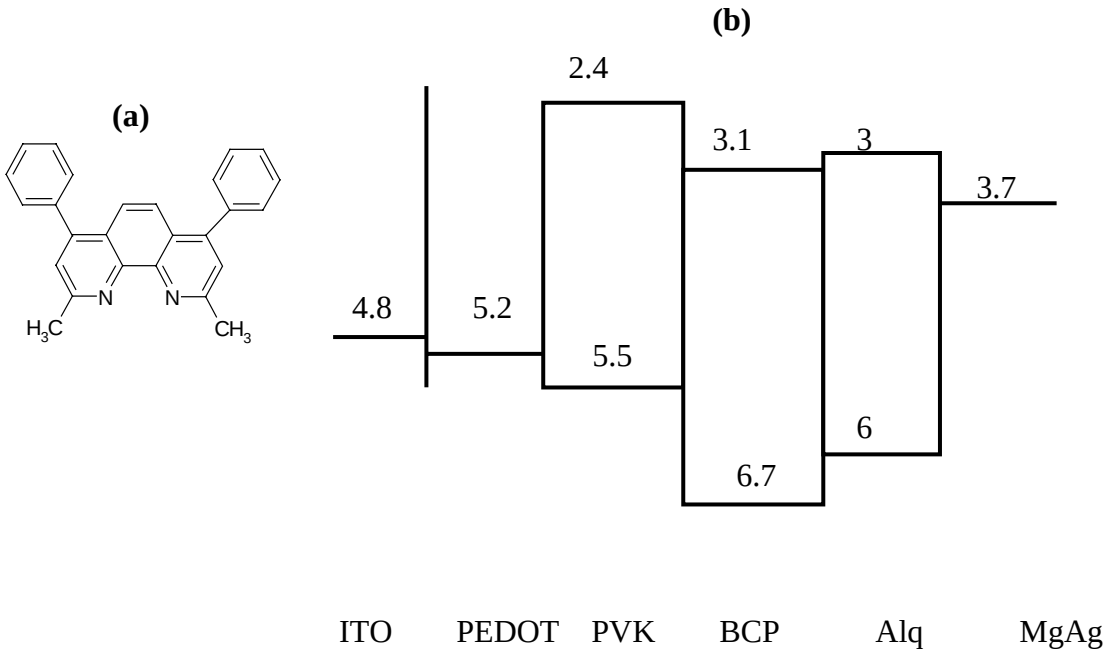


Fig.5.1. Structure moléculaire de BCP (a) et diagramme d'énergie de la diode (b)

b. Caractéristiques courant-luminance-tension :

La figure 5.2 donne les caractéristiques courant-tension de la diode pour 3 épaisseurs de BCP: 0, 20 et 50 nm. Les épaisseurs de PVK et Alq sont 40 et 50 nm, respectivement On observe que la tension de fonctionnement de courant augmente avec l'épaisseur de la couche de BCP.

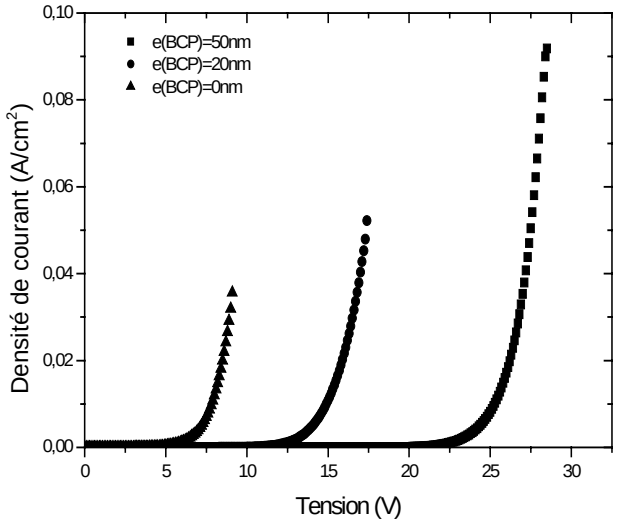


Fig. 5.2. Effet de l'épaisseur de BCP sur les caractéristiques J-V.

A partir du diagramme d'énergie représenté sur la figure 5.1, nous pouvons déduire que, pour les épaisseurs élevées de BCP (supérieures à 20 nm), le transport de courant à travers la diode est principalement dominé par les électrons tandis que les trous sont majoritairement bloqués à l'interface PVK/BCP. Ceci est confirmé par le spectre d'électroluminescence de cette structure (figure 5.3) pour une épaisseur de BCP de 20 nm.

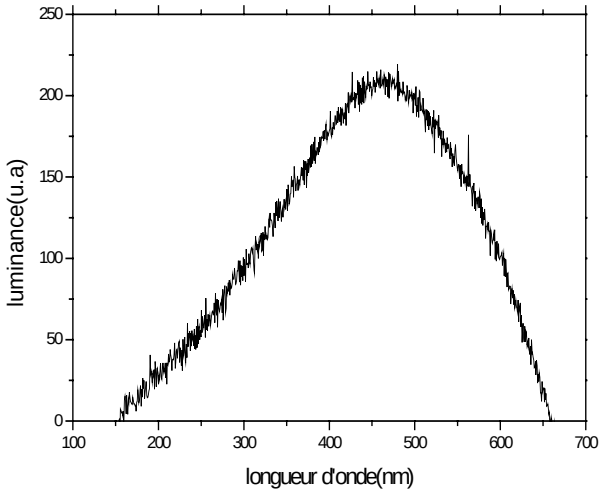


Fig. 5.3. Spectre d'électroluminescence de la diode pour une épaisseur de BCP de 20 nm

Ce dernier montre un maximum correspondant à une longueur d'onde autour de 465 nm avec une largeur à mi-hauteur de 300 nm. Ce résultat est différent de celui trouvé par Chang et al[2] qui montrent que le maximum de spectre d'électroluminescence de PVK pur est de l'ordre de 420 nm et que la largeur à mi-hauteur est autour de 100 nm. Par conséquent, pour une épaisseur de 20 nm de BCP la participation d'émission radiative dans la couche d'Alq n'est pas négligeable et dû à une fuite d'excitons à travers la couche de BCP. Pour une épaisseur de 50 nm de BCP, l'émission a lieu totalement dans la couche de PVK par contre pour 0 nm de BCP, l'émission a lieu principalement dans la couche d'Alq. En revanche, l'augmentation de la tension seuil avec l'épaisseur de BCP est due probablement à la diminution de la densité des électrons au niveau de l'anode due à leur piégeage dans la couche de BCP. En effet, la croissance de l'épaisseur de BCP entraîne l'augmentation de la densité des électrons piégés à travers le BCP à cause de la forte densité des pièges dans le BCP qui est de l'ordre de 5 10^{18}cm^{-3} et la faible mobilité des électrons ($\mu = 6\ 10^{-7}$ cm^2/Vs).[3]

Ces résultats confirment ceux trouvés par D.F. O'Brien *et al*[4] dans la structure ITO/NPD/PtOEP/BCP/Alq/MgAg. Dans ce cas, l'émission de la couche d'Alq est absente dans la structure contenant la couche de BCP pour laquelle l'émission est due seulement à la couche PtOEP alors que dans les structures sans la couche de BCP, le spectre montre deux pics, l'un à 520 nm correspondant à l'émission dans la couche d'Alq et l'autre à 650nm correspondant à l'émission dans la couche de PtOEP.

Sur la figure 5.4, la luminance est représentée en fonction du courant pour différentes épaisseurs de BCP. On observe que l'intensité de lumière diminue lorsque l'épaisseur de BCP augmente ce qui montre que la densité des électrons traversant la couche de BCP est d'autant plus faible que l'épaisseur de BCP est plus élevée où ils sont piégés avant de former des excitons avec les trous bloqués à l'interface.

En conclusion, nos résultats confirment donc bien que la couche de BCP joue le rôle d'un bloqueur des trous dans les OLED.

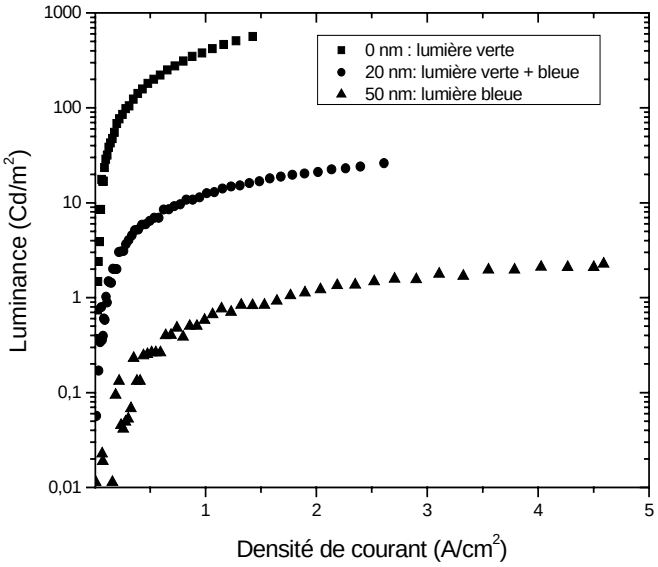


Fig.5.4. Caractéristiques luminance- densité de courant de la structure ITO/PEDOT/PVK/BCP/Alq (50nm)/MgAg pour différentes épaisseurs de BCP

5.1.2. Diode ITO/PEDOT/PVK/Alq :DCM/BCP/Alq/MgAg

a. Structure de la diode

Après avoir montré le rôle de la couche de BCP dans les OLED, nous avons élaboré des diodes à double hetérostructure (DH) et les avons comparées avec des diodes à simple heterostructure(SH). Les structures des diodes sont:

SH: ITO/PEDOT/PVK/Alq dopé 2% DCM/Alq/MgAg

DH: ITO/PEDOT/PVK/Alq dopé 2% DCM /BCP(de 0 à 15 nm)/Alq/MgAg.

Les épaisseurs des couches PVK, Alq :DCM et Alq sont 40, 10 et 30 nm respectivement.
Le diagramme d'énergie de la structure DH est donné sur la figure 5.5.

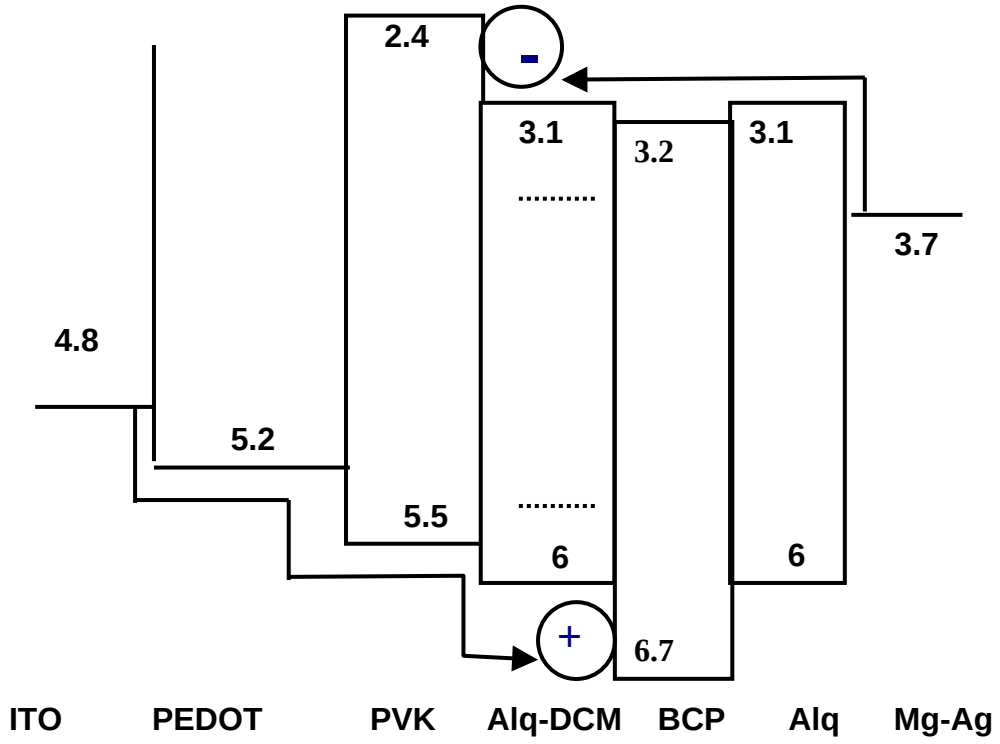


Fig. 5.5. Diagramme d'énergie de la diode ITO/PEDOT/HTL/Alq :DCM/BCP/Alq/MgAg

Le colorant utilisé est le 4-dicyanomethylene-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM). Sa concentration dans la couche d'Alq est de 2% en poids. Nous avons choisi une telle concentration faible pour deux raisons :

(i) éviter le quenching de concentration dans la couche active pour une trop forte concentration[5].

(ii) s'assurer d'un rendement à peu près constant obtenu pour une concentration entre 1.5 et 2 % en poids. En dessous de 1%, le rendement augmente avec la concentration. Ainsi, même si le maximum de rendement est pour une concentration de 1% de DCM, les conditions sont plus stables pour 2%.

Le transfert de Förster de l'Alq vers le DCM est assez facile et efficace[6]. Il est schématisé sur la figure 5.6.

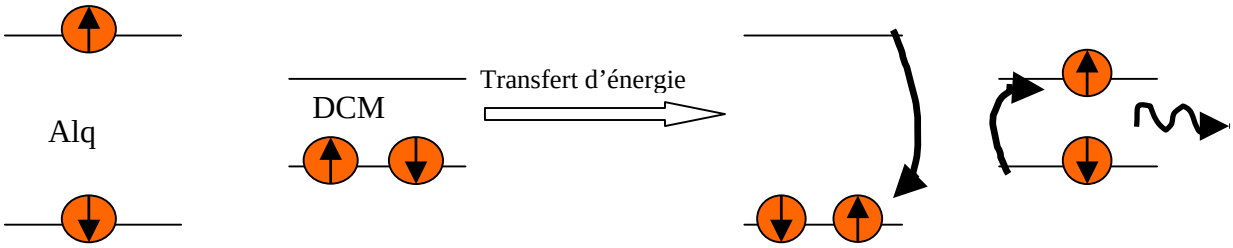


Fig.5.6. Transfert de Förster de Alq_3 vers DCM

b. Influence de l'épaisseur de la couche de blocage des trous (BCP)

La figure 5.7 montre l'influence de l'épaisseur de la couche de BCP sur les caractéristiques courant- tension. L'épaisseur de la couche de BCP varie entre 0 et 15 nm.

