



HAL
open science

Élaboration de dispositifs et matériaux mixtes à base de polymères conjugués électroluminescents

Florian Habrard

► **To cite this version:**

Florian Habrard. Élaboration de dispositifs et matériaux mixtes à base de polymères conjugués électroluminescents. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT: . tel-00130247

HAL Id: tel-00130247

<https://theses.hal.science/tel-00130247>

Submitted on 10 Feb 2007

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

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

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble 1

Spécialité : micro et nanoélectronique

présentée et soutenue publiquement par

Florian HABRARD

le 28 novembre 2006

Élaboration de dispositifs et matériaux mixtes à base de polymères conjugués électroluminescents

Composition du jury

Président : Saïd Sadki

Rapporteurs : Claude Chevrot
André-Jean Attias

Examineur : Laurent Montès

Directeurs de thèse : Thierry Ouisse
Olivier Stéphane

A mon père Guy,

Remerciements

J'ai effectué ma thèse au Laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble, dirigé à mon arrivée par Roland Hérino auquel a succédé Benoît Boulanger. Je les remercie tout deux pour m'avoir accueilli.

Je remercie Claude Chevrot, directeur du Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères et des Interfaces de l'Université de Cergy-Pontoise, et André-Jean Attias, Professeur de l'Université Pierre et Marie Curie et chercheur au Laboratoire de Chimie des Polymères qui m'ont fait tout deux l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de mon travail de thèse. Je les remercie pour l'attention qu'ils ont portée à mon manuscrit et pour l'ensemble des remarques constructives qu'ils ont pu me faire.

Je remercie également Saïd Sadki, Professeur à l'Université Joseph Fourier et chercheur au CEA de Grenoble au Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée dans le Laboratoire Structures et Propriétés d'Architecture Moléculaire qui a présidé mon jury de thèse.

J'exprime également toute ma reconnaissance à Laurent Montès, Maître de Conférences à l'Institut National Polytechnique de Grenoble et chercheur à l'Institut de Microélectronique, Electromagnétisme et Photonique pour avoir pris part à mon jury.

Mes remerciements vont évidemment vers mes deux directeurs de thèse, Thierry Ouisse, qui par sa rigueur et ses grandes qualités scientifiques m'a permis de beaucoup progresser tout au long de ces trois années et sans qui il m'aurait été difficile d'obtenir autant de résultats. Olivier Stéphan, pour toutes les synthèses réalisées, pour m'avoir donné quelques bases de chimie organique mais également pour sa disponibilité et sa bonne humeur.

Merci également à Serge Huant pour m'avoir accueilli dans l'équipe Nano-Optique et Systèmes électroactifs.

Merci à Philippe Gerbier du Laboratoire de Chimie Moléculaire et d'Organisation du Solide de l'Université Montpellier II pour la collaboration mise en œuvre pour la synthèse des copolymères fluorène – siloles.

Un grand merci à Joël Chevrier du Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques du Solide et de l'European Synchrotron Radiation Facility qui m'a permis d'utiliser son Microscope à Force Atomique sans lequel une grande partie de cette thèse n'aurait pas pu se faire.

Je remercie également Yann Kervella, présent au laboratoire au début de ma thèse qui a synthétisé plusieurs polymères et qui a également réalisé les manipulations de chromatographie d'exclusion stérique, et Jean-François Motte que j'ai mis a contribution de nombreuses fois pour m'aider à résoudre des problèmes techniques.

Enfin, je n'oublie pas les personnes que j'ai pu rencontrer et avec qui j'ai pu sympathiser durant ces trois années, Frederico, qui m'a appris beaucoup de chose sur la

Microscopie à Force Atomique, Yannick, qui malgré une constitution fragile tente de persévérer dans le jiu-jitsu, Paolo, Benoît, Hermann, Cédric, Laetitia ...

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I Les polymères conjugués	6
I.1 Propriétés des polymères conjugués	7
I.1.1 Structure électronique	7
I.1.2 Nature des charges et transport de charges dans les polymères conjugués	9
I.1.2.1 Nature des charges dans les polymères conjugués	9
I.1.2.2 Transport de charges dans les polymères conjugués	13
I.1.3 Propriétés de luminescence	14
I.2 Applications des polymères conjugués	16
I.3 Performances des dispositifs à base de polymères conjugués	20
I.4 Les perspectives offertes par les écrans organiques	21
I.5 Conclusion	22
Bibliographie	24
Chapitre II Les matériaux utilisés : polymères et liquides ioniques	27
II.1 Les polyfluorènes	28
II.1.1 Atouts et caractéristiques des polyfluorènes	28
II.1.1.1 Solubilité du polymère	29
II.1.1.2 Propriétés d'émission du polyfluorène	29
II.1.1.3 Stabilité d'émission du polyfluorène	31
II.1.1.3.1 Les interactions interchaînes : formation d'agrégats ou d'excimères de fluorène	32
II.1.1.3.2 Oxydation du fluorène en fluorénone	35
II.1.2 Le polyfluorène C14	40
II.1.3 Le copolymère C14 – C8	41
II.1.4 Le polyfluorène PEO	42
II.1.5 Le polyfluorène CYANO	42
II.1.6 Les copolymères fluorène-siloles	43

II.2 Les sels fondus ou liquides ioniques	44
II.2.1 Les sels d'ammonium	45
II.2.2 Les sels de phosphonium	46
II.3 Synthèse des produits	48
II.3.1 Synthèse des polymères	48
II.3.2 Synthèse des sels	51
II.4 Conclusion	51
Bibliographie	53

Chapitre III Fabrication, principe et caractérisation des diodes électroluminescentes organiques 58

III.1 Les diodes électroluminescentes organiques	59
III.1.1 Composition d'une diode électroluminescente organique	59
III.1.2 Fabrication des échantillons	60
III.1.2.1 L'anode	60
III.1.2.2 Nettoyage des plaques	61
III.1.2.3 Dépôt de la couche de PEDOT : PSS	61
III.1.2.4 Préparation de la solution active	62
III.1.2.5 Dépôt de la couche active	63
III.1.2.6 Dépôt de la cathode métallique	63
III.1.3 Principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques	64
III.1.3.1 Les OLED	64
III.1.3.2 Les OLEC	67
III.1.4 Performances comparées des OLED et des OLEC	74
III.2 Le dispositif expérimental	74
III.3 Conclusion	76
Bibliographie	77

Chapitre IV Performances des dispositifs 80

IV.1 Quelques précisions	81
IV.2 Le polyfluorène C14	82
IV.2.1 Absorption	82
IV.2.2 Photoluminescence et électroluminescence	83
IV.2.3 Performances des dispositifs	84
IV.2.3.1 Les OLED	84
IV.2.3.1.1 Caractéristiques I (V)	84
IV.2.3.1.2 Caractéristiques L (V)	86
IV.2.3.2 Les OLEC	87
IV.2.3.2.1 Caractéristiques électriques : comparaison entre les différents sels utilisés	88
IV.2.3.2.1.1 Le THTDP – TMPP	88
IV.2.3.2.1.2 Le THTDP – TFSI	90
IV.2.3.2.1.3 Le TOA – TFSI	91

IV.2.3.2.1.4 Le THA – TFSI	92
IV.2.3.2.2 Vieillissement	95
IV.3 Résultats obtenus avec les autres polymères	96
IV.3.1 Chromatographie d'exclusion stérique	98
IV.3.2 Absorption	99
IV.3.3 Photoluminescence	101
IV.3.4 Caractéristiques électriques	104
IV.3.4.1 Caractéristiques I (V) et L (V)	104
IV.3.4.2 Caractéristiques I (t) et L (t)	108
IV.3.4.3 Electroluminescence	112
IV.4 Conclusion	114
Bibliographie	117

Chapitre V Etude par Microscopie à Force Atomique de la morphologie des mélanges polymères – sels fondus 120

V.1 La Microscopie à Force Atomique	121
V.1.1 Principe de la microscopie à force atomique	121
V.1.1.1 Détection de forces et rétroaction	121
V.1.1.2 Déplacement de la pointe sur la surface	123
V.1.1.3 La pointe et le cantilever	124
V.1.1.4 Les modes de fonctionnement d'un AFM	124
V.1.2 Le mode EFM	126
V.1.3 Une variante du mode EFM, le mode KFM	128
V.2 Les images obtenues	129
V.2.1 Influence du liquide ionique	129
V.2.2 Influence des groupements fonctionnels	134
V.2.3 Influence de la concentration en liquide ionique	135
V.2.4 Influence de la masse moléculaire du polymère	136
V.2.5 Influence du solvant	136
V.3 Relation entre la morphologie des mélanges et les performances des dispositifs	137
V.3.1 L'interface polymère / domaines de sel	137
V.3.2 Vieillissement des dispositifs	140
V.3.3 Influence de la concentration en sel fondu pour un même couple polymère / sel	143
V.4 Comportement du mélange polyfluorène Cyano – THA-TFSI	147
V.5 Conclusion	153
Bibliographie	155

Conclusion et perspectives 157

Annexes 163

Publications 165

Introduction

L'histoire de l'électronique organique commence dans les années 1950 lorsque Bernanose observe l'électroluminescence d'un matériau organique en appliquant une forte tension sur des couches minces d'acridine orange et de quinacrine [Bernius 2000]. En 1960, Gurnee et Fernandez [Gurnee 1965], deux chercheurs de la Dow Chemical Company, fabriquent une cellule électroluminescente en utilisant une molécule organique dopée, l'anthracène. En 1962, Pope et al. [Pope 1963] réalisent eux aussi une cellule électroluminescente en utilisant des monocristaux d'anthracène. Celle-ci émet dans le bleu sous une tension de polarisation de 400 V. A la fin des années 1960 et au début des années 1970, les dispositifs électroluminescents organiques progressent avec notamment l'utilisation d'une cathode réactive pour faciliter l'injection des électrons dans le matériau électroluminescent. Cependant à cette époque les cellules électroluminescentes sont le plus souvent basées sur des monocristaux épais qui nécessitent l'utilisation de fortes tensions de fonctionnement, inadaptées à un développement commercial.

Parallèlement, en 1973 Walatka et al. [Walatka 1973] découvrent qu'un polymère inorganique, le polynitride de soufre $(\text{SN})_x$ a un comportement métallique. La conductivité à température ambiante du $(\text{SN})_x$ est de l'ordre de 10^3 S.cm^{-1} , inférieure à celle d'un métal très bon conducteur comme le cuivre (6.10^5 S.cm^{-1}) mais largement supérieure à celle d'un isolant comme le polyéthylène par exemple ($10^{-14} \text{ S.cm}^{-1}$). En dessous d'une température critique de 0.3 K, le $(\text{SN})_x$ devient supraconducteur. Le caractère métallique du polynitride de soufre est une propriété intrinsèque du matériau, liée à la présence d'un électron célibataire sur chaque unité S=N, qui peut se déplacer sous l'effet d'un champ électrique. Même si ses propriétés physiques ne permettent pas de le commercialiser, le $(\text{SN})_x$ a ouvert la voie à la recherche de polymères conducteurs.

En 1977, Heeger, McDiarmid et Shirakawa [Shirakawa 1977] montrent qu'un isolant, le polyacétylène, dont la conductivité intrinsèque est inférieure à $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ peut atteindre une conductivité proche de celle d'un métal (10^3 S.cm^{-1}) en l'exposant à des espèces oxydantes ou réductrices. Leurs travaux sont récompensés par le prix Nobel de Chimie en 2000. A la suite du polyacétylène, le même principe a été appliqué avec succès à d'autres polymères organiques (polyparaphénylène, polyparaphénylène vinylène, polythiophène, ...)

Le premier dispositif que l'on puisse véritablement appeler diode électroluminescente organique est fabriqué par Tang et VanSlyke du laboratoire de recherche Kodak en 1987 [Tang 1987]. Leur diode possède une structure multicouche similaire à celle des diodes actuelles, une couche de diamine est utilisée pour l'injection des trous tandis que la

luminescence provient de l'hydroxyquinoline d'aluminium Alq₃. Les performances obtenues avec cette diode sont très encourageantes : un bon rendement quantique (1 %) et de bons niveaux de luminescence à des tensions de quelques volts (1000 cd/m² à 8 V).

Le développement de l'électronique organique est lancé. La diode des chercheurs de Kodak est réalisée à partir de petites molécules, et peu de temps après, en 1990, la première diode électroluminescente à base de polymères est fabriquée par Burroughes et al. [Burroughes 1990]. Ils utilisent un polymère conjugué, le polyparaphénylène vinylène, qui émet une lumière jaune-verte. Rapidement d'autres polymères sont utilisés pour des applications électroluminescentes tels les polythiophènes et les polyphénylènes. En 1991, Fukuda et al. [Fukuda 1991] synthétisent pour la première fois un polyfluorène, utilisé par Ohmori et al. [Ohmori 1991] pour réaliser une diode émettant dans le bleu.

Aujourd'hui, les polymères ne sont pas la seule famille de matériaux utilisés en électronique organique. Une voie utilisant des petites molécules s'est également développée. Les applications de ces petites molécules devraient s'avérer complémentaires de celles des polymères. Elles peuvent également être associées aux polymères pour améliorer les performances des dispositifs électroluminescents.

L'intérêt de l'électronique organique est qu'elle associe les bonnes propriétés de luminescence de certains polymères au faible coût des matériaux et à leur facilité d'utilisation. Cette association fait de l'électronique organique un candidat très sérieux pour remplacer l'électronique inorganique dans certains domaines : l'affichage sur de grandes surfaces, les applications à durée de vie limitée. D'autre part les diodes organiques présentent de nombreux avantages vis à vis de la technologie à cristaux liquides, notamment une consommation énergétique plus faible intéressante pour les appareils portables fonctionnant sur batterie.

Aujourd'hui, les performances des dispositifs organiques sont proches des niveaux commerciaux. Ils ont d'ailleurs été intégrés à quelques produits (écran d'appareil photographique numérique, rasoir électrique, autoradio,...). Seule l'électroluminescence dans le bleu n'est pas arrivée à un niveau de maturité suffisant (notamment au niveau de la durée de vie) pour les standards commerciaux.

Le travail réalisé pendant cette thèse était donc orienté vers l'électroluminescence dans le bleu et l'utilisation des polyfluorènes. Ne disposant pas des équipements adaptés pour atteindre des durées de vie importantes (il nous était impossible de travailler entièrement sous atmosphère contrôlée), notre travail visait plutôt au développement de matériaux nouveaux et originaux ainsi qu'à la compréhension des phénomènes de vieillissement des dispositifs électroluminescents.

La première partie de cette thèse sera consacrée aux polymères conjugués. Nous traiterons en particulier de leurs propriétés électroniques (structure électronique, injection et transport de charges). Nous nous intéresserons également aux applications actuelles des polymères conjugués et à leurs performances comparées aux technologies concurrentes.

Dans une seconde partie nous nous intéresserons plus particulièrement aux produits utilisés pendant cette thèse en nous attardant sur la famille de polymères choisie : les polyfluorènes. Nous verrons pour quelles raisons notre choix s'est porté sur ces polymères en exposant leurs propriétés, leurs points forts et leurs faiblesses. Nous présenterons ensuite les différents polymères synthétisés dont le polyfluorène C14, le polymère de base de ce travail, ainsi que la gamme de polymères développés dans le but d'améliorer les performances des dispositifs. Nous nous attarderons également sur ce qui fait l'originalité de ce travail : les sels fondus (ou liquides ioniques). Enfin, nous clôturerons ce chapitre en présentant brièvement les procédés de synthèse de nos produits.

La troisième partie sera consacrée à la description du procédé de fabrication de nos échantillons ainsi que du dispositif expérimental dont nous disposons pour les caractériser. Dans cette partie, nous nous intéresserons également au fonctionnement des deux types de

diodes organiques électroluminescentes que nous avons réalisés : les diodes « sèches » ou Organic Light-Emitting Diodes (OLED) et les diodes électrochimiques ou Organic Light-emitting Electrochemical Cells (OLEC).

Dans la quatrième partie nous présenterons les performances des dispositifs réalisés avec les différents polymères utilisés durant cette thèse. Nous comparerons tout d'abord les performances des OLED et des OLEC à base de polyfluorène C14 afin d'étudier l'influence des sels fondus. Par la suite, nous comparerons les caractéristiques électriques du polyfluorène C14 avec celles des autres polymères.

Enfin nous consacrerons la cinquième et dernière partie de ce travail aux résultats des caractérisations par Microscopie à Force Atomique que nous avons mises en œuvre pendant ces trois années.

Bibliographie

- [Bernius 2000] M.T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien and W. Wu, *Adv. Mater.*, **12**, 1737 (2000).
- [Burroughes 1990] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns and A.B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
- [Fukuda 1991] M. Fukuda, K. Sawada, S. Morita and K. Yoshino, *Synth. Met.*, **41**, 855 (1991)
- [Gurnee 1965] E. Gurnee, R. Fernandez, *US Patent* 3 172 862 (1965).
- [Ohmori 1991] Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1941 (1991).
- [Pope 1963] M. Pope, H.P. Kallmann, P. Magnante, *J. Phys. Chem.*, **38**, 2042 (1963).
- [Shirakawa 1977] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang and A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578 (1977)
- [Tang 1987] C.W. Tang, S.A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- [Walatka 1973] V.V. Walatka, M.M. Labes, *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 1139 (1973).

Chapitre I

Les polymères conjugués

Sommaire

I.1	Propriétés des polymères conjugués	7
I.1.1	Structure électronique	7
I.1.2	Nature des charges et transport de charges dans les polymères conjugués	9
I.1.2.1	Nature des charges dans les polymères conjugués	9
I.1.2.2	Transport de charges dans les polymères conjugués	13
I.1.3	Propriétés de luminescence	14
I.2	Applications des polymères conjugués	16
I.3	Performances des dispositifs à base de polymères conjugués	20
I.4	Les perspectives qu'offrent les écrans organiques	21
I.5	Conclusion	22
	Bibliographie	24

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation des polymères conjugués. Nous nous intéresserons tout d'abord à la structure électronique de ces polymères, ce qui nous amènera à évoquer le phénomène de conjugaison à l'origine des propriétés bien particulières des polymères conjugués.

L'objectif de cette thèse étant la réalisation de composants électroniques organiques, nous étudierons ensuite les phénomènes d'injection et de transport de charges dans les polymères conjugués en évoquant le concept de *polaron*.

Dans une troisième partie, nous nous intéresserons aux propriétés de luminescence qui confèrent aux polymères conjugués une place de choix dans l'avenir de l'électronique.