Nous observons deux classes de comportement : dispositifs sans BCP et dispositifs avec BCP. Ces derniers montrent une tension de seuil nettement augmentée par apport aux OLED sans couche de BCP d'environ 3V. L'effet de blocage de BCP est ici nettement mis en évidence concernant la tension seuil, la plus élevée est curieusement pour 5 nm de BCP. Il semble qu'on puisse attribuer cela à un piégeage d'interface plus grand pour cette couche.

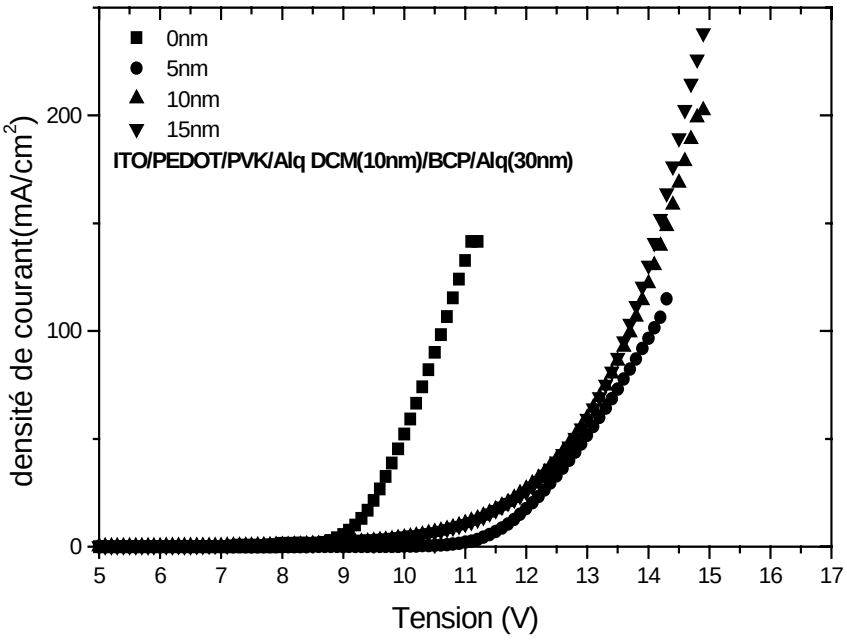


Fig. 5.7. Influence de l'épaisseur de la couche de BCP sur les Caractéristiques courant-tension

Sur la figure 5.8 on représente le spectre d'électroluminescence des diodes SH et DH. On observe que le maximum de spectre se déplace vers la droite en augmentant l'épaisseur de BCP. Pour une épaisseur de BCP égale à 10 nm, le maximum de spectre correspond à une longueur d'onde de 580 nm caractéristique d'une lumière orange due au DCM. Ceci montre un bon transfert de Förster d'Alq vers DCM pour une telle épaisseur de BCP. Par contre, pour les autres épaisseurs de BCP, le faible transfert d'énergie entre les deux matériaux, à travers la résonance dipole-dipole de Förster, est responsable de la diminution de l'électroluminescence. Pour une fine couche de BCP (5nm), la contribution de l'émission de la couche Alq est très visible. Cela signifie que les trous diffusent à travers BCP vers Alq où ils forment des excitons ce qui explique le décalage du maximum de spectre d'électroluminescence vers une lumière verte. Pour les autres épaisseurs de BCP (10 et 15 nm), la luminescence s'effectue principalement dans la couche d'Alq :DCM et proche de l'interface avec le BCP. Ces résultats sont en bonne cohérence avec les mesures L-J-V et le rendement représentés sur les figures 5.9 et 5.10 .

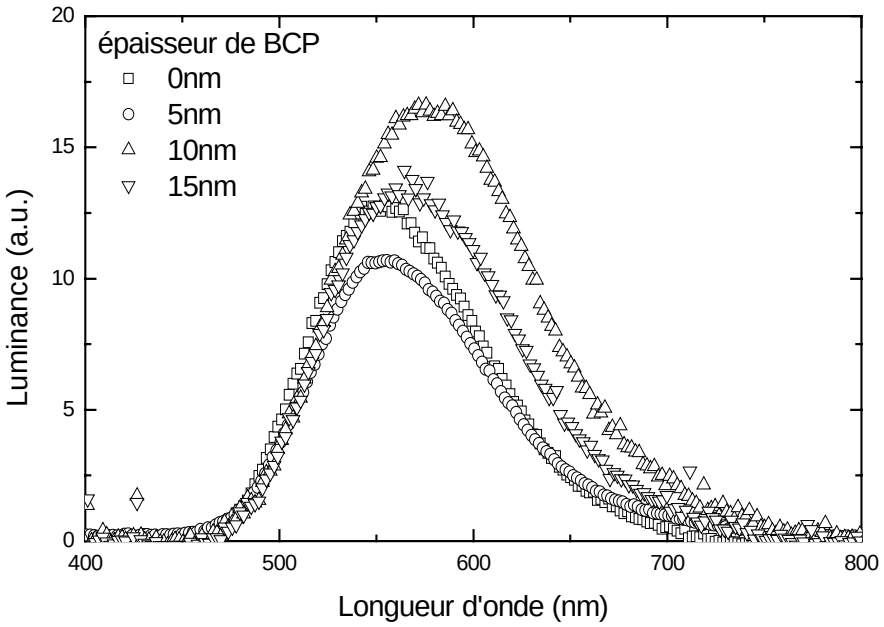


Fig. 5.8. Spectre d'émission de la diode pour différentes épaisseurs de BCP

Les figures 5.9 et 5.10 montrent que le transport des porteurs dans les diodes ainsi que le rendement quantique externe dépend fortement de l'épaisseur de BCP. A partir de la courbe de luminance en fonction de courant nous observons que l'émission des diodes DH est plus forte que celle des diodes SH sauf pour 5nm de BCP. Ceci est attribué à la zone de confinement de Alq :DCM dont laquelle les deux porteurs de charge et les excitons sont confinés. D'après le diagramme d'énergie des diodes DH représenté sur la figure 5.5, nous pouvons déduire que les électrons sont plus facilement injectés à partir de la cathode en traversant la couche d'Alq ($\mu_n \propto 10^{-5} cm^2/Vs$) et la couche de BCP ($\mu_n \propto 10^{-7} cm^2/Vs$) tandis que les trous injectés à partir de l'anode sont bloqués à l'interface Alq :DCM/ BCP à cause de la forte barrière entre les deux couches organiques.

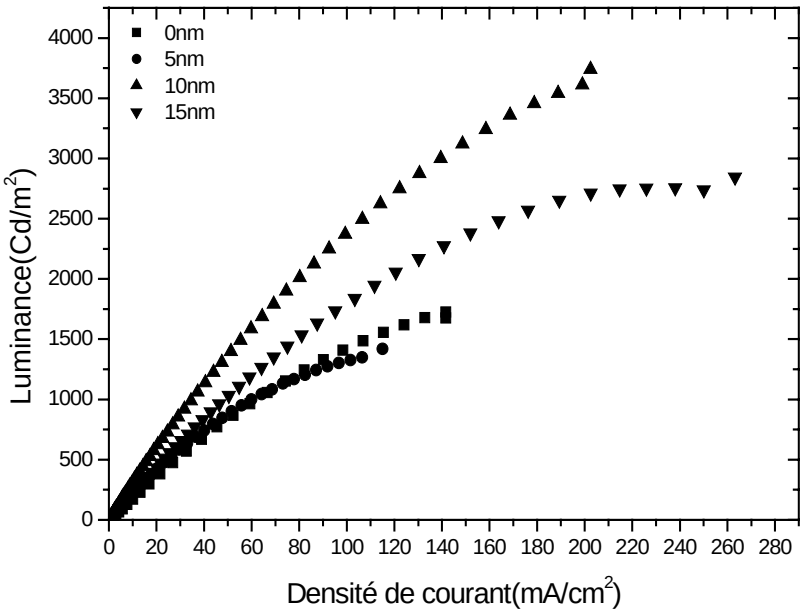


Fig. 5.9. Caractéristiques Luminance- densité de courant pour différentes épaisseurs de BCP

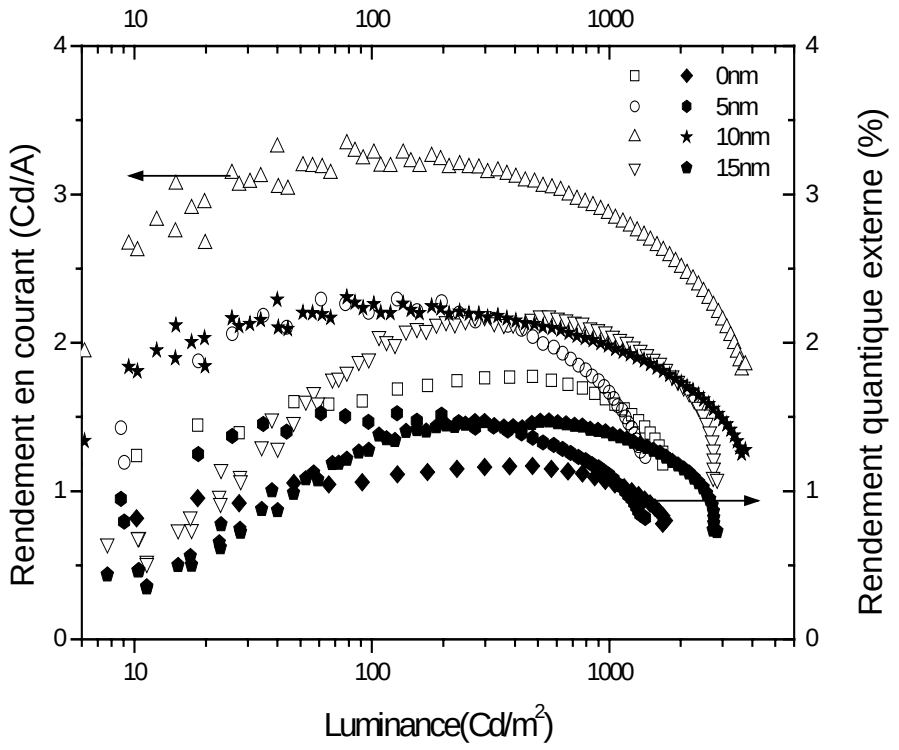


Fig.5.10. Effet de l'épaisseur de BCP sur le rendement en courant et le rendement quantique externe

La figure 5.9 montre qu'un maximum de luminance de 3600 Cd/m^2 est obtenue pour une épaisseur de 10 nm de BCP ce qui correspond à une balance des porteurs et un confinement d'excitons optimaux. Cette figure montre aussi que la luminance la plus faible est obtenu pour une épaisseur de 5 nm de BCP et non pas pour 0nm. Ceci est due aux effets d'interface entre le BCP et l'Alq:DCM qui sont plus importants pour les épaisseurs fines de BCP. Ces réactions d'interface peuvent créer des niveaux responsables de l'extinction de la luminance dans la couche d'Alq :DCM et par conséquent limiter la recombinaison radiative.

La figure 5.10 montre que le maximum de rendement en courant (3.3 Cd/A) et de rendement quantique externe (2.3%) sont obtenus pour une épaisseur de 10nm de BCP. Lorsque l'épaisseur de BCP augmente les effets d'interfaces diminuent ce qui favorise la balance des porteurs et par conséquent les recombinaisons radiatives dans la couche active.

Les caractéristiques des OLED SH et DH pour différentes épaisseurs de BCP sont données dans le tableau suivant :

Epaisseur de BCP (nm)	Tension (V) pour 10 mA/cm^2	Tension (V) pour 100 Cd/m^2	Tension (V) pour 1000 Cd/m^2	Rendement en courant maximal (Cd/A)	Rendement quantique externe (%)	Luminance maximale (Cd/m^2)
0	9.2	9	10.1	1.7	1.1	1700
5	11.7	11.3	13.2	2.2	1.5	1350
10	11	9.6	12.4	3.3	2.3	3600
15	11	10.1	12.9	2.1	1.5	2750

Tableau 5.1. Caractéristiques des OLED SH et DH pour différentes épaisseurs de BCP

En conclusion, nous avons montré l'importance de l'optimisation de l'épaisseur de la couche de blocage des trous (BCP) pour améliorer la balance des porteurs et un bon confinement d'excitons dans la couche active. Ainsi, l'épaisseur optimale de BCP obtenue est de 10 nm. Pour cette valeur, un rendement en courant maximal de 3.3 Cd/A et un rendement quantique externe de 2.3 % ont été obtenu. Les valeurs sont tout à fait satisfaisantes sachant que les structures sont mises à l'atmosphère avant et après le dépôt de la cathode. En revanche, les tensions de fonctionnement en courant et en luminance sont élevées pour les différentes épaisseurs étudiées. Afin d'affiner le design de l'hétérostructure nous avons également fait varier l'épaisseur de la couche active Alq :DCM. Les résultats sont donnés dans le paragraphe suivant.

c. Effet de l'épaisseur de la couche active Alq :DCM (EML)

Dans ce paragraphe nous évaluons l'influence de l'épaisseur de la couche active. La structure étudiée est la suivante ITO/PEDOT/PVK/Alq dopé DCM/BCP/Alq/MgAg. Les épaisseurs de PVK, BCP et Alq sont 40, 10 et 30 nm, respectivement. Quatre épaisseurs de la couche Alq :DCM ont été étudiées: 5, 10, 20 et 50 nm. Les caractéristiques courant- tension sont données sur la figure 5.11.

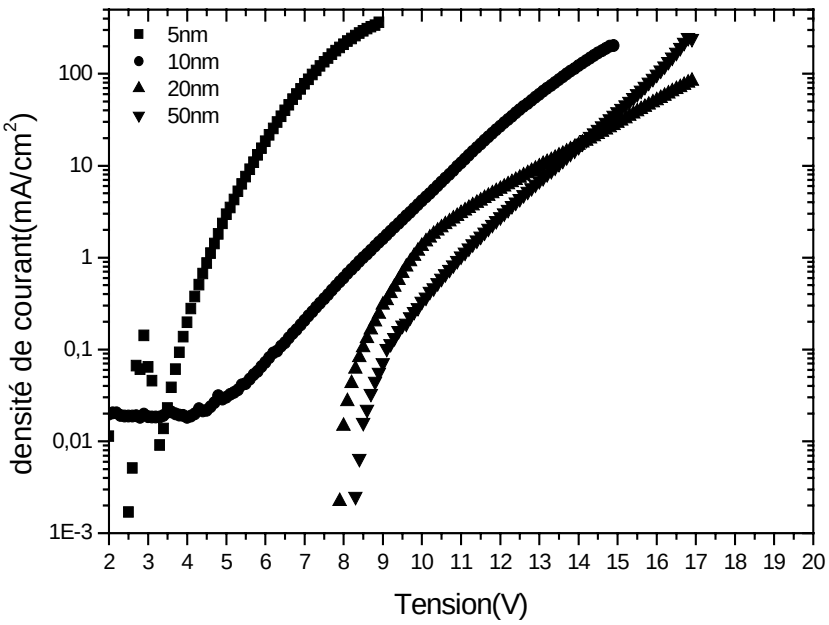


Fig.5. 11. Caractéristiques courant – tension des OLEDs DH pour différentes épaisseurs de la couche Alq :DCM.

Nous observons que lorsque l'épaisseur de la couche active augmente, la tension de fonctionnement augmente. En effet, pour une densité de courant égale à 5 mA/cm^2 la tension prend les valeurs 5.2, 10.2, 11.9 et 12.6 V pour 5, 10, 20 et 50 nm d'Alq :DCM, respectivement. Cette évolution est directement reliée à la distribution de champ électrique interne[7]. En augmentant l'épaisseur de la couche Alq :DCM, le champ électrique augmente et la résistance de la couche augmente. Cela entraîne la diminution de courant traversant la diode. D'autre part, le DCM peut entraîner le piégeage des porteurs dans la couche active ce qui contribue à la décroissance du courant.

Le spectre d'émission et la variation de la luminance en fonction de la densité de courant sont donnés sur les figures 5.12 et 5.13, respectivement.

Nous observons sur les figures 5.12 et 5.13 que l'intensité lumineuse émise par la diode la plus faible est obtenue pour une fine couche d'Alq : DCM égale à 5 nm. La figure 5.12 montre que pour 5 nm de BCP, l'émission est centrée sur 540 nm correspondant à Alq et non pas à DCM. Ceci montre un faible transfert d'énergie entre Alq et DCM à cause du mauvais confinement d'excitons dans la couche active. La conséquence est que l'émission est donc en grande partie due à la couche Alq d'injection des électrons par suite de la recombinaison des trous qui ont diffusé à travers la couche de BCP et des électrons injectés.

Le maximum de rendement en courant obtenu dans ce dispositif est de 0.55 Cd/A et le rendement quantique externe est 0.36 % (figure 5.14).

Lorsque l'épaisseur de la couche d'Alq :DCM augmente, les spectres se déplacent vers l'orange. Dans ce cas, L'émission est due essentiellement au DCM avec une faible contribution d'Alq (10 et 20 nm). Pour une épaisseur de 50 nm, l'émission de DCM est essentiellement observée.

La luminance la plus élevée est obtenue pour la couche d'Alq :DCM ayant 10 nm d'épaisseur (figures 5.12 et 5.13). Le maximum de rendement en courant est de 3.3 Cd/A et le rendement quantique externe est 2.3 % (figure 5.14). Dans ce cas, la recombinaison radiative se déroule principalement proche de l'interface Alq :DCM/BCP. Pour une épaisseur d'Alq :DCM de 50nm, les trous injectés à l'interface PVK/Alq :DCM sont piégés dans la couche d'Alq :DCM à cause de leur longueur de diffusion qui est de l'ordre de 37 nm[8]. D'autre part, La décroissance de courant d'électron et le piégeage des trous par les molécules de DCM entraîne la décroissance de la balance des porteurs et par conséquent la décroissance de la luminescence. Les caractéristiques des OLEDs DH et SH pour différentes épaisseurs d'Alq :DCM sont données dans le tableau 5.2 ci dessous:

Épaisseur d'Alq :DCM (nm)	Tension (V) pour 10 mA/cm^2	Tension (V) pour 100 Cd/m^2	Tension (V) pour 1000 Cd/m^2	Rendement en courant maximal (Cd/A)	Rendement quantique externe (%)	Luminance maximale (Cd/m^2)
5	5.7	6	8.7	0.55	0.36	1000
10	11	9.6	12.4	3.3	2.3	3600
20	13	13	16.8	1.3	0.9	1800
50	13.5	13.3	15.7	1.4	1	3200

Tableau 5.2. Caractéristiques des OLED SH et DH pour différentes épaisseurs de Alq :DCM

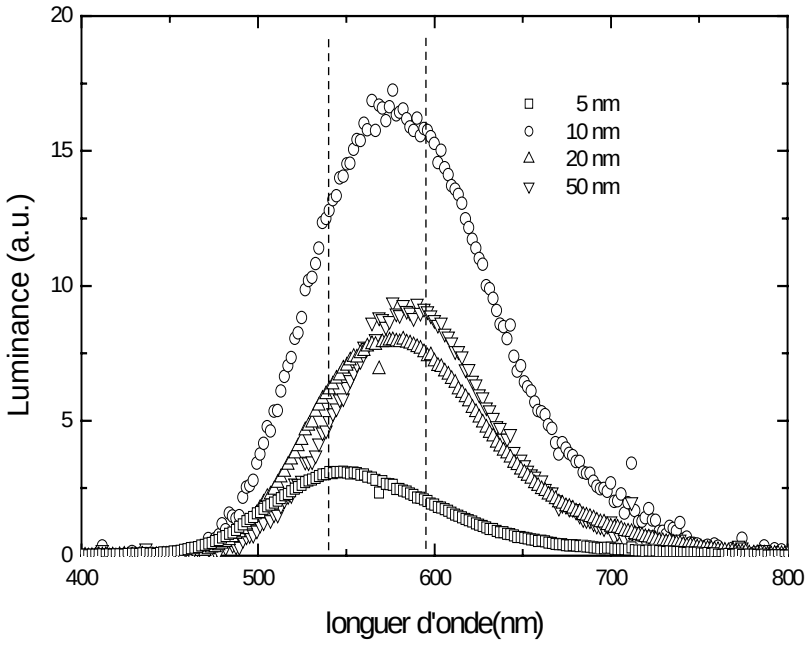


Fig. 5.12. Spectre d'émission de la diode pour différentes épaisseurs de Alq :DCM.

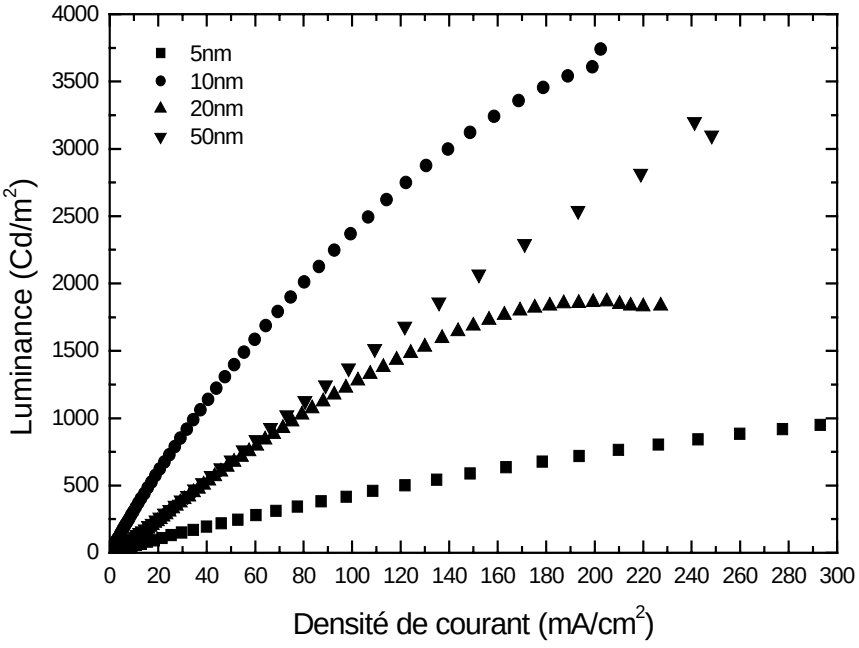


Fig. 5.13. Influence de l'épaisseur de la couche Alq : DCM sur la luminance

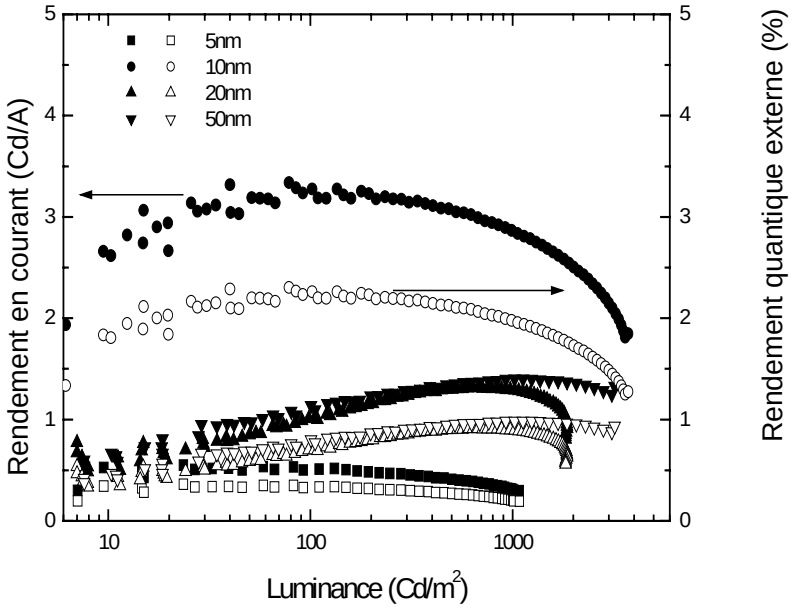


Fig. 5.14. Influence de l'épaisseur de la couche Alq :DCM sur le rendement en courant et le rendement quantique externe

En conclusion de l'étude précédente, nous pouvons déduire que l'insertion de la couche de BCP entre la couche active et la couche de transport des électrons favorise le confinement des excitons et le transfert d'énergie entre l'Alq et le DCM, ce qui augmente la luminescence, mais décale la tension de fonctionnement vers des valeurs plus élevées. Le maximum de luminescence est obtenu pour une épaisseur de 10 nm de BCP et 10 nm d'Alq :DCM ce qui correspond à un confinement et une balance de porteurs optimisés. En revanche, la tension de fonctionnement est plus élevée que sans BCP à cause de la faible mobilité des électrons dans la couche de BCP. Afin de diminuer la tension de fonctionnement dans les OLED, le rôle du dopage des couches organiques par des matériaux accepteurs ou donneurs d'électrons a été évalué. Le but est d'augmenter la conductivité des porteurs dans les couches d'accès et d'améliorer la balance des porteurs de charge.

Les résultats sont présentés dans les paragraphes suivants.

5.2. Influence du dopage

5.2.1.Dopage de type p

Dans les composants optoélectroniques à base de semi-conducteurs, le contrôle du dopage des couches de transport de charge est fondamental pour réaliser des diodes efficaces. Par exemple, le dopage est nécessaire pour obtenir des conductivités élevées, des barrières interfaciales faibles et des contacts quasi-ohmiques. Dans le cas des semi-conducteurs organiques, le dopage permet la diminution de la distance entre le niveau de Fermi et les niveaux de transport et la réduction de la largeur de la zone de déplétion à l'interface ITO/organique[9].

Comme le dopage des semi-conducteurs organiques n'est pas une technique simple, des tentatives ont été effectuées pour améliorer l'injection des trous sans utiliser le phénomène de dopage. L'insertion d'une couche de SiO à l'interface entre l'ITO et une couche de transport de trous améliore l'électroluminescence et diminue la tension de fonctionnement[10]. Le dépôt de cette couche fine lisse l'interface et entraîne plus d'adhésion homogène de la couche de transport de trous avec l'ITO ce qui augmente l'injection de trous et par conséquent la luminance. Pour améliorer l'injection des trous dans nos structures, nous avons remplacé la couche de PVK par une couche de TPD caractérisée par une forte mobilité des trous (de l'ordre de 10^{-3} cm^2/Vs)[11]. De plus, ce matériau offre la possibilité d'être dopé par un accepteur d'électron par coévaporation ce qui est plus facile à réaliser que pour les polymères déposés à la tournette. Les niveaux HOMO et LUMO du TPD sont de même ordre de grandeur que ceux du PVK.

a. Diode ITO/PEDOT/TPD/Alq/MgAg

Nous avons élaboré des OLED bicouches ayant la structure ITO/PEDOT/TPD/Alq/MgAg. Nous avons dopé la couche de TPD par le 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyano-quinodimethane (F4-TCNQ) connu comme un fort accepteur d'électrons favorisant la formation des niveaux d'accepteurs peu profonds[12]. La structure chimique de F4-TCNQ est représenté sur la figure 5.15.

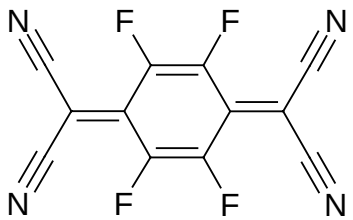


Fig. 5.15. Structure chimique de F4-TCNQ

Afin d'évaluer le rôle du dopage de TPD, trois types de diodes ont été comparées qui ne diffèrent que par la nature de la couche HTL: PVK, TPD non dopé, TPD dopé:

Diode 1: ITO/PEDOT/TPD (40 nm)/Alq_3 (50 nm)/Mg-Ag

Diode 2: ITO/PEDOT/TPD dopé F4-TCNQ (40 nm)/Alq_3 (50 nm)/Mg-Ag

Diode3: ITO/PEDOT/PVK (40 nm)/Alq_3 (50 nm)/Mg-Ag

Les caractéristiques courant-tension et luminance- tension des OLEDs sont représentées sur les figure 5.16 et 5.17 respectivement.