Enfin, nous nous intéressons aux applications des polymères conjugués en commençant par présenter les nombreux avantages dont est dotée l'électronique organique vis-à-vis des technologies concurrentes. Nous présenterons ensuite quelques produits commerciaux déjà équipés d'écrans à base de polymères conjugués.

Nous concluons alors ce chapitre en évoquant les perspectives qu'offre l'électronique organique à base de polymères.

I.1 Propriétés des polymères conjugués

I.1.1 Structure électronique

Un polymère organique est composé d'atomes de carbone reliés entre eux par des liaisons covalentes. Un atome de carbone possède quatre électrons périphériques situés sur deux types d'orbitales atomiques différentes : orbitales 2s et 2p. Il y a une orbitale 2s et trois orbitales 2p : $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$. L'orbitale 2s peut s'hybrider avec les trois orbitales 2p pour donner quatre orbitales hybrides sp^3 . Lors de cette hybridation un des deux lobes d'une orbitale sp^3 est beaucoup plus volumineux que l'autre (orbitale dissymétrique) augmentant ainsi le recouvrement avec une autre orbitale au moment de la formation d'une liaison entre deux atomes de carbone. Il en résulte des liaisons plus fortes en comparaison avec des orbitales s et p non hybridées.

Cependant cette hybridation n'est pas la seule possible. Il peut y avoir une hybridation entre l'orbitale 2s du carbone et seulement deux des trois orbitales 2p. Il en résulte trois orbitales hybrides sp^2 et une orbitale non hybridée 2p. Les trois orbitales sp^2 se trouvent dans un plan et forment entre elles des angles de 120° , l'orbitale p restante étant perpendiculaire à ce plan. Lorsque deux atomes de carbone hybridés sp^2 se rapprochent, ils peuvent former une liaison σ forte par recouvrement orbitalaire $sp^2 - sp^2$. Les électrons mis en jeu dans cette liaison sont des électrons s peu mobiles. Les liaisons σ constituent le squelette de la molécule. Parallèlement, les orbitales p non hybridées peuvent se recouvrir latéralement conduisant à ce que l'on appelle une liaison π . L'addition d'une liaison σ et d'une liaison π forme une double liaison C = C.

Dans une molécule conjuguée, il y a plusieurs atomes adjacents hybridés sp^2 , chacun possédant une orbitale p non hybridée. Chaque orbitale p se recouvre symétriquement avec ses deux voisines et les électrons contenus dans ces orbitales ne peuvent être assignés à un

atome particulier : les électrons sont délocalisés, c'est le phénomène de conjugaison. Cette délocalisation entraîne une stabilisation du point de vue énergétique, c'est à dire un abaissement de l'énergie interne de la molécule : énergie de résonance. L'énergie de résonance peut se définir comme le supplément de stabilité de la molécule réelle par rapport à la structure hypothétique dans laquelle les doubles liaisons ne seraient pas conjuguées. Elle est d'autant plus importante que la délocalisation est étendue. Dans le cas des molécules conjuguées comme le benzène, toutes les liaisons ont la même longueur.

Dans un polymère conjugué le problème est différent. Idéalement, on pourrait voir un polymère conjugué comme la répétition régulière de monomères contenant des électrons π , de manière à obtenir une chaîne ne présentant pas d'interruption de la conjugaison : le système d'électrons π serait étendu sur toute la chaîne. Dans ce cas, les liaisons auraient toutes la même longueur et on obtiendrait un métal à une dimension, comparable aux molécules conjuguées où les électrons π ne peuvent pas être assignés à un atome de carbone particulier. Cependant, Peierls a montré qu'une telle structure était instable. La structure stable est une dimérisation des atomes de carbone (ils sont appariés). On obtient une alternance de simples et doubles liaisons carbone – carbone où la double liaison est plus courte que la simple. Cet effet appelé distorsion de Peierls a pour conséquence un dédoublement de la bande d'énergie de la chaîne carbonée. Ainsi au lieu d'avoir une bande d'énergie totalement remplie dans le cas où il n'y a pas de dimérisation, on a deux bandes, l'une pleine et l'autre vide séparées par un gap énergétique. La bande pleine est une orbitale moléculaire liante (orbitale π) appelée HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital tandis que la bande vide est une orbitale moléculaire antiliante (orbitale π^*) appelée LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

Cette structure de bande est à l'origine des propriétés particulières des polymères conjugués. Leur comportement peut être comparé dans une certaine mesure à celui des semiconducteurs inorganiques. Le gap énergétique dont nous venons de parler est compris typiquement entre 1 et 4 eV [Dai 2001]. Il est donc possible comme dans les semiconducteurs de fournir une énergie suffisante à un électron de la HOMO pour le faire passer dans la LUMO. La HOMO peut donc être comparée à la bande de valence des semiconducteurs inorganiques et la LUMO à la bande de conduction. Elles en diffèrent cependant par une étendue en énergie des bandes permises beaucoup plus restreinte que dans un semiconducteur inorganique.

Cependant, comme nous allons le voir par la suite, les électrons excités vers la LUMO ne sont pas des électrons libres comme les électrons de la bande de conduction des semiconducteurs inorganiques. L'évolution d'un polymère conjugué à l'injection de charges est différente de celle des semiconducteurs inorganiques.

I.1.2 Nature des charges et transport de charges dans les polymères conjugués

I.1.2.1 Nature des charges dans les polymères conjugués

Initialement, dans le prolongement de l'analogie faite entre HOMO et bande de valence et LUMO et bande de conduction, le modèle de l'injection de charges dans les polymères conjugués a été considéré comme identique à celui établi pour les semiconducteurs inorganiques. Injection des électrons dans la LUMO du polymère et injection des trous dans la HOMO, créant des bandes d'énergie non remplies dans lesquelles peuvent se déplacer des porteurs libres. Cependant, cette hypothèse a rapidement été mise en défaut. En effet plusieurs études ont montré que des polymères conjugués présentaient une conductivité associée à des porteurs de charges sans spin [Peo 1980] [Ikehata 1980] [Scott 1983], donc pas à des électrons ou des trous qui eux ont un spin demi-entier. Le phénomène de conductivité dans les polymères conjugués est donc différent de celui des semiconducteurs inorganiques.

Considérons le processus d'excitation d'une molécule organique. Dans les molécules organiques comme les polymères conjugués, la géométrie d'équilibre de l'état excité est souvent différente de celle de l'état fondamental. Pour un cycle phényle par exemple, la géométrie d'équilibre est la forme benzénoïque tandis que dans l'état excité, la géométrie d'équilibre est la forme quinoïque.

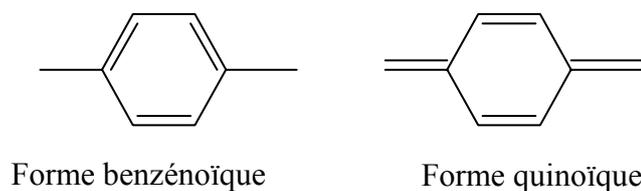


Figure I-1 Géométrie d'équilibre (forme benzénoïque) et à l'état excité (forme quinoïque) du cycle phényle

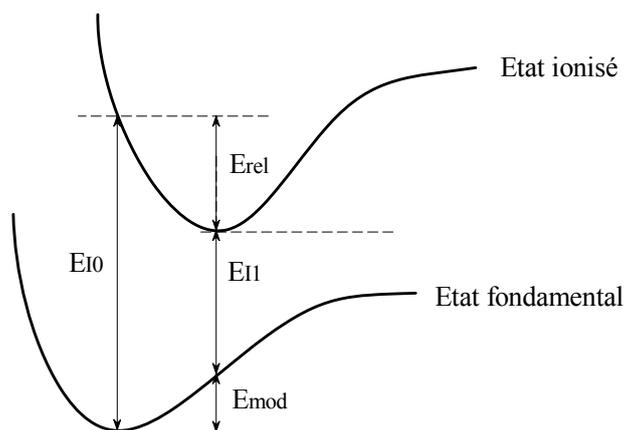


Figure I-2 Processus d'excitation d'une molécule organique

Prenons l'exemple décrit par le schéma ci-dessus, l'excitation de la molécule va nécessiter une énergie E_{10} . Cette excitation sera suivie par une relaxation de la molécule qui va libérer une énergie E_{rel} . D'un point de vue énergétique ce phénomène est équivalent à une modification de la géométrie de la molécule dans son état fondamental pour adopter la géométrie de l'état excité, qui coûte une énergie E_{mod} , suivie de l'excitation de la molécule correspondant à une énergie $E_{11} < E_{10}$.

La modification de la géométrie de la molécule est favorable énergétiquement lorsque le gain en énergie d'excitation $\Delta E = E_{10} - E_{11}$ est supérieur à l'énergie E_{mod} nécessaire à la modification de cette géométrie.

Si l'on s'intéresse aux niveaux d'énergie de la molécule, cette modification de géométrie provoque un décalage ΔE de la HOMO et de la LUMO vers le milieu du gap.

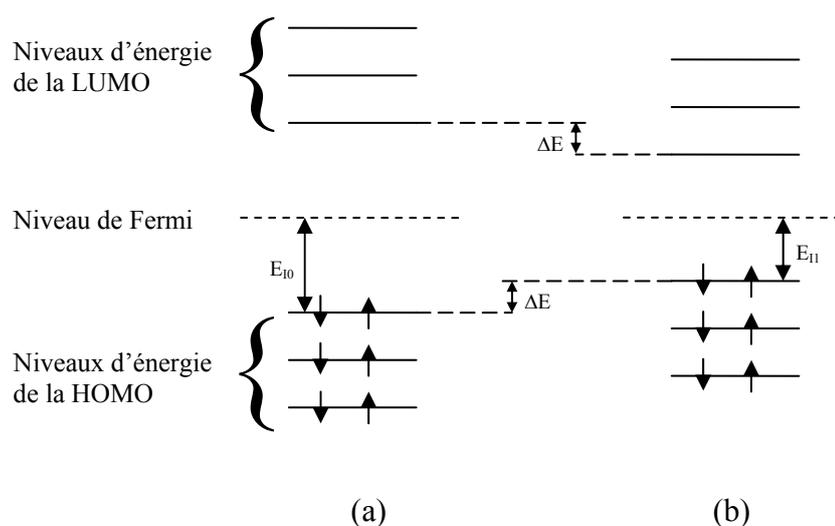


Figure I-3 (a) Niveaux d'énergie de la molécule sans modification de la géométrie et (b) avec modification

Ces considérations vont maintenant nous permettre de comprendre le comportement d'un polymère conjugué lors de l'injection de charges.

Dans un semiconducteur inorganique, l'excitation se traduit par la création d'un trou dans la bande de valence du matériau. Ce processus n'engendre pas de relaxation ni de distorsion du matériau. Le trou est délocalisé dans toute la structure et le semiconducteur acquiert un caractère métallique. Les molécules organiques n'ont pas le même comportement. En effet dans une molécule organique, il peut être énergétiquement favorable de localiser la charge créée sur la chaîne et d'avoir autour de la charge une modification locale de la géométrie de la chaîne. Ceci aboutit comme vu précédemment à la création d'états d'énergie dans le gap due au décalage ΔE de la HOMO et de la LUMO vers le milieu du gap. Si cette énergie ΔE est supérieure à l'énergie E_{mod} nécessaire pour modifier la géométrie du polymère autour de la charge, le processus de localisation est favorable énergétiquement. Cette charge associée à une modification de la structure de la chaîne est appelée un polaron. Un polaron est un ion radicalaire de spin $\frac{1}{2}$ associé à une modification de la géométrie de la structure et à la présence d'états électroniques localisés dans le gap : états polaroniques. D'après les calculs de Brédas et al. [Brédas 1985], la formation de polarons est énergétiquement favorable dans tous les polymères conjugués qu'ils ont étudiés. Il est à noter que dans le cas de la formation de polarons, la bande de valence reste pleine et la bande de conduction reste vide. Il n'y a pas d'apparition d'un caractère métallique dans le polymère puisque l'état à moitié occupé est situé dans le gap.

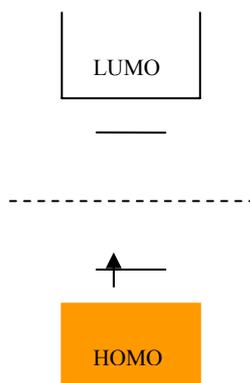


Figure I- 4 Création d'un état polaronique dans le gap après injection d'un trou (éjection d'un électron). Cet état est pris dans la HOMO où il était rempli par deux électrons. Après ionisation, il ne compte plus qu'un électron \rightarrow spin $\frac{1}{2}$.

On peut maintenant considérer le cas où l'on enlève un deuxième électron du polymère. Deux cas sont possibles : soit l'électron est pris à un autre endroit de la chaîne, ce qui aboutit à la création d'un deuxième polaron, soit il est pris sur l'état polaronique déjà existant, menant à la création d'un bipolaron. La formation d'un bipolaron implique que l'énergie gagnée par la modification de la structure soit supérieure à la répulsion coulombienne entre les deux charges de même signe confinées au même point.

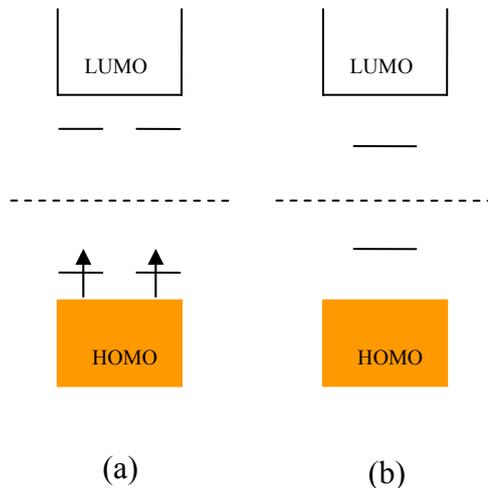


Figure I- 5 On enlève un deuxième électron du polymère. Deux cas possibles (a) l'électron est pris à un autre endroit de la chaîne entraînant la création de deux polarons de spin $\frac{1}{2}$; (b) l'électron est pris sur le même état, on a ainsi création d'un bipolaron, une particule sans spin.

La relaxation de la structure autour de deux charges est plus forte qu'autour d'une seule charge, c'est pourquoi les états bipolaroniques sont plus proches du centre du gap que les états polaroniques. D'après les calculs de Brédas et al. [Brédas 1985], le bipolaron est plus stable thermodynamiquement que deux polarons en dépit de la répulsion coulombienne.

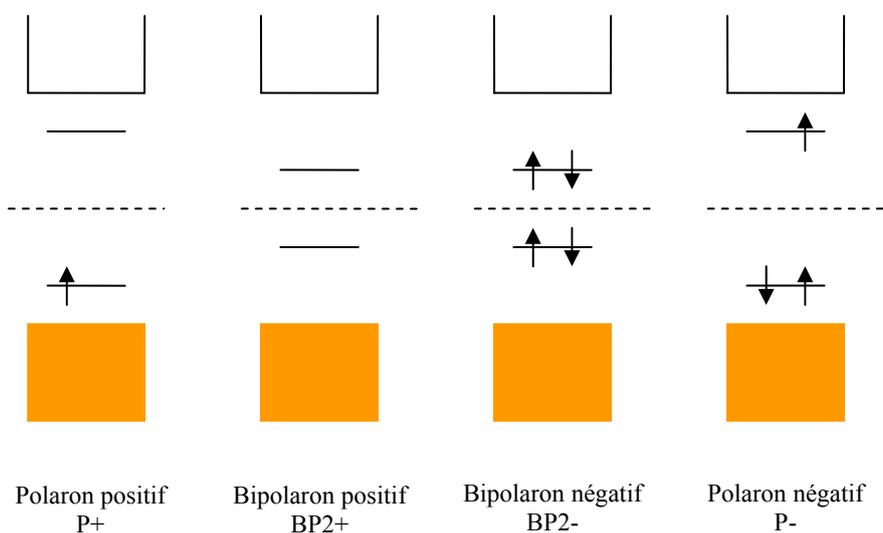


Figure I- 6 Niveaux énergétiques des états polaroniques et bipolaroniques

Lorsqu'un grand nombre de charges a été ajouté dans la structure, le recouvrement des niveaux bipolaroniques aboutit à la formation de bandes bipolaroniques dans le gap. Ainsi, les bipolarons peuvent devenir mobiles sous l'application d'un champ électrique, expliquant le

caractère conducteur des polymères conjugués ainsi que le fait que les porteurs de charge soient sans spin, les bipolarons étant sans spin.

D'autre part ces niveaux bipolaroniques étant des niveaux d'énergie pris dans la HOMO et à la LUMO, il y a un élargissement du gap HOMO-LUMO du polymère lors de la formation de bandes bipolaroniques [Brédas 1985].

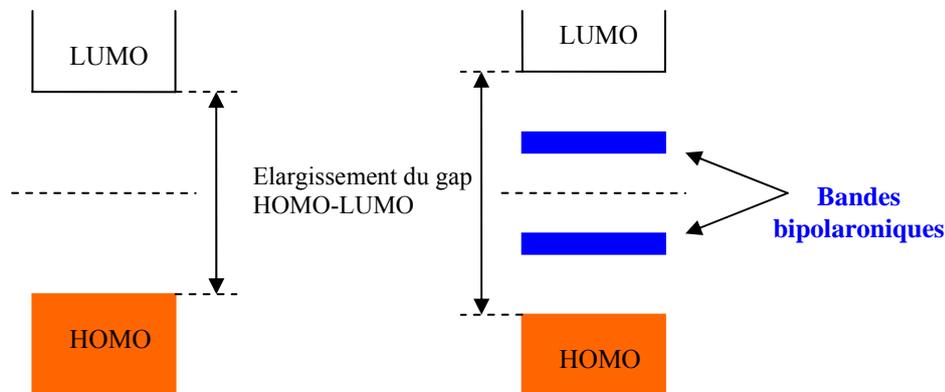


Figure I-7 Niveaux énergétiques des états polaroniques et bipolaroniques avec formation de bandes bipolaroniques

I.1.2.2 Transport de charges dans les polymères conjugués

Comme nous venons de le voir, les charges injectées dans le polymère ne sont pas des porteurs libres comme dans les semiconducteurs inorganiques. La charge est associée à une déformation locale de la chaîne polymère. Cependant, de la même manière que les électrons et les trous libres dans les semiconducteurs inorganiques, les polarons (ou bipolarons) peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électrique le long de la chaîne conjuguée.

La mobilité des porteurs dans les polymères est beaucoup plus faible que dans les semiconducteurs inorganiques. Les mobilités sont typiquement de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans les polymères conjugués contre des valeurs de $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans les bons semiconducteurs inorganiques. Cette différence est due tout d'abord au désordre des polymères comparés aux cristaux des semiconducteurs inorganiques. La présence de pièges pour les porteurs réduit également la mobilité des couches organiques.

La structure des films de polymères est à l'origine des plus faibles mobilités. Les polymères ne se présentent pas sous la forme d'un cristal comme les semiconducteurs organiques, mais plutôt sous la forme d'un enchevêtrement plus ou moins organisé de chaînes polymères. Les porteurs doivent donc se déplacer sur ces chaînes séparées spatialement. La mobilité dans les polymères est donc limitée par les sauts entre unités conjuguées. En effet, les mobilités intrachaînes des trous et des électrons ont été mesurées sur des chaînes d'un polymère de la famille des poly(p-phenylène vinylène) en solution diluée. Les résultats ont donné des mobilités de 0,2 et 0,5 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Hoofman 1998], ce qui signifie que le transport de charges sur une chaîne est relativement rapide mais dans une couche de polymère composée d'un grand nombre de chaînes, le transport est limité par le saut interchaîne. On obtient donc des valeurs de mobilité en couche mince inférieures de quatre ou cinq ordres de grandeur [Blom 1996]. L'organisation des couches est donc un paramètre primordial pour les

propriétés de transport des polymères. L'importance d'un bon arrangement des chaînes polymères pour obtenir un transport de charges efficace a d'ailleurs été mise en évidence par Kambili et al. [Kambili 2000]. Le poly(thiophène) régio-régulier est un des polymères présentant les meilleures mobilités de porteurs ($0,01 - 0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) du fait d'un empilement ordonné des chaînes polymères [Yang 2005]. Cela en fait un des produits les plus utilisés pour la réalisation de transistors organiques.

L'influence de l'organisation des couches a également été démontrée par Redecker et al. [Redecker 1998] [Redecker 1999] qui ont réalisé des mesures de mobilité des trous sur deux polymères identiques de la famille des polyfluorènes. Le premier ayant été déposé sans traitement particulier tandis que le second était déposé sur une couche de polyimide permettant un alignement des chaînes de polymère. Les mesures de mobilité ont montré une augmentation de la mobilité des trous d'un facteur 10 dans le cas du polymère aligné lorsque l'orientation des chaînes est la même que celle du champ électrique. Ce résultat indique donc l'importance de l'ordre dans une couche de polymère pour le transport des charges.

De même le solvant utilisé - dont dépend l'organisation de la couche suivant son pouvoir solvatant - peut avoir une influence sur les mobilités [Geens 2002]. Le même polymère dissout dans le toluène ou le chlorobenzène présente une mobilité des trous de 5×10^{-6} et $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. L'amélioration de la mobilité dans le cas du chlorobenzène a été attribuée à l'agrégation des chaînes de polymère qui induit un couplage intermoléculaire plus important et donc un meilleur transport des trous.

Le transport des porteurs dans un film de polymère se fait donc par sauts intra et interchaînes entre états polaroniques. Les sauts se font entre états proches énergétiquement. La probabilité de transition est fonction de la barrière énergétique entre deux états. L'énergie mise en jeu lors du saut d'un porteur est apportée (ou libérée) par l'absorption (ou l'émission) d'un phonon. Le transport interchaîne est facilité par le recouvrement des orbitales π de chaînes adjacentes.

Plusieurs études [Hilt 2000] ont mis en avant l'influence du dopage des couches de polymères sur le transport interchaîne. Les dopants réduiraient localement la barrière d'énergie interchaîne vue par les porteurs, augmentant ainsi considérablement la probabilité de saut des porteurs d'une chaîne à l'autre. Cet effet se traduit par une augmentation de conductivité de la couche avec l'augmentation du taux de dopage.

Les interactions interchaînes ont donc une forte influence sur la mobilité des porteurs dans les couches de polymères. Plus ce degré d'interaction est important, meilleure sera la mobilité. Cependant cela se fait aux dépens des propriétés de luminescence de la couche. En effet, lorsque les interactions interchaînes sont fortes, des espèces non-émissives se forment réduisant le rendement quantique du matériau [Akcelrud 2003].

I.1.3 Propriétés de luminescence

Le phénomène de luminescence dans les polymères conjugués peut être vu comme la simple recombinaison d'un électron et d'un trou comme dans les semiconducteurs inorganiques. Un électron et un trou situés sur une chaîne polymère peuvent se « capturer » lorsqu'ils entrent dans leur potentiel d'interaction mutuel, le rayon de capture étant d'environ

10 nm. Il se forme alors un état excité appelé exciton qui correspond à une paire électron-trou. La désexcitation de cet exciton produit le phénomène de luminescence.

Deux types d'excitons peuvent être produits, l'exciton singulet et l'exciton triplet. La formation d'un exciton est un problème à deux particules (un électron et un trou) de spin demi-entier (spin $\frac{1}{2}$). Dans ce cas, le nombre quantique de spin total S peut prendre deux valeurs : 0 ou 1. Pour $S = 0$, le nombre quantique magnétique de spin M_s vaut 0, la multiplicité de spin est de un, l'état est donc dit singulet. Pour $S = 1$, M_s peut prendre les valeurs -1, 0 et 1, la multiplicité de spin est donc de trois, c'est un état dégénéré dit triplet. Le rapport entre excitons singulets et triplets est donc de 1 : 3 (trois excitons triplets pour un singulet). Dans les polymères conjugués, seul le singulet peut se désexciter radiativement vers l'état fondamental. Il n'y a pas de couplage radiatif entre le fondamental et les états triplets, ils ne peuvent donc pas se désexciter radiativement.

Théoriquement le rendement d'électroluminescence maximum est donc de 25 %. Cependant plusieurs études [Wilson 2001] ont montré que cette statistique de spin n'était pas toujours respectée et qu'il était possible d'obtenir des proportions d'excitons singulets bien supérieures à 25 %. Ceci s'explique par le fait que dans un polymère conjugué l'interaction entre un électron et un trou dépend de leur spin respectif par l'intermédiaire de l'interaction d'échange. Par conséquent la probabilité de capture d'un électron par un trou est fonction de leur spin respectif [Wilson 2001]. Il a été démontré que dans ce cas l'exciton singulet est favorisé par rapport à l'exciton triplet, permettant d'obtenir des proportions d'excitons singulets supérieures à 25 %. Dans un autre article [Dhoot 2002], les auteurs mettent en avant le fait que la rigidité de la chaîne polymère peut également favoriser la formation d'excitons singulets au détriment des triplets. Enfin, Wohlgennant et al. [Wohlgennant 2001] ont montré que la formation d'un exciton singulet était favorisée par rapport à la formation d'un état triplet, aboutissant à un pourcentage d'états singulets supérieur à 25 %.

Le corollaire de l'absence de couplage radiatif entre état fondamental et état triplet est qu'en photoluminescence, seuls les états singulets peuvent être peuplés. Ainsi, des rendements de photoluminescence proches de 100 % sont possibles avec les polymères conjugués.

D'autres types de recombinaisons peuvent se produire donnant également lieu à l'émission de photons, comme par exemple l'annihilation triplet - triplet. Le couplage entre deux états triplets de deux excitons différents peut aboutir à la création d'un état singulet. Ceci permet de récupérer un peu d'électroluminescence théoriquement perdue si l'on s'arrête à la statistique de spin donnant un exciton singulet pour trois excitons triplets. Enfin, il est tout de même possible d'utiliser la luminescence des excitons triplets en introduisant des métaux lourds (Platine, Rubidium, Iridium) [Cleave 1999] avec un fort couplage spin - orbite : c'est le phénomène de phosphorescence [Friend 1999]. Cette technique permet d'améliorer le rendement de luminescence en s'affranchissant de la limite théorique des 25 % d'excitons singulets. Cependant, étant donné que l'émission du triplet est généralement décalée vers le rouge par rapport à celle du singulet, la longueur d'onde d'émission est alors différente.

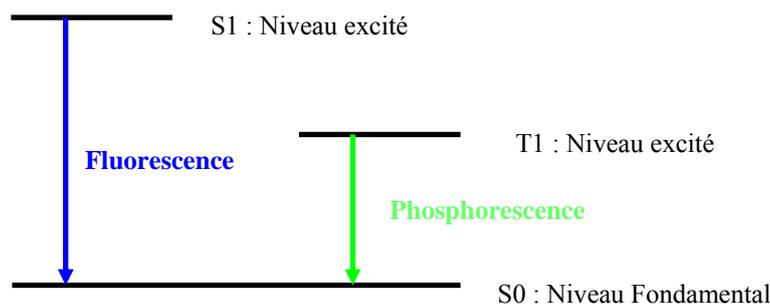


Figure I- 8 Recombinaison radiative des états singulets et triplets

Nous allons maintenant nous intéresser à la manière d'intégrer les polarons et les bipolarons introduits plus haut au phénomène de luminescence. Selon Burroughes et al. [Burroughes 1990], les bipolarons ne sont probablement pas les porteurs de charge mis en jeu dans la formation des polarons excitons d'une part du fait que leur création nécessite la coalescence de deux porteurs de charges et d'autre part à cause de leur faible mobilité et de leur forte localisation qui implique une différence d'énergie entre les deux états bipolaroniques trop faible pour être à l'origine de la recombinaison radiative. Pour ces raisons, ils considèrent que les porteurs de charges sont probablement des polarons. La recombinaison d'un polaron positif et d'un polaron négatif donnerait naissance à un exciton dont la désexcitation produirait le phénomène de luminescence. L'énergie de la lumière émise n'est donc pas égale au gap π - π^* du polymère mais plutôt au gap entre les états polaroniques du polymère.

Plusieurs phénomènes peuvent entraîner une modification de la longueur d'onde d'émission : tout d'abord, la formation d'excimères ou d'agrégats. Ces deux structures provoquent un décalage de l'émission vers les grandes longueurs d'onde, ainsi que généralement une diminution du rendement de luminescence. Nous reviendrons plus en détail dans le chapitre suivant sur l'origine et les propriétés de ces phénomènes.

La photooxydation est une autre source d'altération des propriétés de luminescence des polymères conjugués. Yan et al. [Yan 1994] ont étudié ce phénomène sur le poly(p-phenylène vinylène) en exposant le polymère à une irradiation lumineuse sous air et sous azote. Ils ont montré une extinction de la luminescence de ce polymère proportionnelle au nombre de groupements carbonyles (C = O) incorporés dans le polymère. Le même traitement effectué sous azote n'affecte pas les propriétés de photoluminescence du polymère. Il est donc nécessaire d'éviter au maximum la présence d'oxygène lors de la fabrication de dispositifs à base de polymères conjugués. En effet, la photooxydation crée des défauts dans la chaîne polymère qui jouent le rôle de site de désexcitation non radiative des excitons.

I.2 Applications des polymères conjugués

Depuis la découverte des propriétés de conduction électronique et de luminescence des polymères conjugués, cette classe de matériaux est considérée comme très prometteuse pour des applications dans divers domaines. La principale voie de développement étant l'utilisation

des polymères conjugués dans des dispositifs d'affichage grâce à leurs intéressantes propriétés de luminescence.

Nous détaillerons plus précisément dans le paragraphe suivant les performances atteintes avec les dispositifs à base de polymères conjugués. Cependant on peut déjà avancer que les propriétés de luminosité et de brillance atteignent des niveaux plus que satisfaisants comparés aux standards commerciaux actuels. Si les diodes inorganiques sont sans égal en ce qui concerne la luminosité et la durée de vie [Sheats 2004], le fait qu'elles nécessitent l'application de tensions importantes ainsi que leur faible rendement et leur variété de couleur d'émission réduite laissent une large place au développement de l'électronique organique pour différentes raisons :

- Tout d'abord, les gaps des polymères conjugués vont de 1 à 4 eV, il est donc possible de balayer tout le spectre visible avec cette classe de matériaux.
- Deuxièmement, les semiconducteurs inorganiques à gap direct comme GaAs ne permettent pas de fabriquer des afficheurs de grande taille. Des systèmes à base de ZnS polycristallin ont été développés pour ce type d'application mais leur mauvais rendement et leur faible fiabilité ont empêché leur développement [Burroughes 1990]. De plus, les techniques de dépôt utilisées pour les semiconducteurs inorganiques comme la sublimation et le dépôt en phase vapeur ne sont pas adaptées à la fabrication de dispositifs de grande surface [Kraft 1998]. Les matériaux organiques peuvent en revanche être facilement déposés sur de grandes surfaces à la tournette (« spin-coating ») ou par « impression à jet d'encre » et sont donc un candidat potentiel pour le marché des affichages de grande taille.
- Un autre avantage de l'utilisation des polymères conjugués est leur faible coût et la facilité avec laquelle ils peuvent être mis en œuvre. Par exemple le dépôt d'une couche de polymère se fait le plus souvent par spin-coating. Un procédé simple et peu coûteux comparé aux méthodes d'épitaxie par jet moléculaire utilisées par exemple pour les semiconducteurs inorganiques III-V. Une autre méthode développée utilise un procédé proche de l'impression à jet d'encre pour le dépôt des couches organiques [Pede 1998]. Ces techniques utilisées pour la fabrication de dispositifs à base de polymères sont plus simples et moins onéreuses que celles nécessaires pour les semiconducteurs inorganiques. Cependant d'après Sheats [Sheats 2004], l'intégration des OLED dans des dispositifs de type grand écran de télévision, qui nécessitent une grande fiabilité et une grande précision du fait des attentes déjà élevées des consommateurs ne sera pas facile et nécessitera le développement de chaînes de fabrication nouvelles et onéreuses. Il n'est donc pas certain que dans ce domaine le faible coût des polymères sera réellement un avantage.

Aujourd'hui la plupart des sociétés développant des diodes électroluminescentes organiques misent sur ce produit pour remplacer les écrans à cristaux liquides dans les appareils de type téléphones portables ou Assistant Personnel Numérique (PDA). Les propriétés des écrans organiques sont à même de pallier les faiblesses actuelles des écrans à cristaux liquides :

- Premièrement les niveaux de luminance des diodes organiques sont supérieurs à ceux des cristaux liquides. Théoriquement, le rendement quantique d'électroluminescence d'un matériau organique est censé être le quart du rendement quantique de photoluminescence. Pour un film de polyfluorène dont le rendement quantique de photoluminescence d'une couche mince est proche de 100 %, en électroluminescence le rendement quantique interne devrait approcher 25 %. Avec un tel rendement, les polymères conjugués peuvent être comparés favorablement aux performances des dispositifs à base de cristaux liquides tout en étant moins gourmands en énergie. En effet, les cristaux liquides sont en quelque sorte des vanes de lumière [Dai 2001] qui modulent la lumière émise par un rétroéclairage. Ce système n'est pas économique du point de vue énergétique puisque seule une petite partie de la lumière émise par le rétroéclairage est vue par l'observateur tandis que la plus grande part est filtrée ou bloquée. Avec les dispositifs à polymère au contraire, seul le pixel désiré peut être éclairé, permettant un rendement énergétique bien meilleur. Les gains en énergie de fonctionnement sont très intéressants pour cette gamme d'appareils fonctionnant sur batteries.
- Les écrans OLED permettent également de bénéficier d'un meilleur angle de vue (~ 160 °) et de couleurs plus vives et plus variées que les écrans LCD.
- Ils disposent aussi d'un temps de réponse plus rapide que les cristaux liquides, ce qui permet d'améliorer le débit et la qualité de lecture des vidéos.
- Enfin, la durée de vie de ce type d'appareils est typiquement de deux ans après quoi ils sont remplacés par une nouvelle génération d'appareils [Bernius 2000]. Il n'est donc pas nécessaire de les équiper d'écrans à fabrication onéreuse et atteignant de très longues durées de vie. Les écrans organiques sont tout particulièrement indiqués du fait de leur fabrication économique, leur durée de vie plus limitée actuellement ne posant pas de problème dans ce type d'applications.

Aujourd'hui la majorité des produits commerciaux contenant un écran organique sont réalisés à partir de petites molécules du fait d'un niveau de développement supérieur.

Il existe cependant déjà des produits commerciaux équipés d'écrans à base de polymères :



Figure I- 9 Quelques appareils dotés d'écrans à base de polymères

un téléphone portable Philips, un rasoir électrique Philips également ou un lecteur MP3 lancé par Delta Electronics,

D'autres produits sont encore à l'état de prototypes et ont pour but de présenter les possibilités qu'offrent les écrans à base de polymères conjugués :

- Seiko Epson a par exemple développé un écran couleur de 40 pouces de diagonale,



- Cambridge Display Technology a fabriqué un appareil multifonction (appareil photographique, caméra et lecteur MP3) doté d'un écran polymère à 3,2 millions de pixels.



D'autres applications sont possibles pour les polymères électroluminescents. Il deviendra peut être possible de réaliser des écrans souples et déformables, en utilisant par exemple une feuille en polyéthylène téréphtalate (PET) comme substrat [Kraft 1998]. Dans cette optique, une équipe québécoise a récemment démontré l'utilisation de feuilles de nanotubes de carbone comme électrodes souples dans une diode organique électroluminescente [Aguirre 2006].



Figure I- 10 Ecran enroulable détaché de son électronique de commande

De plus, les polymères conjugués ont la particularité d'avoir une réponse optique anisotrope générant une émission polarisée des films orientés ce qui les rend intéressants pour le rétroéclairage des dispositifs à cristaux liquides [Grell 1998] [Grell 1999].

L'utilisation de dispositifs organiques électroluminescents émettant dans le blanc est même envisagée pour la fabrication de panneaux d'éclairage. Les ampoules à filament ont une luminosité de 15 lumens/Watt, les tubes de type « néons » atteignent 50 lumens/Watt. Avec les polymères il serait possible de réaliser des sources d'éclairage très fines et très légères ayant une meilleure luminosité, une plus grande efficacité et une grande diversité de forme. En 2004, Universal Display Corporation a présenté des diodes blanches dont les performances excèdent 18 lumens/Watt à 6,5 V pour une brillance de 1000 cd/m². On peut également citer le projet OLLA de Philips dont l'objectif est de trouver un successeur aux ampoules actuelles et qui est orienté vers le développement de dispositifs organiques. L'entreprise NOVALED a quant à elle développé une OLED pour l'éclairage émettant dans le vert présentant une efficacité de luminescence de 110 lumens / Watt à 1000 cd / m², soit 50 % de mieux que ce que peut atteindre une diode inorganique. Leur objectif étant de dépasser les tubes luminescents dans le blanc.



Figure I- 11 Panneau d'éclairage de 35 cm² utilisant un polymère émettant dans le blanc (Source : Siemens)

Enfin, des recherches sont menées pour des applications des polymères conjugués dans d'autres filières technologiques comme les cellules photovoltaïques, les mémoires ou les transistors à effet de champ. Nous ne traiterons pas de ces domaines dans ce manuscrit qui se limitera aux applications luminescentes.