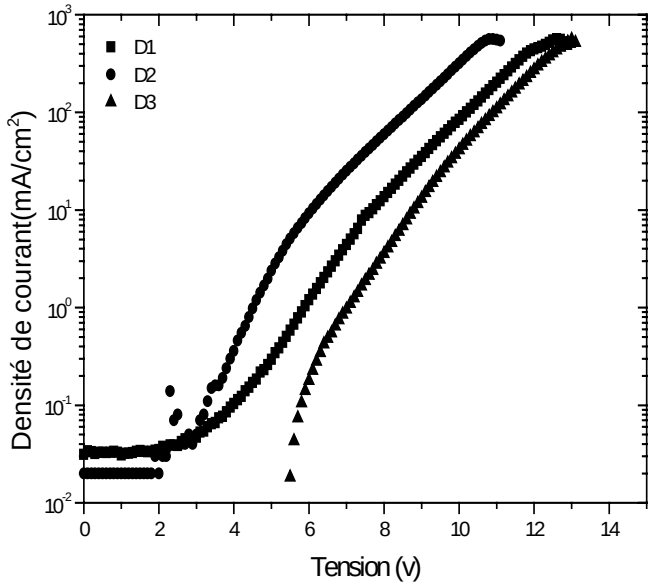


Fig. 5.16. Caractéristiques courant-tension des différentes structures D1, D2 et D3

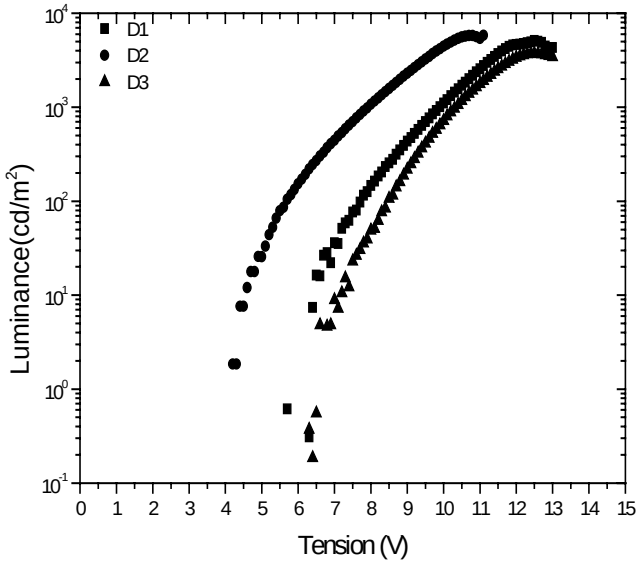


Fig. 5.17. Caractéristiques Luminance- tension des différentes structures D1, D2 et D3.

La figure 5.16 montre que la tension de fonctionnement, pour une densité de courant de 10 mA/cm^2, diminue jusqu'à 8.8, 7.7 et 6.1V pour D3, D1 et D2, respectivement. La diminution de la tension de fonctionnement de D1 vis à vis de D3 est due à la forte mobilité des trous dans la couche de TPD (autour de 10^{-3} cm^2/Vs) par rapport à celle de PVK (de l'ordre de 10^{-6} cm^2/Vs)[13]. D'autre part, la diode ayant la couche de TPD dopé 2% F4-TCNQ (D2) possède la tension de fonctionnement de courant et de luminescence la plus faible. On remarque que la tension de fonctionnement pour une luminescence de 100 Cd/m^2 est de 5.7 V (figure 17).

La Diode 2 est capable de transporter la densité de courant la plus grande et sa luminance est plus intense, pour une tension donnée, comparée à la diode non dopée (D1). Ceci est attribué à la diminution de champ électrique à travers la couche TPD dopé et à l'augmentation de la conductivité des trous sous l'effet de dopage[14]. Ces résultats montrent clairement l'amélioration de l'injection et du transport des trous dans la couche de transport suite au dopage.

La figure 5.18 représente le rendement en courant pour les trois diodes en fonction de la tension.

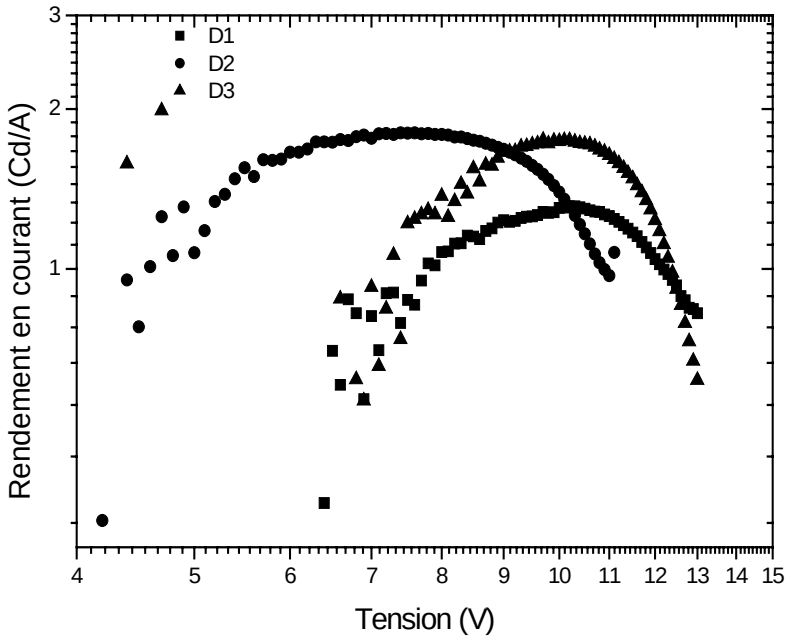


Fig. 5.18. Caractéristiques rendement en courant- tension pour D1, D2 et D3.

Pour les diodes ayant le PVK et TPD non dopé comme des couches de transport de trous, les maxima de rendement d'électroluminescence sont obtenus pour 10 et 10.5 V, respectivement.

Dans le régime de faibles tensions, inférieure à 8V, ces rendement sont plus faibles que ceux à haute tension (entre 8 et 12 V). Un tel comportement est souvent observé dans les OLEDs et il est attribué à la mauvaise balance entre l'injection des trous et l'injection des électrons aux basse tension[15]. Dans la diode 2, le maximum de rendement de luminescence est obtenu sur la plage 4-8.5 V. Ces résultats montrent que le dopage de la couche de transport des trous (TPD) provoque la diminution de la barrière d'injection des trous et améliore la balance des électrons- trous aux basses tensions. En revanche, le maximum de rendement dans la diode 2 (1.8 Cd/A) est comparable à celui de la diode 3. Ceci est probablement due à la diminution de la recombinaison radiative des porteurs due à l'excès de l'injection des trous par rapport à l'injection des électrons.

Les caractéristiques des trois OLEDs sont données dans le tableau 5.3 ci-dessous:

HTL	PVK D3	TPD D1	TPD :2% F4-TCNQ D2
Tension (V) pour 100 mA/cm^2	10.2	10.9	8.7
Tension (V) pour 100 Cd/m^2	8.5	7.7	5.7
Tension (V) pour 1000 Cd/m^2	10.4	9.9	7.9
Maximum de luminance (Cd/m^2)	3670	5100	5800
Gamme de tension (V) pour un maximum de rendement en courant (Cd/A)	10-15 1.7	9-15 1.3	6-9 1.8

Tableau 5.3 . Caractéristiques des diodes D1, D2 et D3.

La décroissance de la tension de fonctionnement dans la diode 2 peut être attribuée à la meilleure injection due à la formation d'une zone de charge d'espace assez fine. Cela permet l'injection par effet tunnel des trous avec une faible barrière.

b. OLED ITO/PEDOT/TPD:2%F4-TCNQ/Alq :DCM/BCP/Alq/MgAg

Nous avons vu dans les OLEDs ITO/PEDOT/PVK/Alq :DCM/BCP/Alq/MgAg que le maximum de luminescence est obtenu pour des épaisseurs de la couche de BCP et la couche active Alq :DCM égales l'une et l'autre à 10 nm. Ceci est attribué au bon confinement des porteurs et bon transfert d'énergie d'Alq vers DCM pour ces deux épaisseurs.

Dans ce paragraphe nous reprenons l'étude précédentes mais en remplaçant PVK par TPD dopé avec 2% de F4-TCNQ d'épaisseurs variables.

L'hétérostructure a aussi la structure ITO/PEDOT/TPD :2%F4-TCNQ(x nm)/Alq dopé DCM(10nm)/BCP(10nm)/Alq(30nm)/MgAg. L'épaisseur x de la couche de TPD dopé varie entre 10 et 40 nm. Les caractéristiques courant- tension de cette structure pour différentes épaisseurs de la couche de transport des trous sont données sur la figure 5.19. Comme comparaison, les caractéristiques des OLEDs sans la couche de BCP sont données sur la même figure.

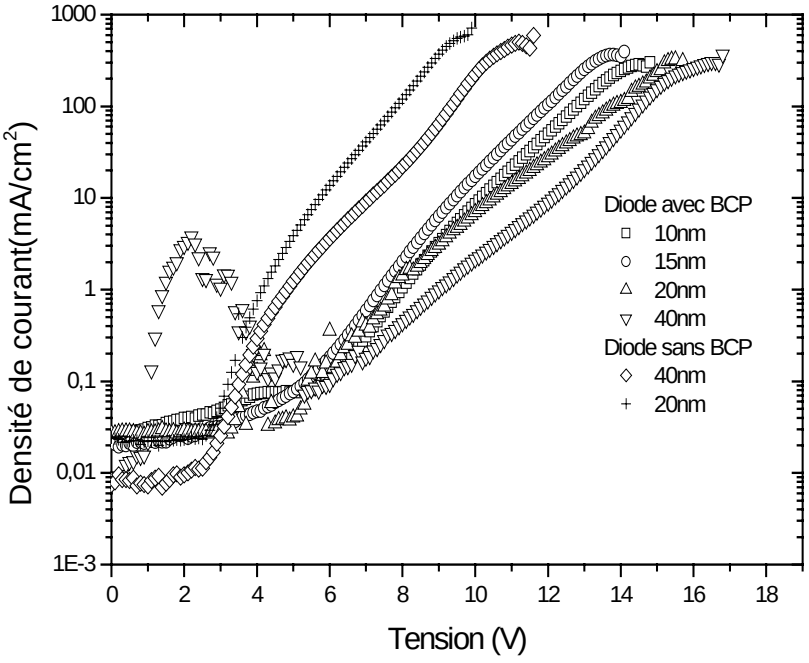


Fig.5.19. Caractéristiques courant- tension des OLEDs à hétéro-structures pour différentes épaisseurs de la couche de TPD:2%F4TCNQ.

Cette figure montre que le courant, pour une tension faible, varie peu lorsque l'épaisseur de la couche de TPD dopé varie. Cette faible variation est attribuée au fait que le courant à basse tension est un courant d'électrons qui dépend peu de l'injection des trous. Dans la région de forte injection, la tension de fonctionnement, pour un courant donné, augmente avec l'épaisseur de la couche de TPD dopée. Ceci est attribué à la distribution de champ électrique dans la couche de TPD dopé. En augmentant l'épaisseur de cette couche, le champ électrique diminue à travers cette couche ainsi que la densité de courant[16].

La figure 5.19 montre aussi que les OLED ayant la couche de BCP possèdent les tensions de fonctionnement les plus élevées par rapport aux OLEDs sans BCP. Ceci montre à nouveau que BCP affecte les propriétés de conduction des électrons dans les OLEDs.

Sur les figure 5.20 et 5.21, nous représentons la variation de la luminance et du rendement en courant fonction de la tension.

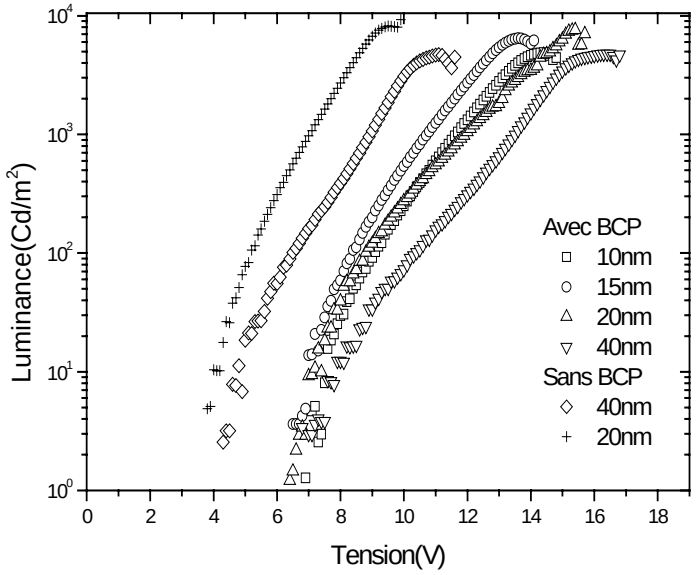


Fig.5.20. Influence de l'épaisseur de TPD :2%F4-TCNQ sur les caractéristiques Luminance- tension

Les résultats obtenus avec les caractéristiques courant- tension sont confirmés par les mesures de luminance. Par conséquent, la luminance la plus élevée est obtenue pour les diodes avec BCP et la tension de fonctionnement la plus faible est pour les diodes sans BCP. En effet, la tension de seuil diminue de 6 V dans les diodes avec BCP à 4 V dans les diodes sans BCP.

Ceci confirme bien que le BCP améliore le confinement des excitons ce qui augmente la luminance par contre augmente la tension de fonctionnement. La figure 5.20 montre aussi que la tension de fonctionnement de luminance augmente avec l'épaisseur de la couche de TPD dopé. Avec les épaisseurs fines de TPD dopé, l'injection des trous est plus facile et par conséquent l'émission de luminescence dans la couche active.

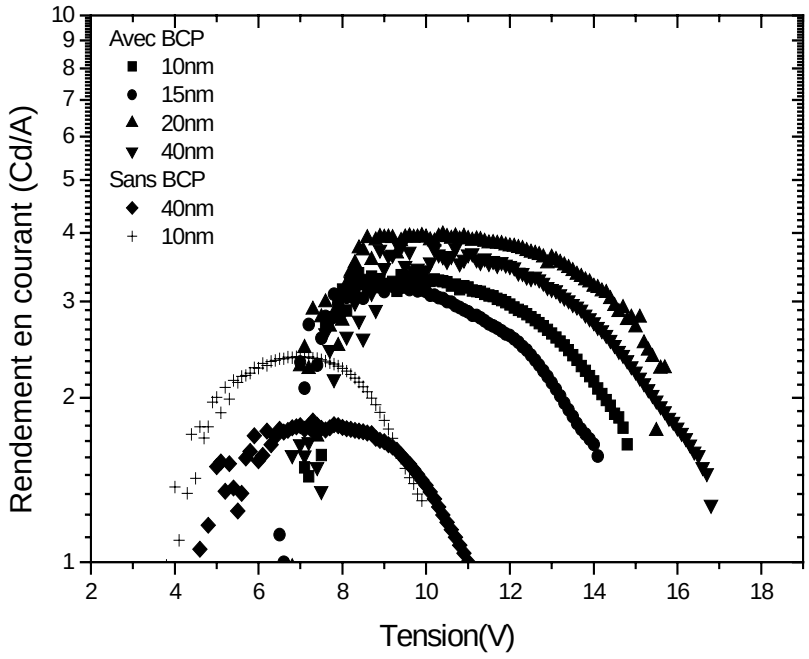


Fig.5.21. Caractéristiques Rendement en courant- tension des OLED ¨pour différentes épaisseurs de TPD :2%F4-TCNQ avec et sans BCP

Les mesures de rendement de luminescence montrent que le maximum est obtenu pour une épaisseur de TPD dopé égale à 20 nm. Cette valeur est une valeur optimale pour la balance des paires électrons– trous. La variation de l'épaisseur de TPD dopé au delà de 20 nm, affecte la balance des porteur de charge ce qui explique la diminution de la luminance pour 10, 15 et 40 nm de TPD dopé. Les caractéristiques des OLED à hétéro-structures ayant la couche de TPD dopé sont données dans le tableau 5.4 ci-dessous :

e(TPD :2%F4TCNQ) (nm)	10	15	20	40
Tension (V) pour 10 mA/cm^2	10	9.5	10.5	12
Tension (V) pour 100 cd/m^2	9	8.3	8.8	10.4
Tension (V) pour 1000 Cd/m^2	11.5	10.6	11.8	13.6
Rendement en courant maximum (Cd/A)	3.4	3.2	4.2	3.7
Luminance maximale (Cd/m^2)	500	6800	8000	4700

Tableau 5.4. Caractéristiques des diodes avec BCP pour différentes épaisseurs de TPD dopé.

Nos résultats montrent que l'utilisation du dopage de type p dans la couche de transport des trous dans les OLEDs à hétéro-structures, contrairement aux OLEDs bicouches, augmente le rendement en courant jusqu'à 4.2 Cd/A mais garde des tensions de fonctionnements élevées (supérieures à 6V). Ce rendement en courant est supérieur à celui donné par X. Zhou et al[15] (1.7 cd/A) en étudiant la structure ITO/TDATA 0.2% F4-TCNQ/TPD/Alq/LiF/Al. Ils ont obtenu des tensions de fonctionnement plus faibles que les notres : 3.4 V pour 100 cd/m^2 et 3.9 V pour 300 cd/m^2. J. Huang *et al*[19] obtiennent un maximum de rendement en courant de 5.2 Cd/A en étudiant la structure ITO/m-MTDATA2%F4TC NQ/TPD/Alq/Bphen/ Bphen :Li/LiF/Al. La tension de fonctionnement pour 100 Cd/m^2 est 2.55 V et elle est de 5.2 V pour 10000 Cd/m^2.

Nous pouvons déduire que les tensions de fonctionnement élevées dans nos diodes sont obtenues avec la présence de la couche de BCP. Pour surmonter cette difficulté de la tension de fonctionnement élevée dans nos diodes, nous avons réalisé des OLED ayant une structure PiN. Cette structure est caractérisée par une couche de transport des trous dopée de type p et une couche de transport des électrons ou de blocage de trous dopée de type n.

Pour cela, nous avons gardé la même structure et nous avons dopé la couche de BCP par un fort donneur d'électrons, le 2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (tBu-PBD).

5.2.2.Structure de type PiN

Deux types de structures sont ainsi élaborées, la première avec la couche d'injection des électrons d'Alq et la deuxième sans la couche d'Alq.

a. OLED ITO/PEDOT/TPD :2%F4TCNQ/Alq :DCM/BCP dopé/Alq/MgAg

La première structure PiN élaborée est formée d'une couche de TPD dopée 2% F4-TCNQ et d'une couche de BCP dopée avec différentes concentrations de PBD:
ITO/PEDOT/TPD :2%F4-TCNQ(20nm)/Alq :DCM(10nm)/BCP :x%tBu-PBD/ Alq(30nm) .
La structure chimique de dopant de type n, le tBu-PBD, et le diagramme d'énergie de la diode sont donnés sur la figure 5.22.

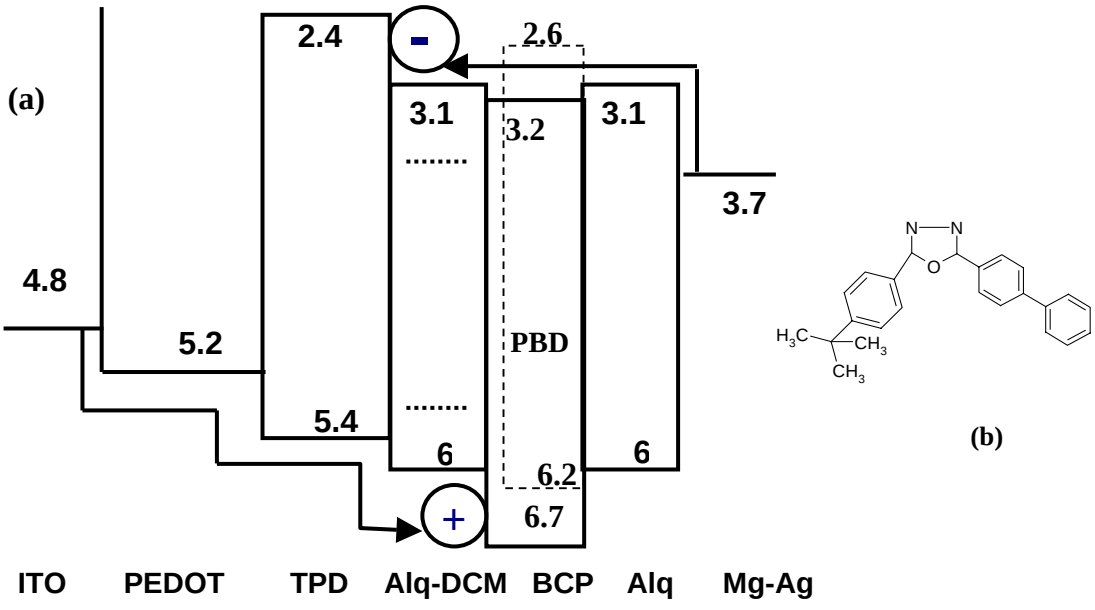


Fig. 5.22.Diagramme d'énergie de la diode(a) et structure chimique de tBu-PBD (b)

Les concentrations de tBu-PBD varient de 0 à 50% en poids dans BCP. Nous continuons à employer le mot ‘‘Dopage’’ quelque soit la concentration mais il est évident que pour des concentrations élevées de tBu-PBD, il serait plus juste de parler de « mélange » que de

dopage. Les caractéristiques courant- tension et luminance- tension sont données sur la figure 5.23 et 5.24, respectivement.

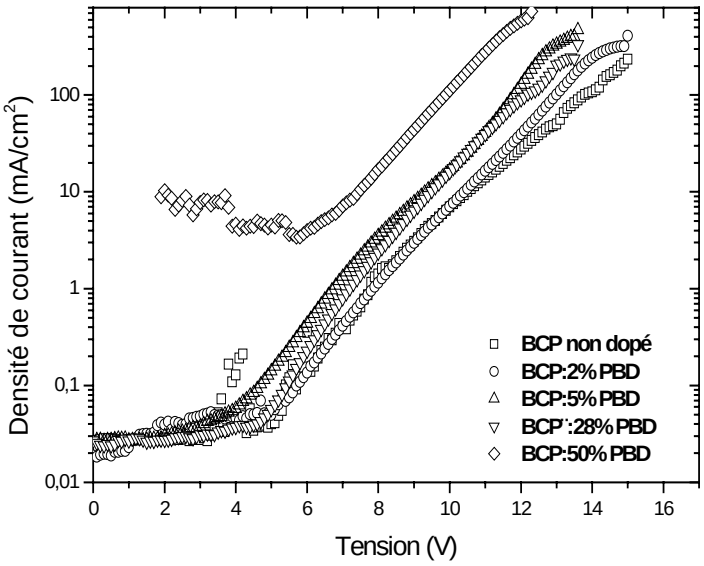


Fig.5. 23. Caractéristiques courant- tension pour différentes concentrations de tBu-PBD

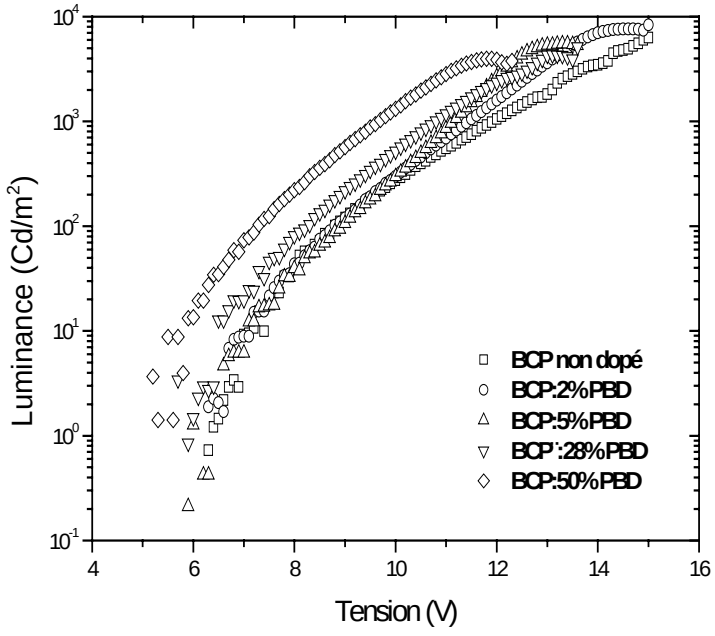


Fig.5.24. Caractéristiques luminance- tension pour différentes concentrations de PBD

La figure 5.24 montre que la tension de seuil diminue lorsque la concentration de PBD augmente. Pour une densité de courant de 10 mA/cm^2, la tension de fonctionnement diminue de 10.4 V pour 2% de PBD à 7.5 V pour 50 % de PBD dans BCP.
La figure 5.25 montre que pour une luminance de 1000 Cd/m^2 la tension de fonctionnement diminue de 12 V pour 0% de PBD à 9.7 V pour 50 % de PBD.

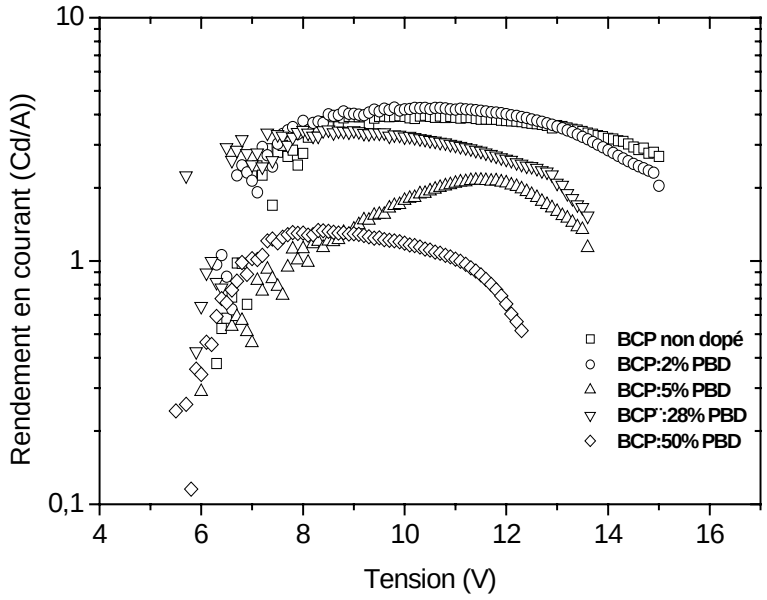


Fig. 5.25. variation de rendement en courant en fonction de la tension pour différentes concentrations de PBD dans BCP.

Ces résultats mettent en évidence que le dopage de la couche de BCP par le PBD améliore la conductivité des électrons. dans la couche de BCP dopée, ce qui réduit les tensions de fonctionnement due au faible champ électrique à travers cette couche[17]. La figure 5.25 montre que la valeur maximale de rendement en courant est obtenue pour une faible concentration de dopant (2%) dans le BCP. Cette valeur de 4.2 Cd/A obtenue à 9.5 V est comparable à celle de la diode ayant le BCP non dopé (4 Cd/A à 9V). Dans ce cas, l'effet de PBD dans le BCP n'est pas encore prononcé. A partir d'une concentration de 5% de PBD dans le BCP, le rendement diminue jusqu'à 2.2 Cd/A à 11 V. Pour une concentration de 50% de PBD dans BCP, le rendement a la valeur la plus faible de 1.3 Cd/A à 7.8V. Cette chute de rendement est attribué à la diffusion du dopant dans la couche active ce qui facilite le « quenching » de luminance et limite la recombinaison radiative[18]. Pour 28% de PBD dans BCP, la diffusion de dopant est limitée et nous avons un rendement de 3.4 Cd/A à 8V.

Les caractéristiques des OLEDs sont données dans le tableau 5.5 :

% PBD dans BCP	0	2	5	28	50
Tension (V) pour 10 mA/cm^2	10.5	10.4	9.3	9.5	7.5
Tension (V) pour 100 Cd/m^2	8.8	8.8	9	8.3	7.3
Tension (V) pour 1000 Cd/m^2	11.8	11.5	11.2	10.8	9.7
Rendement en courant maximum (Cd/A)	4 (9V)	4.2 (9.5V)	2.2 (11V)	3.4 (8V)	1.3 (7.8V)
luminance maximale (Cd/m^2)	8000	7600	5500	4300	3900

Tableau. 5.5. Caractéristiques des OLED pour différentes concentration de PBD.

Ces résultats montrent que le dopage de la couche de BCP par un fort donneur diminue légèrement la tension de fonctionnement.