I.3 Performances des dispositifs à base de polymères conjugués

La principale faiblesse actuelle des écrans organiques demeure leur durée de vie limitée, principalement pour la couleur bleue. Pour le vert et le rouge des durées de vie de

plusieurs dizaines de milliers d'heures sont atteintes, leurs performances sont donc au niveau des standards commerciaux. Il n'en est en revanche pas de même pour le bleu qui en plus d'une faible durée de vie est également soumis à des problèmes de stabilité de la longueur d'onde d'émission (voir tableau pour des diodes à base de polymères tiré du cours de Bernard Geffroy pour l'école polytechnique <http://www.enseignement.polytechnique.fr/profs/physique/Francois.Anceau/Phy569/Phy%20569B/Amphi/CourssnSi5.pdf>).

Couleur	Rendement de luminescence (en cd / A) à 100 cd / m ²	Durée de vie mesurée (en heures)	Durée de vie extrapolée (en heures) à 1000 cd / m ²
Rouge	1,7	1730 (à 2000 cd / m ²)	~ 210 000
Vert	7,7	2867 (à 2000 cd / m ²)	~ 255 000
Bleu	4,8	510 (à 1425 cd / m ²)	~ 100 000
Jaune	2,1	2420 (à 4000 cd / m ²)	~ 290 000
Orange	0,9	8138 (à 1000 cd / m ²)	~ 320 000
Blanc	5,1	290 (à 1600 cd / m ²)	~ 40 000

Plusieurs facteurs ont été identifiés comme responsables de cette durée de vie insuffisante. Tout d'abord une sensibilité des polymères conjugués à l'oxygène et à l'humidité. Pour plusieurs polymères, le phénomène de photooxydation crée des groupements carbonyles sur la chaîne polymère affectant les propriétés de luminescence.

Afin de préserver le plus longtemps possible les propriétés initiales des polymères il est donc indispensable d'encapsuler les dispositifs sous vide afin de les isoler de l'air ambiant. Les laboratoires les mieux équipés disposent d'une chaîne sous vide qui leur permet de réaliser toutes les étapes de fabrication de leurs dispositifs sans aucun contact avec l'oxygène et l'humidité. Au laboratoire nous n'avons pas les moyens de nous offrir un tel équipement, certaines étapes étaient donc réalisées sous atmosphère ambiante avec inévitablement l'incorporation dans les dispositifs d'une certaine quantité d'oxygène et d'eau. Cela ayant bien entendu une influence négative sur les performances et les durées de vie de nos échantillons.

Pour en revenir aux performances actuelles des dispositifs organiques, on peut comparer les durées de vie actuelles des écrans OLED avec celles des écrans LCD ou plasmas. Les écrans LCD ont des durées de vie d'environ 60 000 heures, les écrans plasmas 30 000 heures et les écrans OLED environ 10 000 heures. La durée de vie des écrans OLED n'est donc pour l'instant pas satisfaisante pour une commercialisation dans des téléviseurs. En revanche, comme nous l'avons évoqué plutôt, elle est suffisante pour être incorporée dans des appareils à plus faible durée de vie, en particulier les téléphones portables qui par leur mode d'utilisation et le développement très rapide de nouvelles générations d'appareils sont en moyenne renouvelés tous les deux ans.

I.4 Les perspectives offertes par les écrans organiques

Selon iSuppli, un des premiers analystes du marché de l'affichage, les livraisons d'afficheurs OLED ont progressé de 59 % en 2005 à 53 millions d'unités. Pour 2006 iSuppli table sur un marché de 88 millions d'unités.

Pour les analystes de DisplayBank, les ventes d'écrans OLED devraient augmenter de 64 % en volume et de 45 % en terme de revenus durant l'année 2006. Certains experts du marché estiment en effet que les ventes d'écrans OLED atteindront les 100 millions d'unités et les 900 millions de dollars de revenus en 2006.

D'après les performances actuelles que fournissent les dispositifs organiques, il est probable que ceux-ci parviennent à s'imposer dans les appareils nomades du fait de la durée de vie limitée de ces appareils et surtout grâce à la plus faible consommation des écrans organiques. L'affichage est par exemple le plus gros consommateur d'énergie des ordinateurs portables. Les dispositifs organiques semblent donc en mesure de trouver leur place sur le marché des petits écrans et des appareils mobiles. En revanche il n'est pas certain qu'ils puissent un jour supplanter les dispositifs à cristaux liquides sur le marché des écrans plats de grande dimension. Cela n'est pourtant pas totalement exclu si l'on prend en compte le problème actuel des économies d'énergie, qui sera à n'en pas douter un des principaux défis de nos sociétés dans un avenir proche. En Californie il est par exemple d'ores et déjà interdit de vendre des téléviseurs qui consomment plus de 3 Watt en mode veille. Les écrans organiques seront peut-être amenés à jouer un rôle dans la réduction de nos dépenses énergétiques.

La possibilité de créer une nouvelle gamme de produits d'affichage, notamment des produits flexibles et légers, est également un point fort des écrans organiques qui pourrait accélérer leur développement. On peut imaginer dans un avenir proche des téléviseurs que l'on pourrait rouler, dérouler, changer de place facilement comme un poster.

Il reste cependant certains points à améliorer, en particulier au niveau de la durée de vie, pour que les écrans organiques se développent en dehors d'applications encore marginales et entrent réellement en concurrence avec les écrans à cristaux liquides.

I.5 Conclusion

L'objectif de ce premier chapitre était de présenter la pierre angulaire de ce travail de thèse, les polymères conjugués.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à leurs propriétés. Nous avons décrit la structure électronique de ces polymères avec en particulier le phénomène de conjugaison décrit par Peierls qui est à l'origine de la création d'une structure de bande dans les polymères conjugués comparable à celle des semiconducteurs inorganiques et qui confère aux polymères conjugués leurs propriétés de conduction électronique. Nous avons ensuite évoqué la nature des charges injectées dans les polymères conjugués en introduisant le concept de polaron. Nous avons alors détaillé les processus de transport des charges dans les polymères conjugués. Nous avons mis en évidence l'influence de l'organisation des films de polymères sur les mobilités des porteurs en raison du phénomène de saut interchaîne qui intervient de manière fondamentale dans le transport de charges dans les polymères conjugués. Nous nous sommes ensuite intéressés aux propriétés de luminescence des polymères conjugués et principalement aux concepts d'exciton singulet et triplet. Nous avons également vu comment intégrer les polarons dans le phénomène de recombinaisons des porteurs.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous sommes passés à un aspect plus pratique des polymères conjugués en détaillant les atouts dont dispose l'électronique à base de polymères conjugués pour s'imposer face aux technologies concurrentes. Nous avons ensuite présenté quelques applications commerciales ou encore à l'état de prototypes qui ont déjà intégré des polymères conjugués.

Au cours de la troisième partie, nous avons présenté les performances actuelles des dispositifs à base de polymères conjugués que nous avons comparé avec celles de son principal rival, la technologie LCD qui est à ce jour plus mature.

Enfin, nous avons clôturé ce chapitre en évoquant les perspectives de marchés offerts à l'électronique organique. Le développement des appareils nomades et les problèmes d'environnement devraient permettre à l'électronique organique d'obtenir une place de choix dans un avenir proche.

Bibliographie

- [Aguirre 2006] C.M. Aguirre, S. Auvray, S. Pigeon, R. Izquierdo, P. Desjardins and R. Martel, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 183104 (2006).
- [Akcelrud 2003] L. Akcelrud, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 875 (2003).
- [Bernius 2000] M.T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien and W. Wu, *Adv. Mater.*, **12**, 1737 (2000).
- [Blom 1996] P.W.M. Blom, M.J.M. de Jong and J.J.M. Vleggaar, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3308 (1996).
- [Brédas 1985] J.L. Brédas and G.B. Street, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 309 (1985).
- [Burroughes 1990] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns and A.B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
- [Cleave 1999] V. Cleave, G. Yahioğlu, P. Le Barny, R.H. Friend and N. Tessler, *Adv. Mater.*, **11**, 285 (1999).
- [Dai 2001] L. Dai, B. Winkler, L. Dong, L. Tong and W.H. Mau, *Adv. Mater.*, **13**, 915 (2001).
- [Dhoot 2002] A.S. Dhoot, N.C. Greenham, *Adv. Mater.*, **14**, 1834 (2002).
- [Friend 1999] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Brédas, M. Lögdlund and W.R. Salaneck, *Nature*, **397**, 121 (1999).
- [Geens 2002] W. Geens, S.E. Shaheen, B. Wessling, C.J. Brabec, J. Poortmans and N.S. Sariciftci, *Organic Electronics*, **3**, 105 (2002).
- [Grell 1998] M. Grell, D.D.C. Bradley, X. Long, T. Chamberlain, M. Inbasekaran, E.P. Woo and M. Soliman, *Acta Polym.*, **49**, 439 (1998).
- [Grell 1999] M. Grell and D.D.C. Bradley, *Adv. Mater.*, **11**, 895 (1999).
- [Hilt 2000] O. Hilt, J.A. Reedijk, H.C.F. Martens, H.B. Brom and M.A.J. Michels, *phys. stat. sol. (b)*, **218**, 279 (2000).
- [Hoofman 1998] R.J.O. Hoofman, M.P. de Haas, L.D.A. Siebbeles and J.M. Warman, *Nature*, **392**, 54 (1998).
- [Ikehata 1980] S. Ikehata, J. Kaufer, T. Woerner, A. Pron, M.A. Druy, A. Sivak, A.J. Heeger and A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1123 (1980).

- [Kambili 2000] A. Kambili and A.B. Walker, *Phys. Rev. B*, **63**, 012201 (2000).
- [Kraft 1998] A. Kraft, A.C. Grimsdale, A.B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 402 (1998).
- [Pede 1998] D. Pede, G. Serra and D. De Rossi, *Materials Science and Engineering C*, **5**, 289 (1998).
- [Peo 1980] M. Peo, S. Roth, K. Dransfeld and B. Tieke, *Solid State Communications*, **35**, 119 (1980).
- [Redecker 1998] M. Redecker, D.D.C. Bradley, M. Inbasekaran and E.P. Woo, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1565 (1998).
- [Redecker 1999] M. Redecker, D.D.C. Bradley, M. Inbasekaran and E.P. Woo, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1400 (1999).
- [Scott 1983] J.C. Scott, P. Pfluger, M.T. Krounbi and G.B. Street, *Phys. Rev. B*, **28**, 2140 (1983).
- [Sheats 2004] J.R. Sheats, *J. Mater. Res.*, **19**, 1974 (2004).
- [Wilson 2001] J.S. Wilson, A.S. Dhoot, A.J.A.B. Seeley, M.S. Khan, A. Köhler and R.H. Friend, *Nature*, **413**, 828 (2001).
- [Wohlgennant 2001] M. Wohlgennant, K. Tandon, S. Mazumdar, S. Ramasesha and Z.V. Vardeny, *Nature*, **409**, 494 (2001).
- [Yan 1994] M. Yan, L.J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M.E. Galvin and T.M. Miller, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 744 (1994).
- [Yang 2005] H. Yang, T.J. Shin, L. Yang, K. Cho, C.Y. Ryu and Z. Bao, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 671 (2005).

Chapitre II

Les matériaux utilisés : polymères et liquides ioniques

Sommaire

II.1 Les polyfluorènes	28
II.1.1 Atouts et caractéristiques des polyfluorènes	28
II.1.1.1 Solubilité du polymère	29
II.1.1.2 Propriétés d'émission du polyfluorène	29
II.1.1.3 Stabilité d'émission du polyfluorène	31
II.1.1.3.1 Les interactions interchaînes : formation d'agrégats ou d'excimères de fluorène	32
II.1.1.3.2 Oxydation du fluorène en fluorénone	35
II.1.2 Le polyfluorène C14	40
II.1.3 Le copolymère C14 – C8	41
II.1.4 Le polyfluorène PEO	42
II.1.5 Le polyfluorène CYANO	42
II.1.6 Les copolymères fluorène-siloles	43
II.2 Les sels fondus ou liquides ioniques	44
II.2.1 Les sels d'ammonium	45
II.2.2 Les sels de phosphonium	46
II.3 Synthèse des produits	48
II.3.1 Synthèse des polymères	48
II.3.2 Synthèse des sels	51
II.4 Conclusion	51
Bibliographie	53

Ce chapitre sera consacré à la présentation des matériaux utilisés pour la fabrication de nos dispositifs. La première partie traitera des différents polymères synthétisés. Ceux-ci font partie de la famille des polyfluorènes. Nous exposerons les raisons qui nous ont orientés vers ce choix avant de nous intéresser en détail à certaines faiblesses des polyfluorènes, en particulier des problèmes de stabilité d'émission qui ont fait l'objet de nombreuses recherches et dont l'origine est aujourd'hui encore sujette à polémique. Nous présenterons alors les différents polymères synthétisés dérivés du polyfluorène qui visaient à améliorer les performances des dispositifs.

Dans un deuxième paragraphe nous présenterons les liquides ioniques. Leur utilisation dans nos dispositifs fait partie de l'originalité de ce travail et leur efficacité est la clé de l'obtention de bonnes performances. Nous préciserons donc les raisons qui nous ont poussés à les choisir.

Enfin, nous clôturerons ce chapitre en présentant brièvement les procédés de synthèse de ces produits.

II.1 Les polyfluorènes

Les polyfluorènes font partie de la classe des polymères à structure rigide au même titre que les polyphénylènes et leurs dérivés. Cette famille de polymères se caractérise par une longueur de conjugaison et une délocalisation des charges étendue du fait d'une planarité importante liée à la rigidité de leur structure.

II.1.1 Atouts et caractéristiques des polyfluorènes

L'utilisation des polyfluorènes pour la fabrication de dispositifs luminescents est intéressante tout d'abord parce qu'ils émettent dans le bleu (autour de 420 nm ce qui correspond à un gap de 2.95 eV). L'émission dans le bleu est l'objet de nombreuses recherches actuellement puisqu'elle est moins bien maîtrisée que l'émission dans le rouge et le vert. Elle est pourtant indispensable pour permettre de balayer tout le spectre visible avec les diodes organiques. Les matériaux émettant dans le bleu peuvent également servir de donneurs, utilisés conjointement à d'autres fluorophores pour obtenir toute une gamme de longueur d'onde d'émission avec un même dispositif [Kido 1994] [Tasch 1997].

Les polyfluorènes disposent d'un excellent rendement de photoluminescence en solution (proche de 1) et en couche mince (0.6 – 0.8), ce qui en fait un des polymères les plus efficaces du point de vue de la luminescence. En comparaison le rendement de photoluminescence du poly(p-phénylène vinylène) en film est de 27 % [Samuel 1995].

D'autre part, il est possible de modifier les propriétés du polyfluorène en greffant des groupements fonctionnels sur le carbone 9 du monomère (voir figure II-1). On peut ainsi contrôler des propriétés telles que la solubilité, la longueur d'onde d'émission, la longueur de conjugaison ou la miscibilité avec le liquide ionique dont nous reparlerons plus tard.

Il est aussi possible de synthétiser des copolymères à base de polyfluorène donnant des propriétés et des couleurs d'émission différentes, comme par exemple en association avec le

thiophène [Donat 2000]. Les polyfluorènes sont la seule classe de polymères qui permet de couvrir toute la gamme de longueur d'onde avec un bon rendement [Bernius 2000].

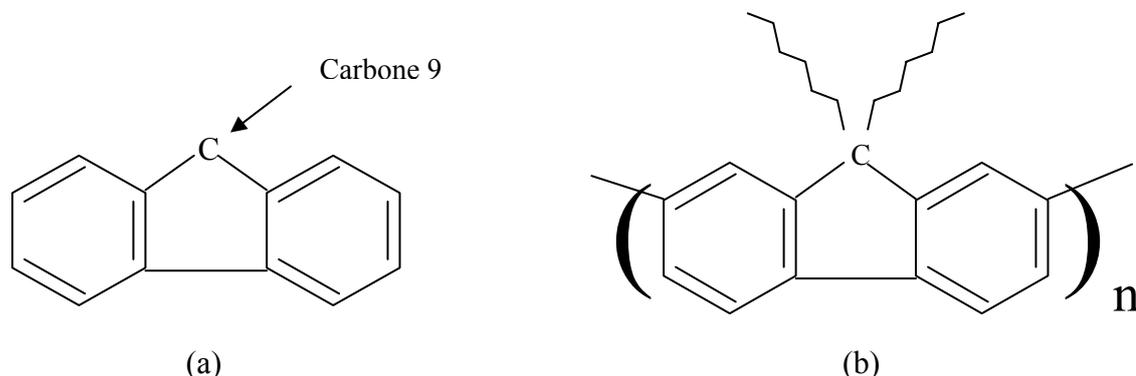


Figure II- 1 (a) Monomère de fluorène et carbone en position 9 ; (b) exemple de greffage de chaînes alkyles (ici hexyles) en position 9 pour améliorer la solubilité du polymère

Nous détaillons par la suite les principales caractéristiques du polyfluorène.

II.1.1.1 Solubilité du polymère

Le monomère fluorène non fonctionnalisé est soluble dans les solvants organiques ; en revanche le dimère l'est beaucoup moins et les oligomères plus longs deviennent rapidement totalement insolubles. Le greffage de chaînes alkyles en position 9 est nécessaire pour obtenir un polymère soluble, facilement utilisable pour la fabrication de dispositifs. Typiquement il est nécessaire de greffer des chaînes d'au moins six atomes de carbone (chaînes hexyles) pour rendre le polymère soluble [Scherf 2002].

La solubilité du polymère a également une influence sur la longueur des chaînes polymères qu'il est possible de synthétiser. En effet, au fur et à mesure que des monomères s'accrochent à une chaîne, celle-ci s'allonge et peut devenir rapidement insoluble, stoppant la croissance des chaînes. Plus un polymère sera soluble, plus les chaînes pourront être longues.

II.1.1.2 Propriétés d'émission du polyfluorène

Le monomère fluorène émet autour de 450 nm. Quand ce monomère est fonctionnalisé par des atomes de brome afin de permettre sa polymérisation, du fait des propriétés attracteurs d'électrons de ces derniers, la longueur d'onde d'émission du monomère dibromé est repoussée dans l'UV. En augmentant la longueur des chaînes et donc la longueur de conjugaison, on réduit le gap du polymère du fait de l'interaction entre un nombre croissant d'états électroniques, on augmente donc la longueur d'onde d'émission du fluorène. Cette longueur d'onde converge vers une valeur de 420 nm atteinte pour des polymères contenant

environ 10 monomères [Klaerner 1998]. Cette longueur d'onde correspond à un gap de 2.95 eV.