G. Parthasarathy *et al*[18] ont étudié le dopage de BCP par le lithium dans la structure ITO/BCP/Li/Ag. Ils ont montré que ce dopage entraîne la diminution de la barrière d'injection à l'interface BCP/cathode et introduit des états de gap dans la couche de BCP ce qui facilite le transport de charge. Ceci montre que c'est l'interface organique/cathode métallique qui est responsable de l'amélioration de l'efficacité d'injection des électrons. Pour cela, nous avons supprimé la couche d'Alq et nous avons utilisé la couche de BCP dopé comme une couche de transport des électrons et une couche de blocage des trous en même temps.

b. OLED ITO/PEDOT/TPD :2%F4TCNQ/Alq :DCM/BCP dopé/MgAg

La structure de la diode ainsi élaborée est ITO/PEDOT/TPD :2% F4-TCNQ(20nm)/Alq :2%DCM (10nm)/BCP dopé(10nm)/MgAg.

Les caractéristiques courant- tension et luminance- tension sont représentées sur les figures 5.26 et 5.27, respectivement.

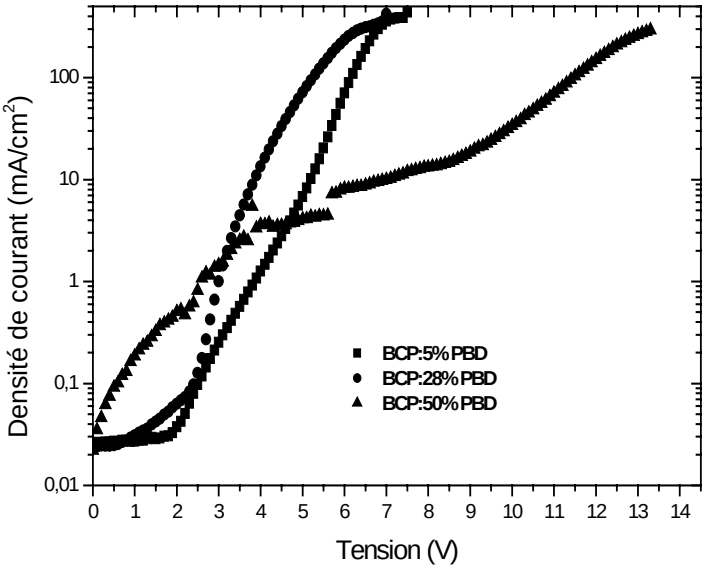


Fig. 5.26. Caractéristiques courant- tension pour différentes concentrations de PBD dans BCP

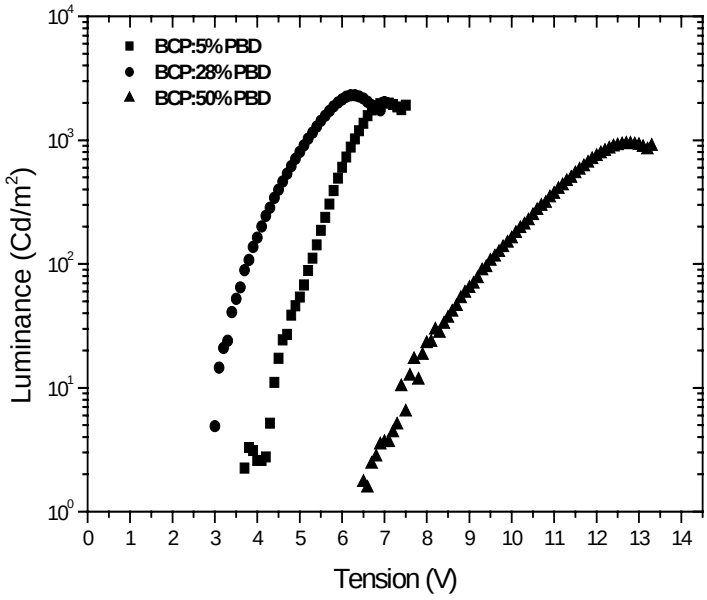


Fig.5.27. Caractéristiques luminance- tension pour différentes concentrations de PBD dans BCP

Pour les trois concentrations de PBD dans la couche de BCP, la tension de fonctionnement prend les valeurs 5.2, 5.3 et 7 V pour 5, 28 et 50% de PBD, respectivement, pour une densité de courant de 10 mA/cm^2. D'autre part, la tension de fonctionnement pour une luminance de 100 Cd/m^2 est de 5.3, 3.8 et 9.5 V pour des concentrations de PBD de 5, 28 et 50%. La tension de fonctionnement de 3.8 V pour 100 Cd/m^2, obtenue pour 28% de PBD, est la plus basse tension de fonctionnement obtenue pour une telle luminance dans les OLED ayant

Mg/Ag comme cathode. Ces résultats montrent que, pour 5 et 28 % de PBD, une meilleure injection d'électrons est obtenue grâce à la diminution de la barrière d'injection à l'interface avec le Mg et à l'augmentation de la conductivité de la couche de BCP dopée. La tension seuil la plus basse est obtenue pour la diode avec 28% de PBD et est de 3 V. Cette tension de seuil est parmi les plus faibles tensions de seuil obtenus dans les OLED. Pour des concentrations élevées de PBD dans le BCP (50%), la tension de fonctionnement augmente notablement. Dans ce cas, vu cette concentration élevée et les niveaux d'énergie de PBD, nous pouvons déduire que l'interface BCP/Mg est modifié. Cela veut dire que nous avons un alliage entre BCP et PBD et le niveau LUMO à considérer n'est plus celui du BCP et pas non plus celui de PBD mais quelque chose entre les deux. Par conséquent, comme le niveau LUMO de PBD est de 2.6 eV et celui de BCP de 3.1 eV et le travail de sortie de Mg est 3.7 eV, nous avons donc une barrière entre 0.6 et 1.1 eV à l'interface. Cela est confirmé par une tension de fonctionnement plus élevée pour 50% de PBD dans la couche de BCP.
La variation de rendement en courant en fonction de la tension est représentée sur la figure 5.28.

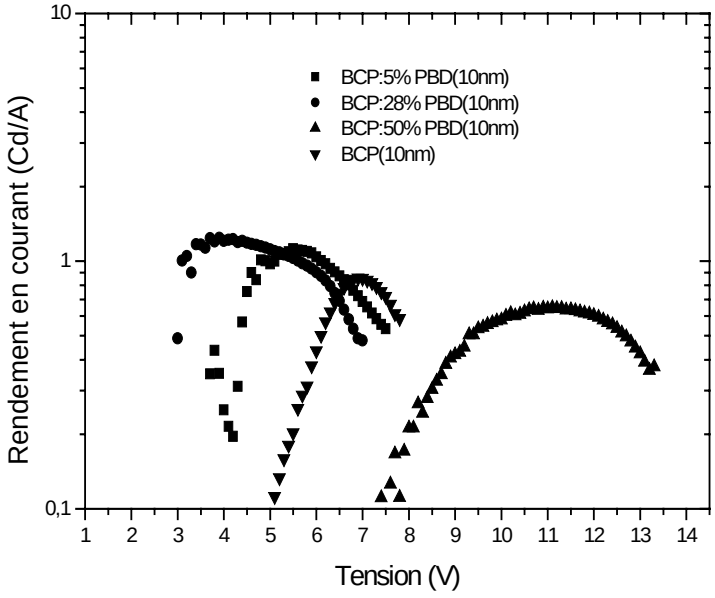


Fig.5.28. Caractéristiques Rendement en courant- Tension pour différentes concentrations de PBD dans BCP

Les résultats obtenus avec les caractéristiques J-V et L-V sont confirmés par les mesures de rendement d'électroluminescence. Les maxima de rendement en courant sont de 0.8, 1, 1.2 et 0.6 Cd/A pour 0, 5, 28, et 50% de PBD dans la couche de BCP, respectivement.

Ces résultats montrent encore que le mélange BCP/PBD 1 :1 ne donne pas de bons résultats. La diffusion de dopant dans la couche active et la perturbation de la balance des paires électron-trou à cause de la modification de la barrière d'injection des électrons sont responsable de ce résultat. Le meilleur compromis est obtenue pour une concentration de 28% de PBD. Il est probable que le dopage de BCP avec une telle concentration, entraîne une zone de charge d'espace très fine à l'interface métallique et par conséquent, une injection d'électrons par effet tunnel. De plus, ce dopage entraîne une chute de tension à travers la couche de BCP due à l'augmentation de la conductivité des électrons[19].

En revanche, le maximum du rendement en courant (1.2 Cd/A) chute par rapport aux OLED ayant la couche d'Alq comme couche de transport d'électrons. Dans ces deux types des OLED nous avons une fuite d'excitons à travers la couche de BCP dopée. Dans les OLED avec Alq les excitons peuvent se recombiner radiativement tandis que dans les OLED sans Alq la recombinaison est non radiative à l'interface métallique. De plus, dans les OLED sans Alq, les électrons sont très rapidement injectés dans la couche active à cause de la forte conductivité et de l'épaisseur fine de la couche de BCP dopée (10 nm). Par conséquent, une densité significative d'électrons traverse la couche active et diffuse dans la couche de TPD avant de former des excitons radiatifs avec les trous. La diffusion de dopant dans les couches organiques a été observée dans plusieurs systèmes. Par exemple, la longueur de diffusion de Li dans la couche d'Alq est de 30 nm et celle dans BCP est de 70 nm. La conductivité des couches organiques dopées Li est de l'ordre de $3\ 10^{-5}$ S/cm. Il en a été déduit que le lithium diminue la barrière d'injection à l'interface organique/cathode, introduisant des états de gap dans le bulk de semi-conducteur organique, et dope ce bulk pour faciliter le transport de charge. En effet, le niveau de Fermi de l'organique se déplace vers le niveau LUMO, indiquant une croissance de la densité des porteurs dans le bulk, et la densité des porteurs dans la couche dopée est de l'ordre de 10^{18} cm^{-3}.

Nous avons montré que l'utilisation d'une couche de BCP dopé à l'interface métallique réduit significativement la tension de fonctionnement. Ce dopage réduit les molécules de BCP à l'interface métallique formant des anions ou des complexes de transfert de charge[20]. Cette formation d'anions a été démontrée par Choong et al[21] sur la réaction entre Alq et Ca. Dans ce cas, des porteurs intrinsèques sont formés dans la couche organique à l'interface métallique et la conductivité de la couche organique augmente.

Les caractéristiques des OLED sont données dans le tableau 5.6:

Concentration de PBD dans BCP (%)	5	28	50
Tension (V) pour 10 mA/cm^2	5.2	3.85	7.1
Tension (V) pour 100 Cd/m^2	5.3	3.8	9.5
Tension (V) pour 1000 Cd/m^2	6.3	5.2	??
Luminance maximale (Cd/m^2)	2000	2300	930
Gamme de tension (V) pour un rendement maximal (Cd/A)	5 - 6 0.9	3.5 - 5 1.2	10 - 13 0.5

Tableau 5.6. Caractéristiques des OLED pour différentes concentration de PBD dans BCP

En conséquence, la barrière d'injection des électrons diminue. Kido et Matsumoto montrent la formation d'anions radicaux d'Alq en le dopant avec Li. Cette formation des anions radicaux affecte les propriétés de photoluminescence d'Alq en provoquant des fortes extinctions d'excitons lorsque Alq est dopé Li avec un rapport Li/Alq=1. En se basant sur leur travail, nous pouvons déduire que les meilleurs résultats obtenus avec un pourcentage de 28% de PBD dans BCP sont attribués à la forte conductivité des électrons dans BCP dopé. En effet, le nombre des anions radicaux formés dans BCP est optimisé à une concentration de 28% de PBD.

L'objet de l'étude qui suit est de limiter les effets de diffusion de dopant sur la luminance en gardant les tensions de fonctionnement faibles.

Pour cela nous avons envisagé trois voies :

1- Limiter la diffusion de PBD par une épaisseur en BCP non dopé d'épaisseur variable.

2- Augmenter l'épaisseur de la zone active (Alq :DCM) en acceptant une région où la luminance est éteinte à l'interface avec BCP dopé.

3- La troisième voie consiste à doper la couche ETL en Alq et à ne pas doper BCP.

c. OLED ITO/PEDOT/TPD:2%F4-TCNQ/Alq:DCM/BCP/BCPdopé/MgAg

La structure de la diode est similaire à la précédente hormis que la couche de BCP est divisé en deux couches, une non dopée à l'interface avec la couche active et l'autre dopée à l'interface métallique. Trois OLEDs sont élaborées :

D1 : BCP :28%PBD (10nm)

D2 : BCP (3 nm)/BCP:28%PBD (7nm)

D3 : BCP (5nm)/BCP :28%PBD (5 nm)

Les caractéristiques luminance- tension et rendement en courant- tension sont données sur la figure 5.29 et 5.30, respectivement.

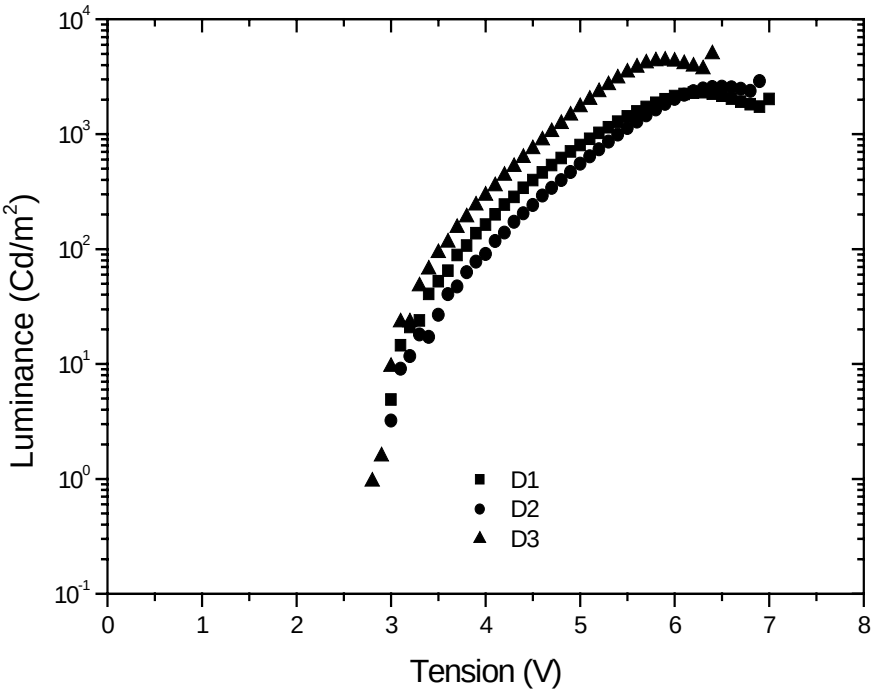


Fig. 5.29. Caractéristiques luminance- tension pour D1, D2 et D3.