Le spectre de photoluminescence du polyfluorène est présenté sur la Figure II- 2.

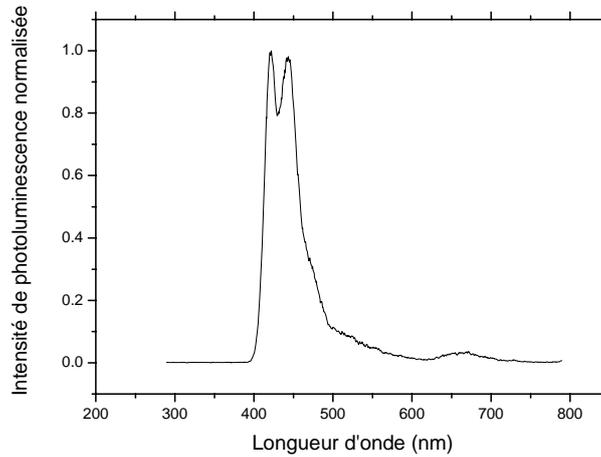


Figure II- 2 Spectre de photoluminescence du polyfluorène en film

On peut observer une structure vibronique avec un premier pic à 420 nm suivi d'un second pic à 445 nm. Cette structure vibronique est liée à la désexcitation radiative entre l'état excité de plus basse énergie et les différents modes vibrationnels du niveau fondamental comme décrit sur la figure suivante.

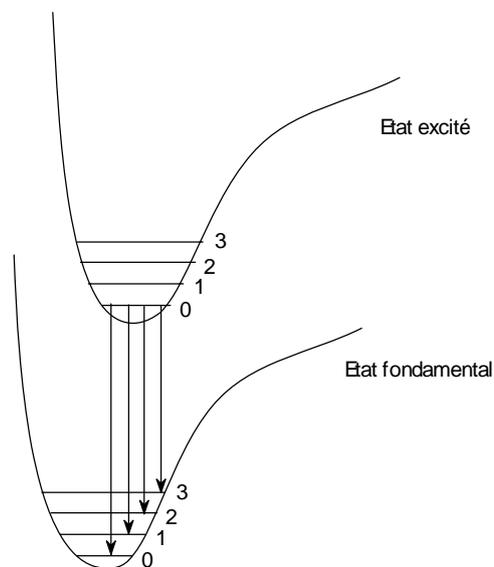


Figure II- 3 Désexcitation d'un électron faisant intervenir les modes vibrationnels du niveau fondamental du polymère

II.1.1.3 Stabilité d'émission du polyfluorène

Un des principaux points faibles du polyfluorène est la modification de son spectre d'émission au cours du temps. Initialement dans le bleu, on observe sous certaines conditions (passage de courant, chauffage, irradiation,... [Kreyen 1998]) l'apparition d'une large bande d'émission à plus grande longueur d'onde autour de 550 nm qui modifie la couleur d'émission et la fait tendre vers le vert et le jaune. Ce comportement est bien entendu néfaste aux performances du polyfluorène puisqu'en plus de perdre l'émission recherchée dans le bleu, ce phénomène s'accompagne d'une baisse de l'intensité lumineuse à environ 10 % de la valeur initiale [Scherf 2002].

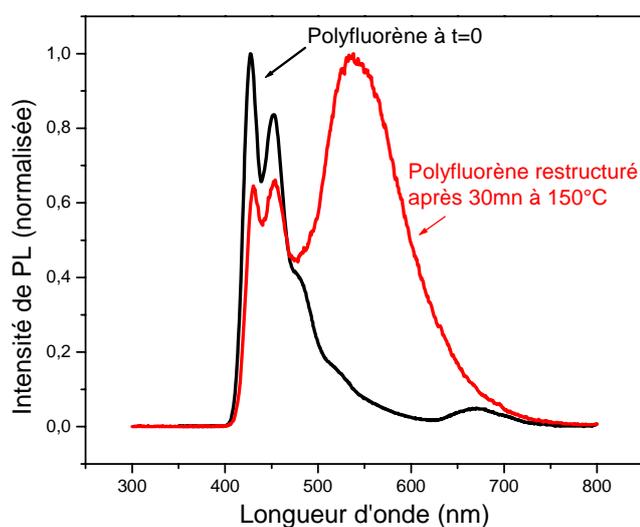


Figure II- 4 Spectres de photoluminescence du polyfluorène en film avant et après recuit

Il est important de noter que l'apparition de cette bande se produit principalement à l'état solide. En solution, lorsque le fluorène est dissous dans un « bon » solvant l'émission ne subit pas de modification. En revanche, on peut également observer l'apparition de cette bande lors de l'utilisation d'un « mauvais » solvant (dichloroéthane) [Grell 1998]. C'est à partir de ce constat que les premières hypothèses formulées ont mis en cause des interactions interchaînes comme responsables de la modification du spectre d'émission. En effet il peut y avoir des interactions interchaînes seulement si les chaînes de polymère sont suffisamment proches les unes des autres. Elles sont donc plus à même de se produire à l'état solide ou lorsque la solution est proche de la limite de solubilité du produit. Dans un « bon » solvant, les chaînes de polymère sont libres et indépendantes de leurs voisines, les interactions interchaînes sont peu probables.

Plus récemment, une nouvelle hypothèse a été avancée, la formation de groupements fluorénone par oxydation du fluorène qui seraient à l'origine du décalage de luminescence vers le jaune et de la baisse de l'intensité de luminescence.

De nombreuses études ont été réalisées visant à identifier l'origine de cette bande afin de remédier à ce comportement pour conserver l'émission dans le bleu qui rend le

polyfluorène intéressant pour le développement de l'électronique organique. Nous détaillons par la suite les deux hypothèses qui ont été développées pour expliquer l'apparition de cette bande d'émission aux grandes longueurs d'onde.

II.1.1.3.1 Les interactions interchaînes : formation d'agrégats ou d'excimères de fluorène

La première explication qui a été avancée est donc la formation d'agrégats lorsque le polymère est déposé en couche mince ou dissous dans un solvant faible. Dans ces conditions les chaînes de fluorène s'empileraient pour former des agrégats, un groupe de plusieurs chaînes polymères partageant leurs électrons π [Nguyen 2000]. Les chaînes seraient suffisamment proches pour que les fonctions d'ondes des électrons π soient délocalisées sur plusieurs chaînes. Ces agrégats se comporteraient comme des pièges de plus faible énergie pour les excitons où ceux-ci se désexciteraient en émettant un rayonnement de plus grande longueur d'onde que sur les chaînes de fluorènes libres.

Cornil et al. [Cornil 1997] ont modélisé les interactions entre plusieurs chaînes polymères et ont montré que dans les agrégats, l'état excité de plus basse énergie est plus faiblement couplé avec le niveau fondamental, expliquant la baisse de l'intensité de luminescence dans les agrégats.

L'autre possibilité avancée est la formation d'excimères. Un excimère est un dimère à l'état excité formé par la rencontre entre un monomère à l'état fondamental et un monomère à l'état excité. L'excitation est alors délocalisée sur les deux monomères. La recombinaison excimère émet à une longueur d'onde plus grande que celle du monomère car l'excimère est énergétiquement plus stable que le monomère excité. Quand un excimère se désexcite, les deux monomères se dissocient. La durée de vie d'un excimère est typiquement de l'ordre de quelques nanosecondes. Les excimères n'existent que dans les milieux denses car une condition importante à la formation d'excimères est une distance entre les deux monomères de 3 ou 4 Å. L'émission excimère réduit le rendement quantique de luminescence d'un polymère car la désexcitation radiative de l'excimère est plus lente et parce qu'elle crée de nombreuses voies de désexcitation non radiatives.

Ces deux explications ont été développées car elles sont cohérentes avec un phénomène ne se produisant qu'en milieu solide ou concentré et pas en solution diluée. De nombreux articles ont été consacrés à l'étude de ces phénomènes. Nous détaillons par la suite les résultats d'études réalisées sur les agrégats et les excimères qui visaient à confirmer la responsabilité de ces espèces sur la modification du spectre d'émission du fluorène :

- Grell et al. [Grell 1998] ont mis en évidence l'influence du solvant utilisé sur le phénomène d'agrégation du polyfluorène lors du dépôt en couche mince, et l'impact de cette agrégation sur le spectre d'absorption d'un film de polyfluorène : un pic dont l'intensité croît avec le temps apparaît lorsque le polymère est dissous dans un mauvais solvant (cyclohexane) trahissant la présence d'agrégats dans le film déposé. L'influence du solvant est visible également sur les spectres de photoluminescence puisque lorsque le spectre d'absorption indique la présence d'agrégats, on voit apparaître deux bandes d'émission autour de 500 et 536 nm sur le spectre de photoluminescence sans traitement particulier du film. Dans un bon solvant

(chloroforme), on ne voit aucune modification, ni du spectre d'absorption ni du spectre de photoluminescence.

- Lee et al. [Lee 2002] ont cherché à différencier les effets de la formation d'agrégats et d'excimères dans les polyfluorènes. Pour cela ils ont appliqué un traitement thermique sous azote à deux copolymères.

Le premier copolymère est un poly(di-hexylfluorène) terminé par des unités anthracènes. Ils n'observent pas de modification du spectre d'émission. En revanche, ils observent une variation du spectre d'absorption. Le traitement thermique ayant une influence uniquement sur l'absorption du polymère, ils ont attribué ces changements à la formation d'agrégats. Pour eux, les agrégats ne modifieraient donc pas l'émission du polymère contrairement à ce qu'ont observé Grell et al. [Grell 1998].

Le deuxième copolymère est composé d'unités di-hexylfluorènes et di-phénylfluorènes, il est terminé par des unités fluorènes non-alkylées. Après recuit, ce copolymère ne présente pas de modification du spectre d'absorption, en revanche la bande d'émission parasite apparaît. Les espèces responsables de cette bande n'apparaissant pas sur le spectre d'absorption, ils ont conclu qu'il s'agissait d'excimères. En effet, les excimères n'existent qu'à l'état excité, ils ne peuvent pas être excités directement, ils ne modifient donc pas le spectre d'absorption du polymère. Leur influence ne peut être observée que sur le spectre d'émission.

Selon Lee et al., les agrégats modifieraient donc le spectre d'absorption d'un polymère mais ne seraient pas la cause de l'apparition de la bande d'émission parasite. Cette bande serait entièrement due à la formation d'excimères.

Plusieurs stratégies ont donc été élaborées pour remédier à la formation de ces excimères ou agrégats. Par exemple en jouant sur les groupements greffés en position 9 du monomère fluorène :

- Lee et al. ont étudié l'influence de la longueur des chaînes alkyles greffées sur le carbone 9 sur l'apparition de la bande d'émission parasite [Lee 1999]. Pour cela ils ont comparé les spectres de photoluminescence d'un polymère fonctionnalisé par des chaînes hexyles avec un polymère contenant des chaînes octyles. Sans être totalement supprimée, l'intensité de la bande d'émission à 550 nm est considérablement réduite avec les chaînes les plus longues. Ce résultat tendrait à prouver qu'un phénomène d'agrégation des chaînes polymériques est bien mis en jeu dans la modification du spectre de luminescence du polyfluorène, et que cette agrégation peut être atténuée par l'utilisation de substituants volumineux en position C9.

- Setayesh et al. [Setayesh 2001] ont greffé des dendrimères, des groupements beaucoup plus volumineux sur le carbone 9 du monomère fluorène. En utilisant des dendrimères de polyphénylène, ils ont montré qu'ils pouvaient supprimer l'apparition de la bande parasite même après un recuit de 24 heures à 100°C. Ce type de traitement thermique engendre habituellement une modification rapide du spectre de luminescence du polyfluorène.

Ces dendrimères étant orientés perpendiculairement à la chaîne polymérique, ils empêcheraient toute forme d'empilement. Ils ont d'ailleurs montré par diffraction X que les couches de ce polymère étaient amorphes (au contraire, les zones d'agrégations présentent une structure ordonnée).

L'utilisation des dendrimères a cependant montré ses limites puisque Pogantsch et al. [Pogantsch 2002] ont montré qu'après 30 minutes de fonctionnement continu, une diode électroluminescente à base de polyfluorène fonctionnalisé par des dendrimères présente la bande d'émission à 2.3 eV.

- D'autres équipes [Yu 2000] [Zeng 2002] ont utilisé la fonctionnalisation spiro pour réduire la formation de la bande d'émission attribuée à la formation d'agrégats ou d'excimères. Cette fonctionnalisation consiste à attacher deux monomères fluorènes par le carbone 9 qu'ils ont en commun. Du fait de l'interaction entre les nuages d'électrons π des deux monomères, la structure va adopter une conformation qui rend peu probable la formation d'agrégats. Les unités fluorènes se placent dans deux plans perpendiculaires.

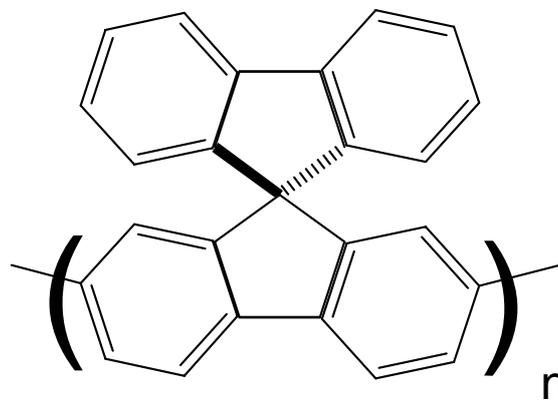


Figure II- 5 Fonctionnalisation spiro du polyfluorène

Le polymère est ainsi plus stable aux traitements thermiques. Le spectre de photoluminescence est tout de même modifié, mais à des températures supérieures à celle du poly(di-hexylfluorène). Cependant, le spectre d'absorption reste identique après recuit indiquant qu'il n'y a pas eu d'agrégation mais formation d'excimères.

La fonctionnalisation spiro semble donc efficace contre la formation d'agrégats mais pas contre les recombinaisons excimères. Zeng et al. ont attribué l'amélioration de la stabilité thermique du polymère à une augmentation de température de transition vitreuse du polymère. L'agrégation des chaînes nécessite leur diffusion dans la couche, ce qui ne peut avoir lieu qu'au-dessus de la température de transition vitreuse. Ainsi en augmentant cette température caractéristique du polymère, on repousse l'agrégation aux plus hautes températures.

Une autre approche visant à s'affranchir de la formation d'agrégats ou d'excimères a consisté à copolymériser le fluorène avec différents monomères jouant le rôle de pièges pour les excitons en raison d'un plus faible gap. La copolymérisation a également pu servir à introduire un certain désordre dans les chaînes, rendant ainsi l'empilement des chaînes plus difficile :

- Klärner et al. [Klärner 1998] ont par exemple rapporté la synthèse d'un copolymère fluorène – anthracène pour lequel ils n'observent pas l'apparition de la bande à 550 nm même après trois jours d'un traitement thermique à 200°C sous azote. Selon eux une explication possible de la stabilité du spectre de photoluminescence de ce copolymère est la présence d'unités anthracènes dans la chaîne polymère, limitant les interactions interchaînes et donc l'apparition de la bande parasite. Cependant, du fait de la faible concentration d'unités anthracènes dans le copolymère (une unité pour sept unités fluorènes), cette hypothèse leur semble peu probable. Ils avancent une autre explication : un transfert d'excitons des segments fluorènes vers les segments anthracènes. Ainsi les recombinaisons auraient lieu sur les unités anthracènes et ne seraient pas perturbées par la formation d'agrégats ou d'excimères sur les unités fluorènes. Cependant, du fait du transfert d'excitons vers ces unités à plus faible gap, la couleur d'émission de ces copolymères est décalée vers le rouge.

Enfin, certains groupes ont cherché à modifier la mobilité des chaînes dans la couche pour réduire les possibilités d'agrégation dans les films :

- Weinfurter et al. [Wein 2000] ont réussi à remédier à l'évolution rapide du spectre de luminescence d'un polyfluorène en ne conservant que les chaînes les plus longues (supérieures à 25 monomères). Selon eux, les chaînes courtes du fait de leur taille réduite ont la capacité de se déplacer dans la couche pour s'agréger et seraient donc responsables de la modification du spectre d'émission du polyfluorène. Les chaînes les plus longues formeraient des entrelacements et ne seraient donc pas à même de se déplacer dans la couche, empêchant ainsi la formation d'agrégats.
- Klärner et al. [Klärner 1999] ont formé des polymères réticulés pour limiter la mobilité des chaînes dans les couches. Ils ont ainsi réussi à supprimer l'apparition de la bande d'émission parasite dans les films soumis à un recuit ou au passage de courant.

On a donc pu observer que différentes stratégies ont été élaborées pour remédier à la formation d'agrégats ou d'excimères. L'efficacité de ces méthodes sur la modification des spectres de luminescence semble prouver qu'il y a bien un lien entre ces phénomènes et l'apparition de la bande d'émission parasite.

Cependant toutes ces méthodes ne permettent pas de résoudre totalement le problème de stabilité d'émission du polyfluorène. La modification des spectres d'émission est ralentie mais pas totalement supprimée.

II.1.1.3.2 Oxydation du fluorène en fluorénone

Plus récemment plusieurs études ont été réalisées visant à démontrer que l'évolution du spectre de luminescence du polyfluorène était due à l'oxydation du fluorène en fluorénone (voir formule ci-dessous). Cette oxydation se produirait pendant la réaction de polymérisation

ou lors des étapes de fabrication des dispositifs, les unités fluorènes oxydées se transformant en unités fluorénones. Ces unités fluorénones créées dans les chaînes polymères agiraient comme pièges pour les excitons qui se recombineraient préférentiellement sur ces défauts.