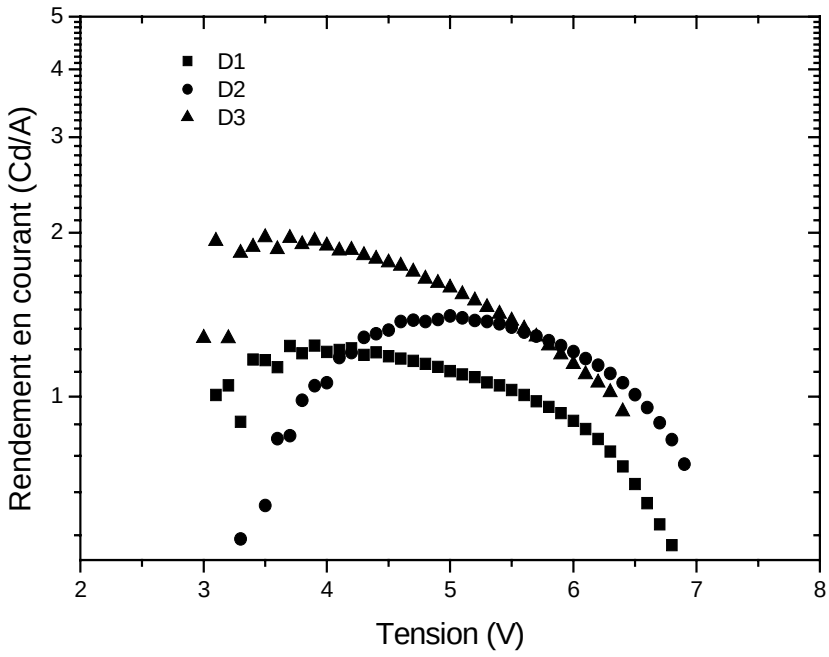


Fig. 5.30. Caractéristiques rendement en courant- tension pour D1, D2 et D3

Les figures 5.29 et 5.30 montrent que la tension seuil est de l'ordre de 2.9 V pour les trois diodes élaborées. La tension de fonctionnement, pour 100 Cd/m^2, est de 3.8, 4 et 3.5 V pour D1, D2 et D3, respectivement. La tension de fonctionnement pour 10 mA/cm^2 est de 3.9, 4.1 et 3.8 V, pour D1, D2et D3, respectivement. Le maximum de rendement de luminescence varie entre 1.2, 1.4 et 2 cd/A pour D1, D2 et D3, respectivement. Le maximum de luminance augmente de 2300 Cd/m^2, 2580 Cd/m^2 à 4380 Cd/m^2 pour D1, D2 et D3, respectivement. Ses résultats confirment nos prévisions sur la diffusion de PBD dans la couche active. Une couche « espaceur » de BCP de 5 nm d'épaisseur améliore le rendement de luminescence et diminue la tension de fonctionnement. J. Huang et al ont utilisé une couche de BPhen de 10 nm entre la couche active (Alq) et la couche de transport d'électrons dopée (BPhen :Li) pour empêcher la diffusion de lithium dans la couche active. Cette couche protectrice bloque la diffusion de Li et empêche l'extinction de luminance par diffusion du dopant dans la couche active.

Les caractéristiques des OLEDs sont données dans le tableau 5.7 :

Couche de blocage des trous	BCP :28%PBD (10nm)	BCP(3nm)/ BCP:28%PBD(7nm)	BCP (5nm)/ BCP :28%PBD(5nm)
Tension (V) pour 10 mA/cm^2	3.9	4.1	3.8
Tension (V) pour 100 Cd/m^2	3.8	4	3.5
Tension (V) pour 1000 Cd/m^2	5.2	5.5	4.7
Luminance maximale (Cd/m^2)	2300	2580	4380
Rendement maximum (Cd/A)	1.2 (3.7V)	1.4 (5V)	2 (3.5V)

Tableau 5.7. Caractéristiques des OLED pour différentes configuration de la couche de blocage des trous

d- OLED ITO/PEDOT/TPD :2%F4-TCNQ/Alq :DCM/BCP :28%PBD/ MgAg

La structure des OLEDs élaborées est ITO/PEDOT/TPD :2%F4TCNQ(20nm)/Alq :DCM(xnm)/BCP :28%PBD(10nm)/MgAg.

Nous avons trouvé précédemment que l'épaisseur optimale de la couche active est de 10 nm. Lors de la diffusion du dopant dans cette couche, cette épaisseur optimale est modifiée par le fait que la zone de confinement effective diminue. Par conséquent, la recombinaison radiative des excitons est effectuée loin de l'interface Alq :DCM/BCP ce qui perturbe la balance des porteurs de charge. Pour cela, nous avons modifié l'épaisseur de cette couche active pour obtenir l'épaisseur optimale et avoir le bon confinement d'excitons.

Les caractéristiques courant-tension et luminance-tension sont représentées sur les figures 31 et 32 respectivement.

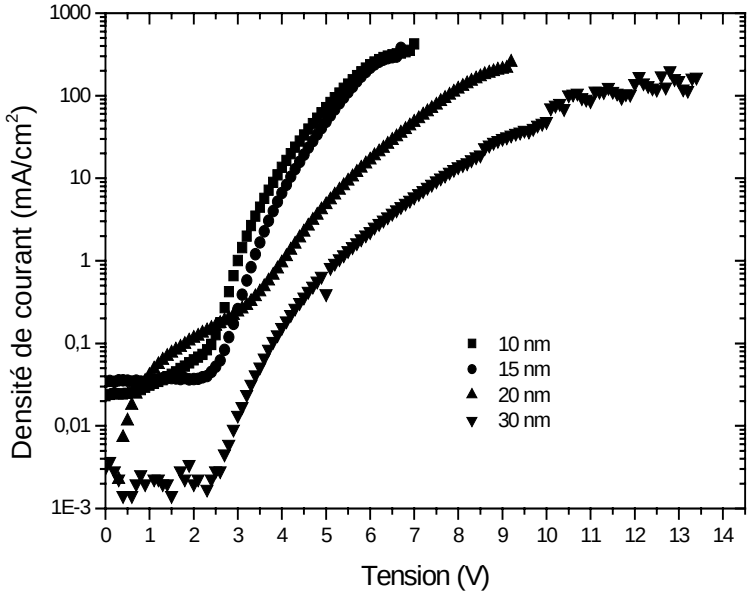


Fig. 5.31. Caractéristiques courant- tension pour différentes épaisseurs de Alq :DCM

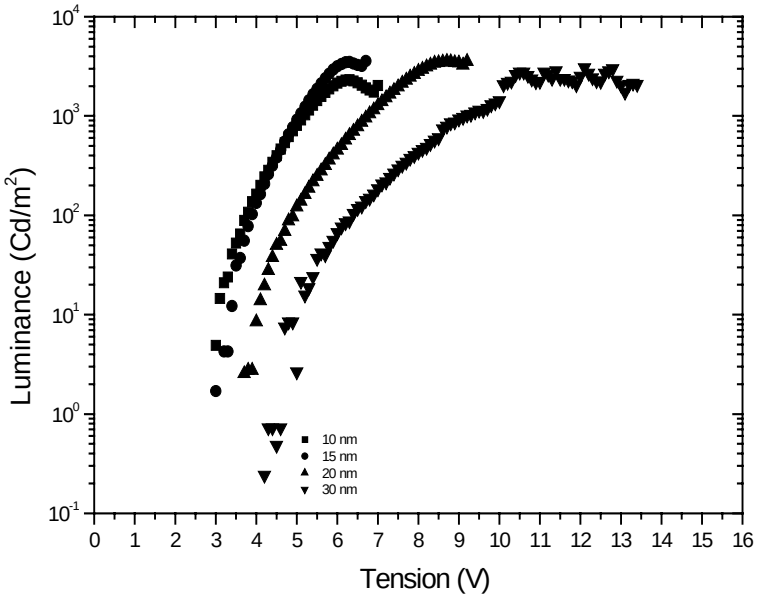


Fig.5. 32. Caractéristiques luminance- tension pour différentes épaisseurs d'Alq :DCM

Nous observons que les densités de courant, les tensions de fonctionnement et la luminance des OLEDs ayant 10 et 15 nm de couche active sont comparables. Pour 20 et 30 nm d'Alq :DCM, les tensions de fonctionnement sont plus élevées. Ainsi, l'influence de dopant dans les couches minces de la couche active est plus prononcé. A partir de ces résultats, nous pouvons déduire que la longueur de diffusion du dopant dans Alq :DCM est inférieur à 15 nm. Au delà de cette épaisseur, la couche Alq :DCM est divisée en deux partie : une partie conductrice, proche de l'interface avec BCP, grâce à la diffusion du dopant et une autre isolante non dopée proche de l'interface avec TPD. Par conséquent, nous avons des densités de courant plus élevées et des tension de fonctionnement plus faibles dans les OLEDs avec 10 et 15 nm de couche active.

La variation de rendement de luminescence en fonction de la tension est représentée sur la figure 5.33.

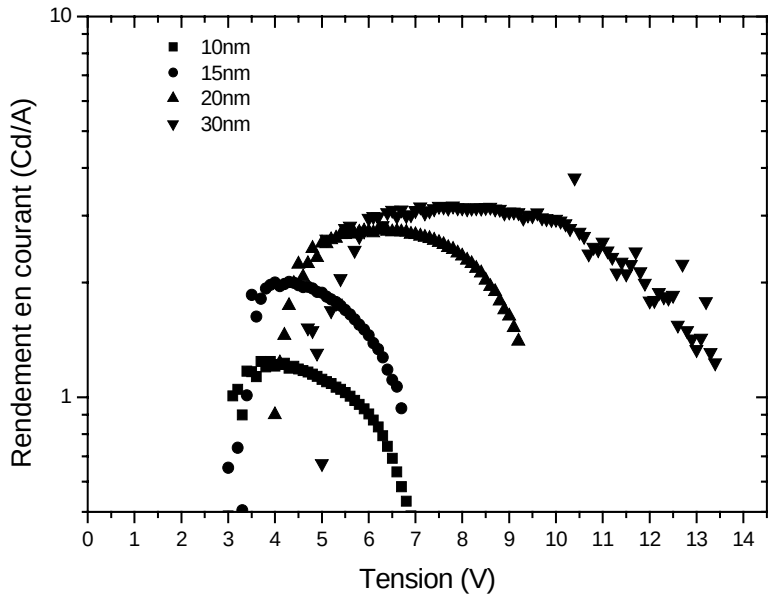


Fig. 5.33. Caractéristiques rendement en courant- tension pour différentes épaisseurs d'Alq :DCM

Contrairement aux OLEDs sans dopage, le maximum de rendement de luminescence est obtenu pour une épaisseur de la couche active égale à 30 nm. Ce rendement augmente de 1.2, 2, 2.8 à 3.2 pour 10, 15, 20, et 30 nm d'Alq :DCM, respectivement. De plus, le maximum de rendement de luminescence pour 30 nm est comparable à celui trouvé précédemment dans les OLEDs sans dopage et ayant une épaisseur de la couche active égale à 10 nm. Ceci confirme

la diffusion du dopant et montre que la longueur de diffusion de PBD dans la couche active est bien inférieure à 15 nm.

Ces résultats confirment ceux trouvés par J. Huang et al où la diffusion de Li favorise l'extinction de luminance dont l'effet est plus prononcé dans les couches minces de la couche active (Alq :DCM). Ils ont trouvé aussi que le maximum de rendement de luminescence est obtenu pour 30 nm de la couche active.

Les caractéristiques des OLEDs sont données dans le tableau 5.8 :

Epaisseur de Alq :DCM (nm)	10	15	20	30
Tension (V) pour 10 mA/cm^2	3.9	4.2	5.6	7.6
Tension (V) pour 100 Cd/m^2	3.8	3.9	4.9	6.4
Tension (V) pour 1000 Cd/m^2	5.2	5.2	6.8	9.2
Rendement maximum (Cd/A)	1.2 (3.7V)	2 (4V)	2.8 (6.1V)	3.2 (7.5V)

Tableau 5.8. Caractéristiques des OLED pour différentes épaisseur de la couche active Alq :DCM.

e-ITO/PEDOT/TPD:2%F4-TCNQ/Alq:DCM/BCP/Alq:x%PBD/MgAg

Ces structures sont formées d'une couche de BCP non dopé de 10 nm et d'une couche de transport d'électrons d'Alq non dopé ou d'Alq dopé avec 50% de PBD (10, 20 ou 30 nm).

La structure est ainsi de la forme ITO/PEDOT/TPD :2% F4TCNQ (20 nm)/Alq :DCM(10nm)/BCP(10nm)/Alq :50%PBD (10, 20 ou 30 nm).

Les caractéristiques luminance- tension et rendement- tension sont représentées sur les figures 34 et 35, respectivement.

La figure 5.34 montre que la tension de fonctionnement diminue lorsque l'épaisseur d'Alq dopé diminue. Ceci montre que le champ électrique n'est pas négligeable et qu'une chute de tension a eu lieu dans cette couche. Par conséquent, l'efficacité du dopant sur la tension de fonctionnement est partielle et la conductivité d'Alq est faiblement améliorée par le dopant.

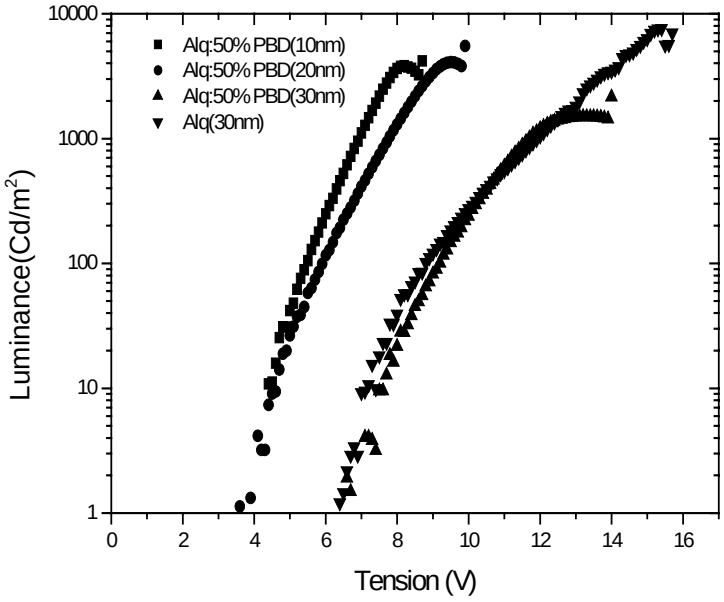


Fig.5.34. Caractéristiques luminance- tension pour différentes épaisseurs d'Alq :50%PBD

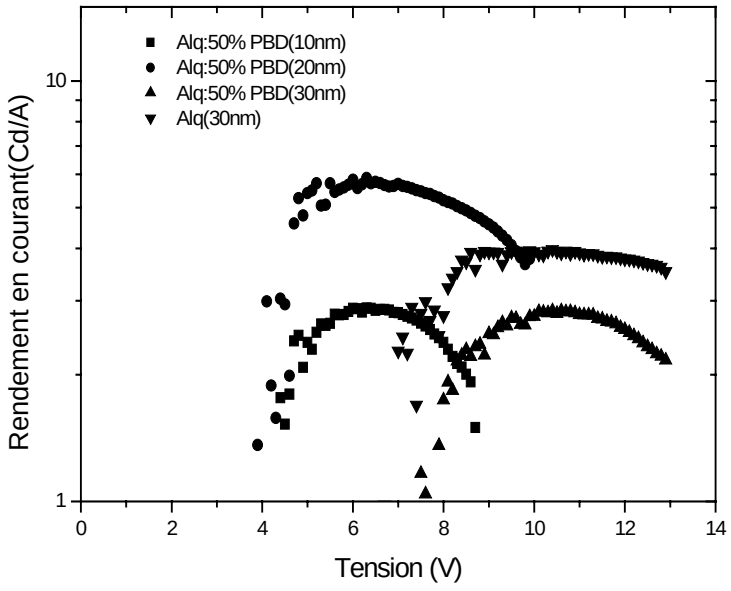


Fig.5.35. Caractéristiques Rendement en courant- Tension pour différentes épaisseurs d'Alq :50%PBD

Les figures 5.34 et 5.35 montrent que pour 30 nm d'Alq et d'Alq :50%PBD, l'effet de dopage sur la tension de fonctionnement et sur le rendement en courant est négatif. Cela est due probablement à la vitesse d'évaporation des deux couches organique, l'Alq et le PBD. La vitesse d'évaporation de PBD est inférieure à celle d'Alq et elle augmente avec le temps. Pour cela nous estimons que pour une épaisseur élevée de Alq :PBD (30 nm), la concentration de dopant est beaucoup plus élevée que 50%. Par conséquent, nous pouvons considérer que l'interface PBD/MgAg est maintenant responsable de l'injection des électrons. Dans ce cas, la barrière d'injection des électrons devient 1.1 eV au lieu de 0.7 eV entre Alq et MgAg. Cette modification de la barrière perturbe significativement l'injection des électrons et par conséquent la balance des porteurs. En plus, la formation des excitons dans cette couche de Alq :50% PBD est plus élevée. Sachant que le PBD crée des centres d'extinction dans les couches organique, nous pouvons déduire que la recombinaison des excitons dans Alq dopé est le plus souvent non radiative ce qui diminue la luminance et le rendement en courant. D'autre part, l'augmentation de la barrière rend plus difficile l'injection des électrons ce qui explique l'augmentation de la tension de fonctionnement de la diode par rapport à celle ayant Alq non dopé. Le maximum de rendement de luminance est obtenu pour 20 nm d'Alq dopé. Ce maximum correspond à 5.8 Cd/A pour une tension de 6V. Ce rendement est le plus élevé des rendements dans les diodes ayant MgAg comme cathode métallique. Il est parmi les rendements les plus élevés trouvés dans les diodes étudiées dans la littérature. Cette valeur est supérieure à celle trouvée par J. Huang et al dans la structure ITO/m-MTDATA :F4-TCNQ/NPB/Alq/Bphen/ Bphen:Li/Al et elle est légèrement inférieure à la valeur trouvée dans la structure ITO/m-MTDATA:F4-TCNQ/NPB/Alq:coumarine/Bphen/Bphen:Li/Al. Notre rendement est supérieur aussi au rendement trouvé par D. Heithecker et al[22] dans la structure ITO/PEDOT/1-TNATA/NPD/Alq/BCP/LiF/Al.

Les meilleures rendements en courant dans la littérature avec leur structure sont :

*ITO/CuPc/NPD/Alq:C545T/Alq/LiF/Al[23]: **27 Cd/A**

*ITO/ITO/TDATA :F4-TCNQ/TPD/Alq:QAD/Alq/LiF/Al[9] : **11 Cd/A**

5.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré l'efficacité du BCP comme une couche de blocage des trous. Nous avons montré l'influence de l'épaisseur de la couche de BCP et de l'épaisseur de la couche active (Alq :DCM) sur les performances des structure à double hétérostructure. Les épaisseurs optimales de BCP et Alq :DCM sont 10 nm pour les deux couches. Avec des telles

épaisseurs nous avons obtenu des rendements en courant de 3.3 Cd/A mais des tension de seuil supérieures à 6V. Pour réduire les tensions de fonctionnement nous avons introduit un fort accepteur (F4-TCNQ) dans la couche de transport des trous (TPD) et un fort donneur (PBD) dans BCP. Avec ce système nous avons pu réduire la tension seuil jusqu'à une valeur inférieure à 3 V et nous avons obtenu une tension de 3.5 V pour une luminance de 100 Cd/m^2 et 4.7 V pour 1000Cd/m^2 en élaborant la structure ITO/PEDOT/TPD :2% F4-TCNQ (20nm)/Alq :2% DCM(10nm)/ BCP (5nm)/BCP :28%PBD(5 nm)/MgAg. En revanche, le maximum de rendement en courant diminue jusqu'à 2 Cd/A. Pour augmenter ce rendement nous avons dopé la couche Alq avec 50% de PBD et gardé BCP sans dopage. Cette structure donne un maximum de rendement en courant de 5.8 Cd/A pour une épaisseur d'Alq :50%PBD de 20 nm ce qui est parmi les rendements les plus élevés trouvés dans les OLED.

Références

[1] S.O. Djobo, J.C. Bernede, K. Napo, Y. Guellil, Materiels Chemistry and Physics. **77**, (2002) 476

[2] H.H. Chang, C.C. Wu, C.C. Yang, C.W. Chen, C.C. Lee, Appl. Phys. Lett. **78**, 574 (2001)

[3] Z.Y.Xie, L.S Hung, ans S.T.Lee, Appl.Phys.Lett.**79,** 1048 (2001)

[4] D.F.O'Brien, M.A. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, App. Phys. Lett. **74**, 442 (1999)

[5] Y. Hamada, H. Kanno, T. Tsujioka, H. Takahashi, T. Usuki, App. Phys. Lett. **75**, 1682 (1999)

[6] M.A. Baldo, F. O'Brien, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Phys. Rev B. **60**, 14422 (1999)

[7] J. Huang, J.B. Nimoth, M. Pfeiffer, K. Leo, J. Appl. Phys. **93**, 838 (2003)

[8] A.R.Brown, D.D.C.Bradley, J.H.Burroughes, R.H.Freind, N.C.Greenham, P.L.Burns, Appl.Phys.Lett. **61**, 2793 (1992).

[9] J. Blochwitz, M. Pfeiffer, M. Hofmann and K. Leo, Synth. Metals. **1**, 9131 (2002)

[10] Z.B. Deng, X.M.. Ding, S.T. Lee, W.A. Gambling, Appl. Phys. Lett. **74**, 2227 (1999)

[11] H.H. Fong, K.C. Lun, S.K. So, Chemical Physics Letters. **353**, 407 (2002)

[12] J. Blochwitz, M. Pfeiffer, M. Hofmann and K. Leo, Synth. Metals **127**, 169 (2002)

[13] J.M. Pearson, M. Stolka, Polymer Monographs. Volume **6**

[14] M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, K. Leo, App. Phys. Lett. **73**, 3202 (1998)

[15] X. Zhou, M. Pfeiffer, J. Blochwitz, A. Werner, A. Nollau, K. Leo, Appl. Phys. Lett. **78**, 410 (2001)

[16] J. Kalinowski, M. Cocchi, G. Giro, V. Fattori, P.D. Marco, J. Phys. D : Appl. Phys. **34**, 2282 (2001)

[17] B. K. Crone, P.S. Davids, I.H. Campbell, D.L. Smith, J. Appl. Phys. **84**, 833 (1998).

[18] G. Parthasarathy, C. Shen, A. Kahn, S.R. Forrest, J. Appl. Phys. **89**, 4986 (2001)

[19] J. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, K. Leo. Appl. Phys. Lett. **80**, 139 (2002)

[20] J. Kido, T. Matsumoto. Appl. Phys. Lett, **73**, 2866 (1998).

[21] V.E. Choong, M.G. Mason, C.W. Tang, Y. Gao. Appl, Phys. Lett. **72**, 2689 (1998)

[22] D. Heithecker, A. Kammoun, T. Dobbertin, T. Riedl, E. Becker, D. Metzdorf, D. Schneider, H.H. Johannes, W. Kowalsky, Appl. Phys. Lett. **82**, 4178 (2003)

[23] A.B. Chwang, R.C. Kwong, J.J. Brown, Appl. Phys. Lett. **80**, 725 (2002)

Conclusion

Conclusion Générale

Ce mémoire a porté sur l'étude des propriétés électriques et optiques de diodes organiques électroluminescentes à hétérostructures. Nous avons particulièrement mis l'accent sur les points suivants:

- Influence de la couche d'injection des trous en PEDOT.
- Influence des couches de blocage de trous
- Influence du dopages des couches de transport, d'injection et/ou de blocage de trous.

Dans la première partie nous avons élaboré des diodes ITO/PVK/Al dominées par l'injection des trous. Nous avons montré que le courant dans ce type des diodes est limité par la charge d'espace avec une distribution exponentielle de pièges. Les mesures d'impédance à température ambiante montrent une excellente cohérence avec les mesures Courant-Tension, par le fait que les paramètres m (issus de la formule $I \sim V^{m+1}$) calculés dans les deux cas sont très proches. La décroissance de la résistance géométrique R_p corrélée avec l'invariance de la capacité géométrique C_p avec la tension sont compatibles avec le modèle du courant limité par la charge d'espace avec une distribution exponentielle de pièges. Ce même type de courant domine aussi dans les diodes ITO/PEDOT/PVK/Alq/MgAg. Les mesures de luminance montrent un faible rendement en courant qui dépasse pas les 2 Cd/A et un rendement quantique externe maximal de 0.78 %. Ces faibles valeurs représentent un obstacle majeur devant le développement des OLED. Une solution pour surmonter cet obstacle est d'insérer dans un premier temps une couche de blocage des trous entre la couche active et la couche de transport des électrons ce qui représente le sujet de la partie suivante de la thèse. Dans cette partie nous avons élaboré des OLEDs à double hétérostructure ITO/PEDOT/PVK/Alq dopé DCM/BCP/Alq/MgAg. Nous avons montré l'efficacité du BCP comme une couche de blocage des trous. Ce matériau possède l'avantage d'avoir un niveau LUMO de même ordre de grandeur que Alq et un niveau HOMO élevé (6.7 eV) ce qui favorise d'un côté l'injection et le transport des électrons à partir de la cathode et de l'autre côté le blocage des trous à l'interface Alq:DCM/BCP.

Nous avons mis en évidence l'influence de l'épaisseur de la couche de BCP et de l'épaisseur de la couche active (Alq :DCM) sur les performances des OLEDs à double hétérostructure. Les épaisseurs optimales de BCP et Alq :DCM sont 10 nm pour les deux couches. Pour cette

géométrie de diodes, nous avons obtenu des rendements en courant de 3.3 Cd/A mais des tensions de seuil supérieures à 6V. Les résultats obtenus dans ces OLEDs à doubles hétérostructures sont intéressants mais les tensions de seuil restent trop élevées. Aussi, la poursuite de notre étude a porté sur les moyens de diminuer les tensions de seuil à des valeurs les plus faibles possibles (proches de la valeur du gap de la couches émettrice).

Pour cela nous avons focalisé notre travail sur le dopage des couches de transport des porteurs de charge. Nous avons introduit un fort accepteur (F4-TCNQ) dans la couche de transport des trous (TPD) et un fort donneur (PBD) dans BCP. Avec ce système nous avons pu réduire la tension seuil jusqu'à une valeur inférieure à 3 V et nous avons obtenu une tension de 3.5 V pour une luminance de 100 Cd/m^2 et 4.7 V pour 1000Cd/m^2 en élaborant la structure ITO/PEDOT/TPD :2% F4-TCNQ (20nm)/Alq :2% DCM(10nm)/ BCP (5nm)/BCP :28%PBD(5 nm)/MgAg. La décroissance des tensions de fonctionnement est due à la réduction de la barrière d'injection des électrons due à l'injection par effet tunnel à travers une zone de déplétion fine à l'interface métallique. Compte tenu des conditions d'élaboration des dispositifs (procédure de fabrication en salle blanche en absence de boîte à gants et transfert des échantillons à l'air), les résultats obtenus se situent à un excellent niveau de performance.

Quand les couches de transport sont dopées, on constate que le maximum de rendement en courant diminue jusqu'à 2 Cd/A certainement du à la diffusion de dopants dans la couches active. Pour augmenter ce rendement nous avons dopé la couche Alq avec 50% de PBD et gardé BCP sans dopage. Cette structure donne un maximum de rendement en courant de 5.8 Cd/A pour une épaisseur d'Alq :50%PBD de 20 nm ce qui est un très bon rendement pour ce type d'OLED.

Nous avons porté une attention particulière à la reproductibilité des résultats afin de pouvoir être sur que notre travail soit transférable à un processus industriels (moyennant des ajustement bien sûr). Afin de compléter cette étude, la recherche des dopants de type n qui possèdent des niveaux LUMO proches des niveaux HOMO des couches de transport d'électrons est nécessaire pour faciliter le transfert de charge et par conséquent améliorer les caractéristiques optoélectroniques des OLED. Nous avons montré que l'utilisation des dopants de type p et n améliorent nettement les caractéristiques optoélectroniques des diodes mais leur diffusion dans la couche active a un effet négatif. L'utilisation d'autres dopants ayant des longueurs de diffusion faibles dans les couches organiques est aussi un point important.