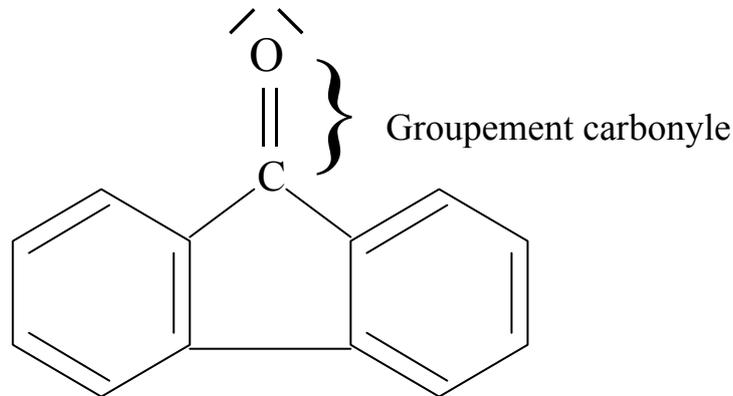


Figure II- 6 Monomère de fluorénone

Cette explication s'appuie sur différentes observations :

- Tout d'abord, si le monomère de fluorénone émet autour de 350 nm, le pic de luminescence des excimères de fluorénone se situe entre 500 et 550 nm [Rani 1996] et le pic d'émission du polymère 2,7-poly(9-fluorénone) est autour de 580 nm [Uckert 2000], c'est à dire proche de la longueur d'onde d'émission parasite.
- D'autre part, l'émission du polyfluorène dégradé est très proche voire identique à celle d'un copolymère fluorène – fluorénone contenant 10 % en masse de fluorénone [Panozzo 2002]. De même, un dispositif électroluminescent à base de polyfluorène dont le spectre de photoluminescence présente la bande d'émission parasite possède un spectre d'électroluminescence similaire à celui d'un dispositif réalisé à base de poly(9-fluorénone) avec une seule bande d'émission centrée autour de 580 nm [Scherf 2002] [Uckert 2000].
- L'apparition de la bande d'émission parasite a pu être corrélée à l'émergence d'une bande sur les spectres de transmission infrarouge à 1720 cm^{-1} attribuée au groupement carbonyle (C=O) de la fluorénone [Scherf 2002] [Gong 2003] [List 2002] [Bliznyuk 1999].
- Un traitement thermique effectué sur un film de polyfluorène sous air provoque l'apparition rapide de la bande parasite tandis que le même traitement effectué sous vide [Romaner 2003] ou sous azote [Gong 2003] [Bliznyuk 1999] modifie beaucoup plus lentement le spectre de luminescence du polyfluorène.

- L'apparition de la bande d'émission autour de 550 nm s'accompagne d'un léger décalage vers le bleu du spectre d'absorption [Gong 2003]. Ce comportement est cohérent avec les effets de la photo-oxydation sur des polymères de la famille des poly(phenylène vinylène).
- Le spectre d'absorption du fluorène est également modifié au cours du temps avec l'apparition d'une contribution à plus faible énergie entre 2.6 et 3.1 eV [List 2002] qui a pu être identifiée comme l'absorption de la fluorénone [Ilharco 1997]. Qui plus est cette bande est également visible dans les copolymères fluorène – fluorénone où son intensité augmente avec la proportion de fluorénone dans le copolymère [Romaner 2003].

D'autre part, certaines caractéristiques de la bande d'émission parasite ne sont pas cohérentes avec l'hypothèse d'une émission provenant de la formation d'agrégats ou d'excimères [Romaner 2003] [Scherf 2002] :

- Un excimère n'existe qu'à l'état excité, il ne peut donc pas être excité optiquement directement. Or la bande d'émission à 550nm peut être excitée directement. Ce résultat semble exclure la formation d'excimère comme origine de la modification du spectre d'émission du polyfluorène.
- On peut aussi exciter cette bande en solution diluée où la formation d'agrégats est à priori improbable.
- Troisièmement, ces espèces se forment uniquement en milieu dense. Leur nombre et donc leur intensité dépendent de la concentration en polymère du milieu comme cela a été observé dans le cas de l'émission excimère du pyrène [Birks 1963]. Ce n'est pourtant pas le cas de cette bande d'émission.
- Enfin, l'émission excimère est théoriquement caractérisée par un spectre large et non-structuré. L'énergie d'émission des agrégats dépend de la distance interchaînes. Or en raison du désordre dans la couche de polymère, il y a probablement une grande dispersion de ces distances qui devrait générer également un spectre d'émission large et non-structuré. A basse température la bande d'émission parasite présente une structure vibronique qui ne peut pas être expliquée si elle provient d'excimères ou d'agrégats.

Selon Scherf et al. [Scherf 2002], le processus d'oxydation du polyfluorène serait lié à la présence de monomère ne comportant qu'une voire aucune chaîne alkyle en position 9. Ces unités seraient des sites d'oxydation préférentiels du polymère. Ils ont en effet montré que le polyfluorène 9-monoalkylé contient déjà immédiatement après la synthèse des segments fluorénone. Sans traitement de type irradiation ou recuit préalable, les spectres d'absorption et de photoluminescence du polyfluorène 9-monoalkylé présentent respectivement un pic

autour de 2.8 eV en couche mince assigné à la présence de fluorénone dans le polymère et une bande d'émission centrée sur 2.3 eV en solution et à l'état solide qui correspond à la bande d'émission parasite. En comparaison, le polymère dialkylé ne présente aucune modification des spectres d'absorption et d'émission en film ou en solution. De plus, ils ont pu identifier sur les spectres de transmission infrarouge du polyfluorène monoalkylé le pic à 1720 cm^{-1} caractéristique de la présence de groupements fluorénones tandis que le pic n'était pas détectable pour le polymère dialkylé.

Ces mêmes auteurs expliquent le fait que l'émission parasite est plus intense en électroluminescence qu'en photoluminescence par la superposition de deux processus en électroluminescence : le transfert d'excitons singulets des unités fluorènes vers les unités fluorénones tout comme en photoluminescence mais également le piégeage des charges injectées dans le polymère par les unités fluorénones qui augmente les recombinaisons sur ces unités. Les unités fluorénones jouent le rôle de pièges dans les chaînes de polyfluorène en raison d'une LUMO d'énergie inférieure à celle des unités fluorènes (- 3.3 eV pour la fluorénone contre -2.9 eV pour le fluorène).

L'influence de l'oxygène sur la dégradation d'un polymère ne serait pas une caractéristique propre au polyfluorène. Elle a déjà été mise en évidence avec d'autres polymères comme le PPV. Le PPV est obtenu après conversion thermique d'un précurseur. Murase et al. [Murase 1984] ont montré que lorsque ce traitement est effectué sous air, des groupements carbonyles se forment dans le polymère, réduisant la longueur de conjugaison et la conductivité électrique. Papadimitrakopoulos et al. [Papadi 1994] ont étudié l'influence des groupements carbonyles sur les propriétés de luminescence du PPV. Ils ont mis en évidence une réduction de l'intensité de photoluminescence du PPV lorsque le nombre de groupements carbonyles dans le polymère augmente. Ce comportement est identique à celui que l'on observe dans le polyfluorène.

De même Zyung et al. [Zyung 1995] ont étudié les effets d'une irradiation laser sur du PPV. Sous atmosphère ambiante l'irradiation engendre une baisse de l'intensité de photoluminescence qui chute à seulement 30 % de l'intensité initiale ainsi qu'une forte diminution du coefficient d'absorption. En revanche, le même traitement effectué sous vide ne modifie pas l'intensité de photoluminescence et très peu l'absorbance. Grâce aux spectres de transmission IR, cette dégradation des performances du polymère a pu être corrélée à l'apparition de groupements carbonyles dans le polymère.

Une étude réalisée au laboratoire apporte des éléments très intéressants quant à la responsabilité de l'apparition de la bande d'émission parasite.

Nous avons ajouté au polymère un antioxydant : le poly TDP 2000 dont le principe repose sur l'utilisation de groupements thiols, connus en médecine pour leur rôle contre les radicaux oxydants. L'influence de ce produit est frappante comme on peut le voir sur la figure II-7-a.

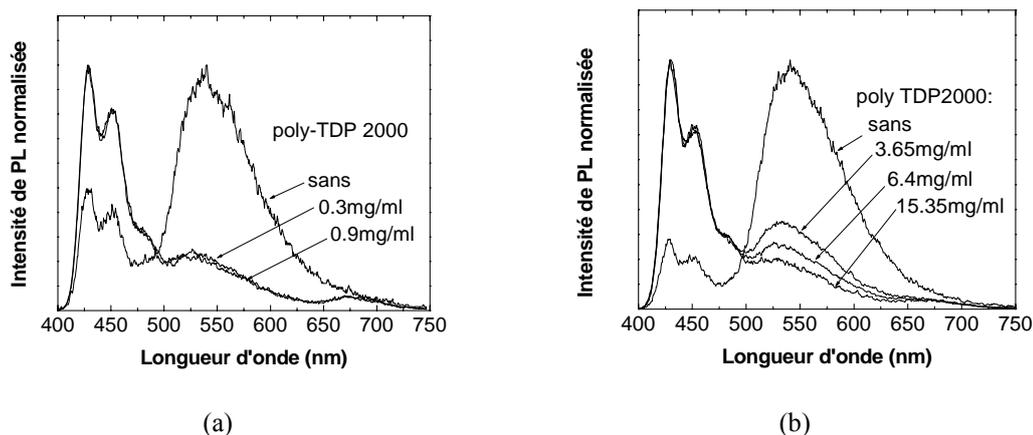


Figure II- 7 (a) Spectres de photoluminescence du polyfluorène seul et avec de faibles concentrations d'antioxydant après 1 heure à 150°C ; (b) spectres de photoluminescence pour de plus fortes concentrations d'antioxydant après 5 heures à 150°C.

Le recuit d'une heure à 150°C sous air effectué sur un film de polyfluorène sur lequel sont greffées des chaînes alkyles à quatorze atomes de carbone et déposé par spin-coating à partir d'une solution concentrée à 20 g/L provoque comme attendu, l'apparition d'une forte bande d'émission centrée sur 550 nm dont l'intensité dépasse l'émission originelle dans le bleu. En ajoutant de faibles concentrations en antioxydant (0,3 et 0,9 g/L correspondant respectivement à des pourcentages en masse de 1.5 et 4.5 %), nous sommes parvenus à supprimer quasiment entièrement cette bande parasite.

Nous avons également mis en évidence l'influence de la concentration en antioxydant sur l'émergence de cette bande. Trois échantillons contenant 3.65, 6.4, 15.35 g/L de poly TDP 2000 ont été soumis à un traitement thermique de 5 heures à 150°C sous air. Comme on peut voir sur la Figure II- 7 (b), lorsque la concentration en antioxydant augmente, l'intensité de la bande parasite diminue.

Ces résultats montrent l'efficacité de l'utilisation d'un antioxydant pour supprimer la modification du spectre de photoluminescence du polyfluorène soumis à un traitement thermique. **D'autre part, ils semblent désigner de manière incontestable l'oxydation du polyfluorène comme responsable de la modification du spectre de luminescence.** En effet il n'y a aucune raison pour que la présence d'antioxydant dans la couche empêche la formation d'agrégats ou d'excimères.

Des résultats obtenus préalablement par Zeng et al. [Zeng 2002] semblent cependant contredire cette conclusion.

En effet, Zeng et al. ont mis en évidence un comportement du polyfluorène à un traitement thermique totalement différent de celui rapporté par Romaner, Gong ou Bliznyuk. Ils ont recuit deux films de poly(di-hexylfluorène) à 150°C pendant trois heures et demi sous air et pendant 2 heures sous azote à 200°C. Ils ont observé l'apparition de la bande à 550 nm aussi bien sous air que sous azote. De plus, cette bande apparaît plus intense lors du traitement sous azote que sous air. D'autre part, après avoir dissous dans une solution de méthanol le film recuit sous air qui présentait la bande d'émission parasite, ils ont enregistré le spectre de

photoluminescence de cette solution et n'ont pas observé l'apparition de cette bande à 550 nm. Ce résultat semble en contradiction avec l'hypothèse de l'oxydation du polyfluorène, qui ne serait assurément pas supprimée par une dissolution du film.

Selon nous l'explication pourrait être la suivante : lorsque le fluorène est oxydé, il se transforme en fluorénone. Contrairement au fluorène dialkylé où les chaînes greffées sur le carbone 9 hybridé sp^3 se placent hors du plan du monomère fluorène générant ainsi un fort encombrement stérique, la molécule de fluorénone est plane [Luss 1972] puisque le groupement carbonyle est dans le plan du motif fluorène. Ainsi, les groupements fluorénones sont susceptibles de s'empiler. Ainsi, la bande parasite centrée sur 550 nm serait due à des recombinaisons excimères entre unités fluorénones. Cette hypothèse pourrait expliquer pourquoi Zeng et al n'ont pas observé cette bande sur le polymère oxydé dissout. En solution et pour une faible concentration en fluorénone, les unités fluorénones ne s'empilent pas et ne peuvent donc pas donner lieu à des recombinaisons excimères.

L'influence de groupements volumineux sur cette bande parasite peut être expliquée par une plus grande stabilité de ces groupements à une oxydation provoquant ainsi un ralentissement de l'émergence de la bande à 550 nm. De plus, on peut également penser que l'empilement entre unités fluorénones réparties en relativement faible concentration dans les chaînes de fluorène non oxydé, est influencé par l'encombrement des motifs greffés sur les unités fluorènes voisines des unités fluorénones. Ainsi, des chaînes de fluorène fonctionnalisées par des groupements volumineux de types dendrimères empêcheront l'empilement entre unités fluorénones. En revanche, si les groupements sont de plus faible taille, l'empilement des unités fluorénones est possible, donnant lieu à des recombinaisons excimères.

Enfin, la corrélation entre l'émergence d'une bande correspondant aux groupements carbonyles sur les spectres de transmission IR et l'apparition de la bande parasite laisse peu de doutes sur la responsabilité de l'oxydation du fluorène dans la dégradation des propriétés spectrales du polyfluorène.

Nous allons maintenant évoquer plus précisément les polymères utilisés au cours de cette thèse. Tous les polymères décrits ci-dessous ont été synthétisés au laboratoire par Olivier Stéphane et Yann Kervella, mis à part les copolymères fluorène – silole qui ont été synthétisés en collaboration avec Philippe Gerbier et Laurent Aubouy de l'Université Montpellier II.

II.1.2 Le polyfluorène C14

Comme évoqué plus haut, le polyfluorène non fonctionnalisé est intrinsèquement insoluble dans les solvants organiques comme le chloroforme. Il est donc nécessaire de greffer des chaînes alkyles sur le carbone 9 pour le rendre soluble et utilisable facilement.

Une étude réalisée au laboratoire [Ouisse 2002] a permis d'obtenir un optimum entre stabilité vis-à-vis de l'oxydation, solubilité et rendement de polymérisation pour des chaînes alkyles à 14 atomes de carbone. Pour des chaînes à 16 et 18 carbones, des problèmes de

séparation de phase entre le polyfluorène et les liquides ioniques étaient évidents, et aucune luminescence n'était observée avec les dispositifs électroluminescents. De plus, les chaînes polymères synthétisées à partir de ces monomères étaient plus courtes que celles synthétisées à partir de polyfluorène C14. En effet, lorsque les chaînes alkyles greffées sont plus longues, l'encombrement stérique entre monomères devient plus important et limite la polymérisation.

Le polyfluorène C14 est donc le polymère que nous avons le plus fréquemment utilisé pour ce travail, par la suite nous l'appellerons parfois simplement C14.

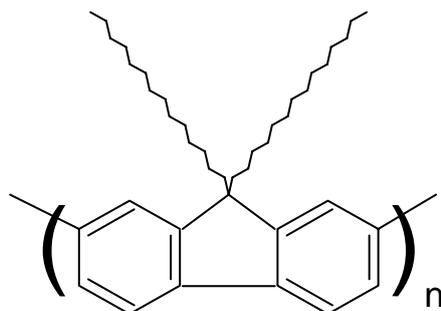


Figure II- 8 Le polyfluorène C14

II.1.3 Le copolymère fluorène C14 – C8

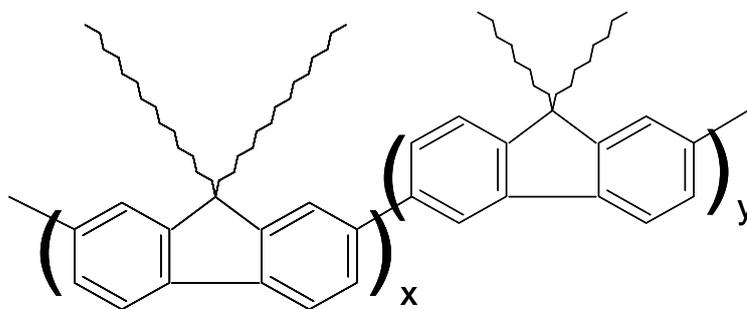


Figure II- 9 Le copolymère fluorène C14 – C8

Ce copolymère a été synthétisé avec l'objectif de rompre la régularité de la structure de l'homopolymère, rendant ainsi la couche plus amorphe. L'objectif étant de réduire le phénomène de restructuration du polyfluorène évoqué précédemment qui comme nous l'avons précisé met probablement en jeu l'empilement des unités fluorènes oxydées.

II.1.4 Le polyfluorène PEO (Poly(Ethylene Oxide) ou oxyde de polyéthylène)

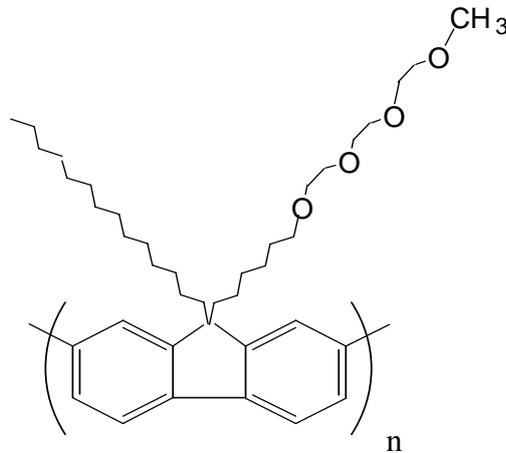


Figure II- 10 Le polyfluorène PEO

Comme nous le verrons par la suite, certains dispositifs que nous avons réalisés utilisent des sels fondus (voir paragraphe 2). Le PEO a souvent été utilisé pour faciliter le déplacement des ions dans les couches de polymère [Pei 1995] [Pei 1996]. Dans ce cas, le polymère PEO est mélangé au polymère électroluminescent et au sel fondu. Cependant, il est difficile d'éviter une séparation de phase entre le polymère électroluminescent et le PEO en raison de la différence de polarité entre ces deux composés. Cette séparation de phase est néfaste aux performances des dispositifs [Sun 2002].

Pour pallier ce problème, notre stratégie a donc été de greffer directement un groupement PEO sur le polymère électroluminescent afin d'éviter la séparation de phase. Le segment PEO est séparé du monomère fluorène par un bras alkyl afin d'éviter les gênes stériques et permettre ainsi des changements de conformation du PEO. De plus, ce segment alkyl permet d'éviter la torsion de la chaîne polymère, qui pourrait rompre la conjugaison et induire une baisse du rendement de luminescence [Stéphan 2000].

II.1.5 Le polyfluorène CYANO

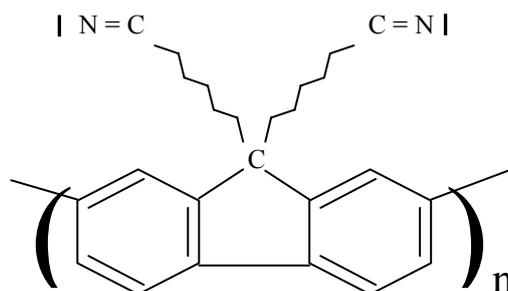


Figure II- 11 Le polyfluorène CYANO

Comme nous le verrons par la suite, un des principaux problèmes des diodes organiques à base de polyfluorène est la mauvaise balance d'injection entre électrons et trous du fait des matériaux utilisés comme électrodes. L'injection des trous étant beaucoup plus facile que celle des électrons, les trous sont beaucoup plus nombreux, un grand nombre traverse la structure sans se recombiner, affaiblissant le rendement quantique des diodes.

Une possibilité pour améliorer cette balance d'injection est l'utilisation de groupements à forte affinité électronique afin d'améliorer l'injection des électrons. Plusieurs groupements sont disponibles, dont les groupements CYANO (ci-dessus) [Samuel 1995] [Pinto 2000] [Liu 2001] et SILOLES (voir ci-dessous). Les groupements attracteurs d'électrons abaissent les énergies des niveaux HOMO et LUMO ce qui permet d'accroître l'efficacité de l'injection des électrons dans le polymère.

II.1.6 Les copolymères fluorène-siloles

Les groupements siloles ont une forte affinité électronique [Yamaguchi 1996] [Yamaguchi 2000] et présentent également une bonne mobilité électronique [Tamao 1996]. En copolymérisant un polyfluorène avec des groupements siloles notre objectif était donc d'améliorer l'injection des électrons dans ce copolymère comparé à l'homopolymère de fluorène.

La forte affinité électronique des siloles est due à une LUMO de faible énergie provoquée par l'interaction de l'orbitale σ^* de l'atome de silicium avec l'orbitale π^* du segment butadiène [Yamaguchi 1996]. L'homopolymère silole émet autour de 550 nm, le gap du silole est donc proche de 2.25 eV, plus faible que celui du fluorène. Les segments siloles peuvent jouer le rôle de pièges aussi bien pour les électrons que pour les trous, facilitant ainsi les recombinaisons de charges.

Deux copolymères ont été synthétisés, se différenciant seulement par la longueur des chaînes alkyles greffées sur l'atome de silicium. En augmentant la longueur de ces chaînes, l'objectif était d'une part d'améliorer la stabilité du groupement silole et d'autre part d'augmenter la solubilité du silole pour obtenir une plus forte proportion de siloles dans le copolymère.

Le pourcentage en masse de groupements siloles dans la solution de polymérisation est de 10 %.

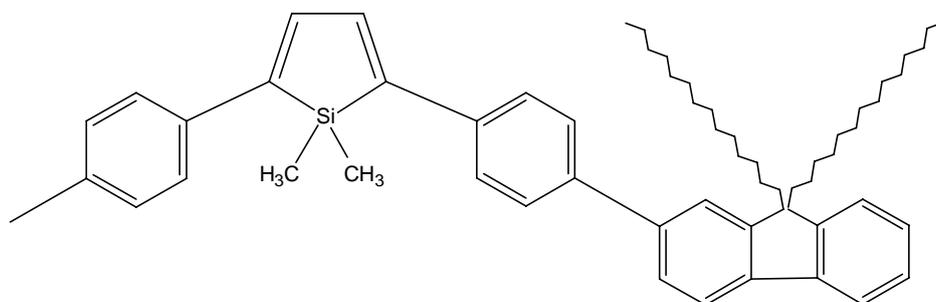


Figure II- 12 Le copolymère fluorène - silole méthyl

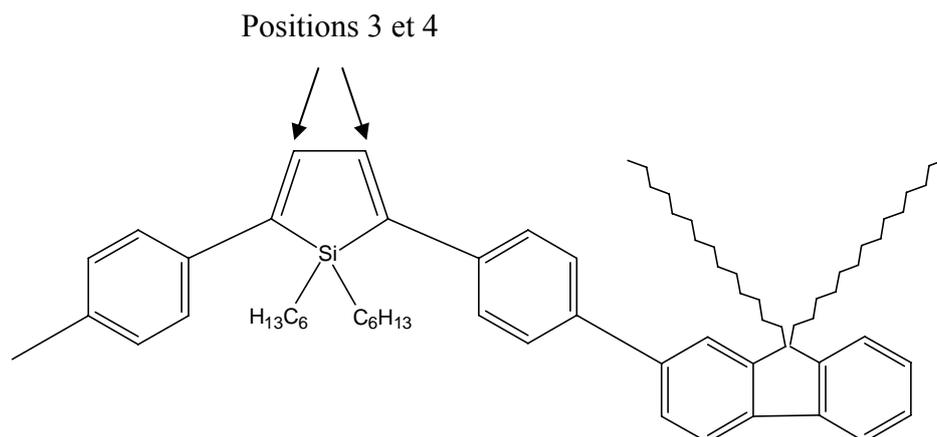


Figure II- 13 Le copolymère fluorène - silole hexyl

Nous avons choisi d'utiliser le 2,5-diphenylsilole au lieu du 2,3,4,5-tetraphenylsilole utilisé par exemple par Wang et al. [Wang 2005] [Wang 2005]² car ce dernier est sujet à une extinction de luminescence induite par la rotation des groupements phényles attachés aux positions 3 et 4. Ces rotations induiraient une dissipation non-radiative de l'énergie de l'état excité [Yin 2006].

II.2 Les sels fondus ou liquides ioniques

En chimie, un sel est un composé ionique de charge totale neutre, contenant des anions et des cations. Par la suite, nous parlerons également de liquide ionique car les produits que nous avons utilisés sont liquides à température ambiante ou légèrement au-dessus.

Historiquement, un des premiers liquides ioniques connus est le nitrate éthylammonium [EtNH₃] [NO₃] synthétisé par Walden en 1914 [Walden 1914]. En 1951 Hurley et Wier [Hurley 1951] ont étudié des mélanges d'éthylpyridinium et de chlorures métalliques, liquides jusqu'à des températures de - 40 °C.

Dans les années 1970-1980, de nombreux liquides ioniques à base de mélange de 1,3-dialkylimidazolium ou de 1-alkylpyridinium halides et de trihalogénoaluminés, développés pour être utilisés comme électrolytes ont été synthétisés. Une propriété importante des sels à base d'imidazolium halogénoaluminés est que l'on peut modifier leurs propriétés (viscosité, point de fusion, ...) en jouant sur les chaînes alkyles et sur le rapport entre anion et cation. Un des principaux défauts de ces liquides ioniques est leur sensibilité à l'humidité.

Jones et Blomgren [Jones 1989] ont étudié des produits à base d'ammonium quaternaire et d'aluminium, liquides jusqu'à - 75 °C. La conductivité à température ambiante de leurs produits étant comprise entre 10⁻³ et 10⁻⁴ S.cm⁻¹ et leur plage de stabilité électrochimique aux alentours de 3 V.

En 1992, Wilkes et Zaworotko [Wilkes 1992] ont synthétisé des liquides ioniques à base d'anions tels que $[\text{PF}_6]^-$ et $[\text{BF}_4]^-$ offrant une plus grande variété d'applications pour les liquides ioniques, et surtout permettant d'utiliser des produits stables à l'air et vis-à-vis de l'humidité.

Plus récemment, les anions $[\text{PF}_6]^-$ et $[\text{BF}_4]^-$ ont été abandonnés en raison de leur toxicité. Ils ont été remplacés par de nouveaux anions de type bistrifluoroimide. Pour des raisons de toxicité également, on utilise plutôt désormais des cations de type ammonium. Les liquides ioniques actuels sont généralement ininflammables, non volatiles, très conducteurs et ont une bonne stabilité chimique.

Les liquides ioniques ont initialement été utilisés comme électrolytes dans les batteries à base d'ions Lithium. En effet, des problèmes de sûreté de ces batteries liés à l'utilisation de solvants organiques volatiles et inflammables ont poussé à rechercher de nouveaux types d'électrolytes [Sakaebe 2003] [Hayashi 2005]. Les liquides ioniques sont alors apparus comme un candidat potentiel en raison de leurs propriétés évoquées plus haut.

Les liquides ioniques sont également des candidats potentiels pour une utilisation comme solvants « verts » (écologiques), dans les cellules photoélectrochimiques ou les condensateurs.

Ils ont récemment été introduits dans les diodes organiques dans le but de réduire les tensions de fonctionnement.

II.2.1 Les sels d'ammonium

Ces sels ont été synthétisés au laboratoire par Michel Armand.

Le cation est un ammonium quaternaire sur lequel sont greffées des chaînes alkyles afin de le rendre soluble dans les solvants organiques. D'autre part, la température de fusion de ce cation est proche de la température ambiante seulement si sa taille est importante (par exemple si le nombre total de carbones dans la structure est supérieur à 20) [Sun 1998].

L'anion (TriFluoromethylSulfonyl)Imide (TFSI) a la propriété d'avoir une plage de stabilité électrochimique supérieure aux anions de type $[\text{AsF}_6^-]$ et $[\text{PF}_6^-]$ [Koch 1996]. De plus, il possède une charge fortement délocalisée [Djellab 1995] qui permet une meilleure dissociation entre l'anion et le cation. L'anion est ainsi plus mobile.

La plage de stabilité électrochimique de ces sels est relativement large : $\sim 5 \text{ V}$ [Sun 1998].

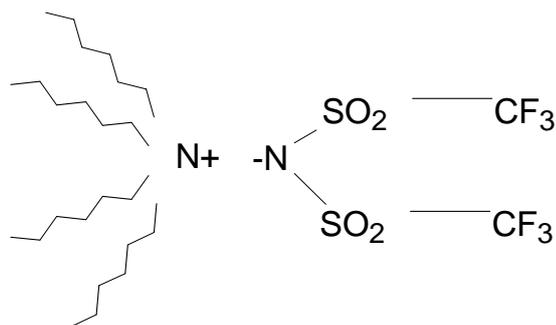


Figure II- 14 Le TetraHexylAmmonium bis(TriFluoromethylSulfonyl)Imide (THA-TFSI)

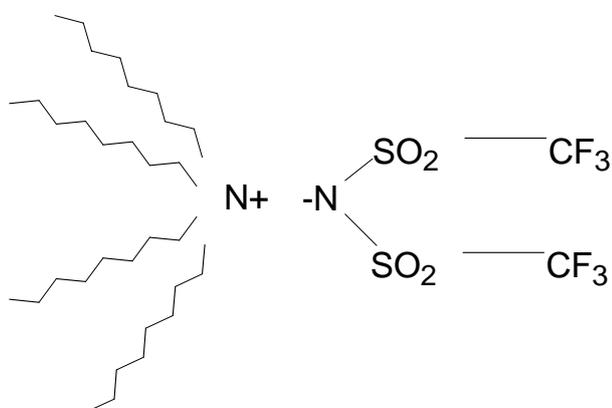


Figure II- 15 Le TetraOctylAmmonium bis(TriFluoromethylSulfonyl)Imide (TOA-TFSI)

Le THA-TFSI est liquide à température ambiante tandis que le TOA-TFSI se liquéfie à une température supérieure à 30°C.

II.2.2 Les sels de phosphonium

Ces sels sont des sels commerciaux achetés chez Strem Chemicals.

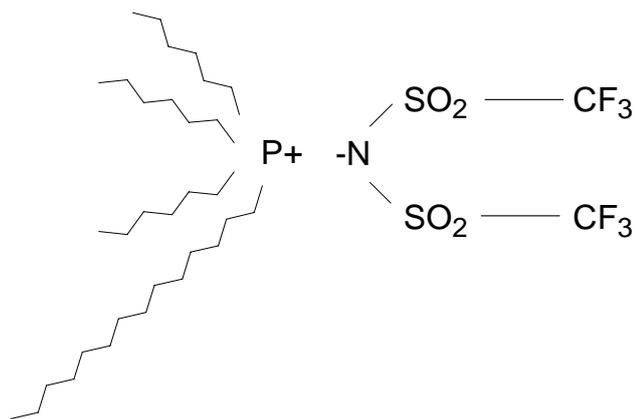


Figure II- 16 Le trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (THTDP-TFSI)

Il possède le même anion que les sels d'ammonium. En revanche le cation est ici un phosphonium quaternaire. Les sels de phosphonium sont plus stables thermiquement que les sels d'ammonium. Cette différence entre les composés à base d'ammonium et de phosphonium est attribuée au fait que pour le phosphore les orbitales 3d peuvent participer aux liaisons, ce qui n'est pas le cas pour l'azote [Binnemans 2005].

Les chaînes alkyles greffées sur l'atome de phosphore sont de longueurs différentes afin de favoriser la mobilité ionique.

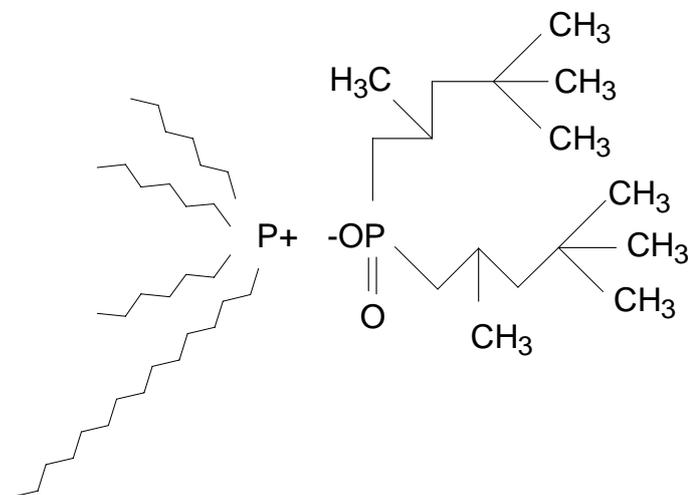


Figure II- 17 Le trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(2,4,4-triméthylpentyl)phosphate (THDTP-TMPP)

Ce sel possède un cation phosphonium associé à un anion phosphinate.

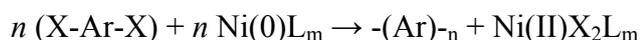
II.3 Synthèse des produits

La synthèse des produits utilisés lors de cette thèse a été effectuée principalement par Olivier Stéphan ainsi que par Yann Kervella et Michel Armand.

Nous décrivons brièvement ci-dessous le principe de la polymérisation de nos produits ainsi que la synthèse des liquides ioniques.

II.3.1 Synthèse des polymères

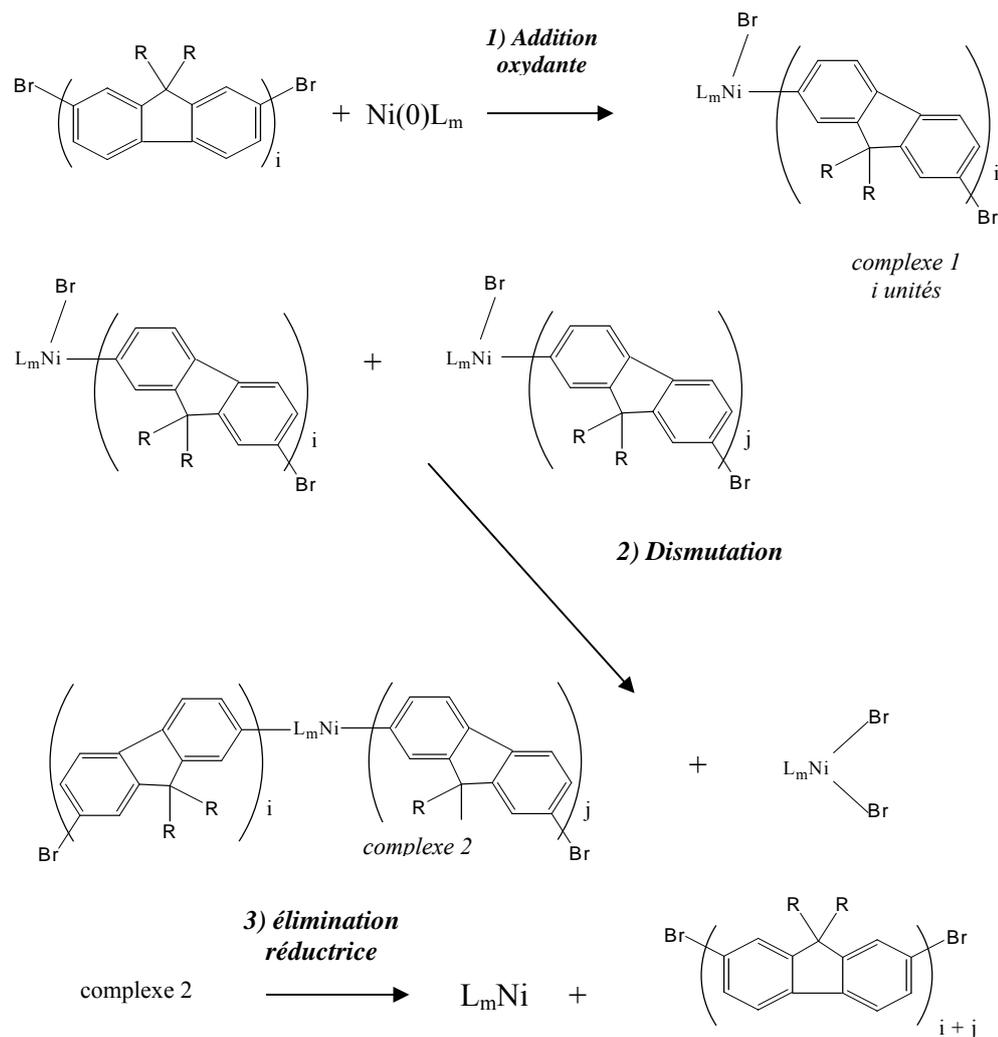
Les polymérisations ont été réalisées par la technique de polycondensation par couplage réducteur déhalogénatif (« couplage par les bromes » par exemple) [Yamamoto 1992] [Yamamoto 1994] [Klärner 1998]. Cette méthode qui est la plus performante pour les dérivés du fluorène utilise un catalyseur au Ni(0) et permet aussi de coupler des dérivés aromatiques mono ou dihalogénés aussi divers que les carbazoles, thiophènes, biphényles, pyridines ou bipyridines ... Elle présente l'intérêt incontestable d'une localisation précise des couplages réalisés au niveau du ou des halogènes présents sur le monomère selon la réaction générale :



où -Ar- est une structure aromatique, X = Br ou I et L un ligand bidentate neutre (bipyridine : bipy ou triphénylphosphine : PPh₃)

Ainsi pour des dérivés du fluorène, partant de 2,7-dibromo-9,9-dialkylfluorène, le couplage se fait uniquement en position 2 et 7 pour donner des poly(9,9-dialkylfluorène-2,7-diyl). Si le bilan global réactionnel paraît simple, les processus de propagation et de terminaison de la polymérisation sont plus complexes et mettent en jeu plusieurs étapes : addition oxydante, dismutation et élimination réductrice, hydrolyse ou décomposition pour les réactions de terminaison.

Schématiquement, le mécanisme de propagation mettant en jeu deux segments dialkylfluorènes de longueur différente (i et j correspondant au nombre d'unités fluorènes couplées) serait :



Ces étapes élémentaires (2 et 3) sont bien connues pour les complexes halogénés du nickel (II) [Yamamoto 1992] [Yamamoto 1994]. Cependant pour chacune des réactions un certain nombre de difficultés doivent être surmontées. Ainsi pour l'addition oxydante (étape 1), un complexe du nickel à la valence zéro est utilisé. Ce dernier est bien évidemment très réactif vis à vis de l'oxygène et est produit *in situ*.

Deux stratégies sont envisageables :

-1) réduction d'un complexe halogéné du Ni(II), préalablement synthétisé comme NiBr_2bipy [Ueda 1990] ou en partant d'un mélange NiCl_2 , bipy, PPh_3 [Stéphan 1999]. Cette technique nécessite donc l'ajout d'un réducteur (poudre de zinc) dans le milieu réactionnel pour pouvoir générer $\text{Ni}(0)(\text{PPh}_3)_4$,

-2) formation de $\text{Ni}(0)\text{L}_m$ à partir d'un mélange $\text{Ni}(\text{Cod})_2$: Bis(1,5-cyclooctadiène)Ni(0) et de bipyridine [Yamamoto 1992] [Yamamoto 1994] [Klärner 1998].

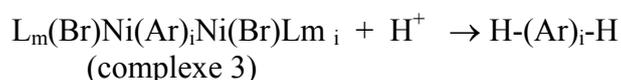
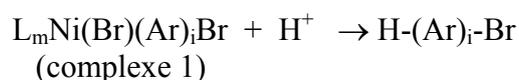
La deuxième méthode bien que très contraignante du fait de la grande sensibilité du complexe Ni(Cod)₂ vis-à-vis de l'oxygène, permet avec les polyfluorènes d'atteindre des masses moléculaires incontestablement plus élevées qu'avec la première. On peut facilement obtenir des masses moléculaires moyennes en nombre voisines de 20 à 30.000 Da (g/mol) alors que des valeurs voisines ou inférieures à 10 kDa sont généralement obtenues avec Ni(0)(PPh₃)₄. Le choix du ligand bipyridine au lieu de la triphénylphosphine a aussi son importance. En effet, il est établi que l'élimination réductrice (étape 3) est plus facile pour les composés *cis*-NiR₂L₂ que pour les composés *trans*-NiR₂L₂. Or on sait qu'avec les phosphines ternaires (PR₃) les complexes divalents Ni(X)(Y)(PR₃)₂ où X et Y sont des groupements alkyls présentant habituellement la configuration *trans*. Au contraire avec le ligand bipyridine bi-dentate la configuration *cis* est la plus stable [Yamamoto 1992] [Yamamoto 1994].

L'étape 2, quant à elle, est favorisée par l'utilisation d'un solvant polaire c'est pourquoi le diméthyle-formamide (DMF) ou le *N,N*-diméthyle-acétamide (DMAc) sont couramment utilisés. Cependant dans notre cas, ces solvants ne sont pas les meilleurs pour solvater de longues chaînes de polyfluorène. On a donc utilisé des mélanges DMF/toluène, ce dernier, utilisé seul, permet d'atteindre des concentrations massiques en polymère supérieures à 200 g/L. A ce niveau, il est important de préciser que la polymérisation, initialement localisée en solution (il s'agit bien évidemment du cas le plus favorable), peut se prolonger lorsque le produit a précipité. C'est ainsi que l'on peut synthétiser la polyfluorénone par exemple, bien que le dimère de la fluorénone soit déjà très peu soluble dans les solvants organiques non polaires (c'est aussi le cas avec le polyfluorène non substitué). Malheureusement le précipité obtenu, constitué d'oligomères, est dans ce cas insoluble et infusible.

L'addition oxydante (étape 1) mettant en jeu un oligomère Br-(Ar)_i-Br conduit dans le cas le plus favorable à un complexe de type L_mNi(Br)(Ar)_iBr mais peut aussi conduire à un complexe binucléaire du nickel de type L_m(Br)Ni(Ar)_iNi(Br)L_m beaucoup moins stable. Ce dernier peut très facilement s'hydrolyser ou se décomposer pour redonner Ar ou un dérivé monobromé de type Ar-Br qui agit comme agent de terminaison des chaînes.

Les deux autres points importants concernent la température à laquelle est faite la réaction et le temps pendant lequel on laisse se dérouler la polymérisation. Dans la littérature des températures comprises entre 60 et 80 °C sont reportées. Pour notre part, une température de 80 °C donne les meilleurs résultats en terme de masses macromoléculaires. La cinétique de polymérisation étant lente, la réaction est conduite pendant trois jours (des temps légèrement plus courts, 2 jours par exemple, donnent des résultats identiques). Dans le cas du couplage simple de dérivés monobromés, une période de 24 heures est suffisante pour obtenir le dimère.

Une fois la réaction terminée, vient l'étape fondamentale de la purification des polymères. Le mélange réactionnel est versé dans un mélange équimolaire méthanol/acétone/HCl concentré. Le méthanol permet de précipiter le polymère, l'acétone de solubiliser le système catalytique (bipy notamment). L'ajout d'un acide a un effet fondamental car il permet d'obtenir des terminaisons de chaînes protonées selon les réactions:



Ceci permet d'expliquer les très faibles teneurs en brome des polymères déterminées par analyse élémentaire. Pour éliminer presque complètement les halogènes en bout de chaîne, on peut aussi introduire dans le milieu réactionnel (1 à 2 % en mole) des agents de terminaison de type monobromofluorène à la fin de la réaction (24 heures avant de stopper) ou au début. Il est à noter qu'il est donc fondamental de travailler avec des solvants anhydres.

Après filtration, le polymère est repris dans un minimum de toluène et reprecipité dans le méthanol. On peut bien sûr renouveler l'opération plusieurs fois, cependant si cela permet de se débarrasser d'une partie des oligomères de faible taille, on n'élimine pas complètement par ce procédé les résidus du système catalytique. C'est pourquoi nous avons développé au laboratoire une méthode de fractionnement par extraction solide - liquide. Ainsi, partant du polymère "brut" obtenu après précipitation, on réalise à l'aide d'un Soxhlet des extractions successives avec une série de solvants de polarité décroissante avant de terminer avec du chloroforme ou du dichlorométhane pour récupérer la fraction de masse moléculaire la plus élevée.

II.3.2 Synthèse des sels

Comme précisé plus haut, seuls les sels d'ammonium ont été réalisés au laboratoire. Le principe de fabrication est relativement simple. Il suffit de mettre en solution dans 2 mL d'acétone le cation qui est initialement lié à un atome de brome (ex : bromure de Tetrahexylammonium) et en excès dans 2 mL d'eau l'anion, lié à un atome de lithium (N-Lithiotrifluoromethanesulfonylimide). On mélange alors ces deux solutions qui ne forment initialement qu'une phase puisque l'acétone et l'eau sont miscibles. On agite ensuite la solution pendant plusieurs jours. Un échange d'ions s'opère formant ainsi le sel désiré. En fin de réaction, la solution laisse apparaître une nette séparation de phase entre le sel d'ammonium et la phase organique. On extrait alors le sel au dichlorométhane puis on le lave à l'eau.

II.4 Conclusion

Ce chapitre était consacré à la présentation des matériaux utilisés lors de cette thèse pour la réalisation de nos dispositifs.

Nous avons commencé par présenter les polymères qui font tous partie de la famille des polyfluorènes. Nous avons détaillé les points forts de cette famille de polymère dont l'émission dans le bleu, un bon rendement de photoluminescence compris entre 0.6 et 0.8 en couche mince ou la possibilité de modifier les propriétés du monomère de fluorène par le greffage de groupements fonctionnels. Nous nous sommes également intéressés à ce qui constitue la faiblesse principale des polyfluorènes : la stabilité (ou instabilité) de son spectre de luminescence. Initialement dans le bleu, la couleur d'émission évolue assez rapidement vers le jaune lorsque le polymère est soumis au passage de courant ou exposé un certain

temps à l'atmosphère ambiante. L'origine de cette dégradation fait l'objet de nombreuses recherches et deux principales hypothèses ont été émises pour expliquer cette évolution du spectre de luminescence : la formation d'excimères et/ou d'agrégats et l'oxydation du fluorène en fluorénone. Nous avons présenté de nombreuses études appuyant chacune des deux possibilités cependant l'influence de l'oxygène sur la modification du spectre de luminescence et le fait que nous soyons parvenus à ralentir fortement l'évolution du spectre de photoluminescence du polyfluorène par l'ajout d'un antioxydant nous a fait pencher vers la deuxième hypothèse.

Par la suite nous avons décrit chacun des polymères synthétisés lors de cette thèse : le polyfluorène C14 choisi pour sa relative stabilité vis-à-vis de l'oxydation et son rendement de polymérisation qui fait office de référence par rapport aux autres polymères synthétisés par la suite dans l'objectif d'améliorer les performances des dispositifs. Le copolymère C14-C8 dont le but était de rompre la régularité de la structure afin de ralentir l'oxydation du polyfluorène. Le polyfluorène PEO devrait permettre d'améliorer la qualité du mélange entre le polyfluorène et les liquides ioniques. Le polyfluorène cyano et les copolymères fluorène – siloles sont censés améliorer l'affinité électronique du polyfluorène et donc faciliter l'injection des électrons. On devrait ainsi améliorer la balance d'injection électrons - trous et donc le rendement quantique des dispositifs.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux liquides ioniques. Nous avons utilisé deux familles de sels : les sels d'ammonium et les sels de phosphonium dont nous avons présenté les propriétés respectives.

Enfin, nous avons conclu ce chapitre en décrivant succinctement les procédés de synthèse des polymères et des sels ioniques.

Bibliographie

- [Bernius 2000] M.T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien and W. Wu, *Adv. Mater.*, **12**, 1737 (2000).
- [Binnemans 2005] K. Binnemans, *Chem. Rev.*, **105**, 4148 (2005).
- [Birks 1963] J.B. Birks and L.G. Christophorou, *Spectrochim. Acta*, **19**, 401 (1963).
- [Bliznyuk 1999] V.N. Bliznyuk, S.A. Carter, J.C. Scott, G. Klärner, R.D. Miller and D.C. Miller, *Macromolecules*, **32**, 361 (1999).
- [Cornil 1997] J. Cornil, A.J. Heeger and J.L. Brédas, *Chem. Phys. Lett.*, **272**, 463 (1997).
- [Djellab 1995] H. Djellab, M. Armand, D. Delabouglise, *Synth. Met.*, **74**, 223 (1995).
- [Donat 2000] A. Donat-Bouillud, I. Lévesque, Y. Tao and M. D'Iorio, *Chem. Mater.*, **12**, 1931 (2000).
- [Gong 2003] X. Gong, P.K. Iyer, D. Moses, G.C. Bazan, A.J. Heeger and S.S. Xiao, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 325 (2003).
- [Grell 1998] M. Grell, D.D.C. Bradley, X. Long, T. Chamberlain, M. Inbasekaran, E.P. Woo and M. Soliman, *Acta Polym.*, **49**, 439 (1998).
- [Hayashi 2005] K. Hayashi, Y. Nemoto, K. Akuto, Y. Sakurai, *Journal of Power Sources*, **146**, 689 (2005).
- [Hurley 1951] F. Hurley, T.P. Wier, *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 203 (1951).
- [Ilharco 1997] L.M. Ilharco, A.R. Garcia, J. Lopes da Silva, M. João Lemos and L.F. Vieira Ferreira, *Langmuir*, **13**, 3787 (1997).
- [Jones 1989] S.D. Jones, G.E. Blomgren, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 424 (1989).
- [Kido 1994] J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 815 (1994).
- [Klärner 1998] G. Klärner, M.H. Davey, W-D. Chen, J. Campbell Scott and R.D. Miller, *Adv. Mater.*, **10**, 993 (1998).
- [Klärner 1999] G. Klärner, J-I. Lee, V.Y. Lee, E. Chan, J-P. Chen, A. Nelson, D. Markiewicz, R. Siemens, J.C. Scott and R.D. Miller, *Chem. Mater.*, **11**, 1800 (1999).
- [Klaerner 1998] G. Klaerner and R.D. Miller, *Macromolecules*, **31**, 2007 (1998).

- [Koch 1996] V.R. Koch, L.A. Dominey and C. Nanjundiah, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 798 (1996).
- [Kreyen 1998] M. Kreyenschmidt, G. Klaerner, T. Fuhrer, J. Ashenurst, S. Karg, W.D. Chen, V.Y. Lee, J.C. Scott and R.D. Miller, *Macromolecules*, **31**, 1099 (1998).
- [Lee 1999] J-I. Lee, G. Klaerner and R.D. Miller, *Synth. Met.*, 101, 126 (1999).
- [Lee 2002] J-I. Lee, V.Y. Lee and R.D. Miller, *ETRI Journal*, **24**, 409 (2002).
- [List 2002] E.J.W. List, R. Guentner, P. Scanducci de Freitas and U. Scherf, *Adv. Mater.*, **14**, 374 (2002).
- [Liu 2001] M.S. Liu, X. Jiang, P. Herguth and A. K-Y. Jen, *Chem. Mater.*, **13**, 3820 (2001).
- [Luss 1972] H.R. Luss and D.L. Smith, *Acta. Cryst. B*, **28**, 884 (1972).
- [Murase 1984] I. Murase, T. Ohnishi, T. Naguchi and M. Hirooka, *Polym. Comm.*, **25**, 327 (1984).
- [Nguyen 2000] T-Q. Nguyen, I.B. Martini, J. Liu and B. Schwartz, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 237 (2000).
- [Ouisse 2002] T. Ouisse, M. Armand, Y. Kervella and O. Stéphan, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3131 (2002).
- [Panozzo 2002] S. Panozzo, J-C. Vial, Y. Kervella and O. Stéphan, *J. Appl. Phys.*, **92**, 3495 (2002).
- [Papadi 1994] F. Papadimitrakopoulos, K. Konstadinidis, T.M. Miller, R. Opila, E.A. Chandross and M.E. Galvin, *Chem. Mater.*, **6**, 1563 (1994).
- [Pei 1995] Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang and A.J. Heeger, *Science*, **269**, 1086 (1995).
- [Pei 1996] Q. Pei, Y. Yang, G. Yu, C. Zhang and A.J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3922 (1996).
- [Pinto 2000] M.R. Pinto, B. Hu, F.E. Karasz and L. Akcelrud, *Polymer*, **41**, 2603 (2000).
- [Pogantsch 2002] A. Pogantsch, F.P. Wenzl, E.J.W. List, G. Leising, A.C. Grimsdale and K. Müllen, *Adv. Mater.*, **14**, 1061 (2002).
- [Rani 1996] S.A. Rani, J. Sobhanadri and T.A. Prasada Rao, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, **94**, 1 (1996).

- [Romaner 2003] L. Romaner, A. Pogantsch, P. Scanducci de Freitas, U. Scherf, M. Gaal, E. Zojer and E.J.W. List, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 597 (2003).
- [Sakaebe 2003] H. Sakaebe, H. Matsumoto, *Electrochemistry Communications*, **5**, 594 (2003).
- [Samuel 1995] I.D.W. Samuel, G. Rumbles and C.J. Collison, *Phys. Rev. B*, **52**, R11 573 (1995).
- [Scherf 2002] U. Scherf and E.J.W List, *Adv. Mater.*, **14**, 477 (2002).
- [Setayesh 2001] S. Setayesh, A.C. Grimsdale, T. Weil, V. Enkelmann, K. Müllen, F. Meghdadi, E.J.W. List and G. Leising, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 946 (2001).
- [Stéphan 1999] O. Stéphan and J-C. Vial, *Synth. Met.*, **106**, 115 (1999).
- [Stéphan 2000] O. Stéphan, V. Collomb, J-C. Vial and M. Armand, *Synth. Met.*, **113**, 257 (2000).
- [Sun 1998] J. Sun, M. Forsyth and D.R. MacFarlane, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8858 (1998).
- [Sun 2002] Q. Sun, C. Yang, H. Wang, G. He and Y. Li, *Polym. Adv. Technol.*, **13**, 663 (2002).
- [Tamao 1996] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa and S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11974 (1996).
- [Tasch 1997] S. Tasch, E.J.W. List, C. Hochfilzer, G. Leising, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, U. Scherf and K. Müllen, *Phys. Rev. B*, **56**, 4479 (1997).
- [Uckert 2000] F. Uckert, Y-H. Tak, K. Müllen and H. Bässler, *Adv. Mater.*, **12**, 905 (2000).
- [Ueda 1990] M. Ueda and F. Ichikawa, *Macromolecules*, **23**, 926 (1990).
- [Walden 1914] P. Walden, *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg*, 405 (1914).
- [Wang 2005] F. Wang, J. Luo, J. Chen, F. Huang, Y. Cao, *Polymer*, **46**, 8422 (2005).
- [Wang 2005]² F. Wang, J. Luo, K. Yang, J. Chen, F. Huang, Y. Cao, *Macromolecules*, **38**, 2253 (2005).
- [Wein 2000] K-H. Weinfurtner, H. Fujikawa, S. Tokito and Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2502 (2000).
- [Wilkes 1992] J.S. Wilkes and M.J. Zawarotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **13**, 965 (1992).

- [Yamaguchi 1996] Y. Yamaguchi, *Synth. Met.*, **82**, 149 (1996).
- [Yamaguchi 2000] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa and K. Tamao, *Chem. Eur. J.*, **6**, 1683 (2000).
- [Yamamoto 1992] T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z-H. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, and K. Kubota, *Macromolecules*, **25**, 1214 (1992).
- [Yamamoto 1994] T. Yamamoto, T. Maruyama, Z-H. Zhou, T. Ito, T. Fukuda, Y. Yoneda, F. Begum, T. Ikeda, S. Sasaki, H. Takezoe, A. Fukuda and K. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4832 (1994).
- [Yin 2006] S. Yin, Q. Peng, Z. Shuai, W. Fang, Y-H. Wang and Y. Luo, *Phys. Rev. B*, **73**, 205409 (2006).
- [Yu 2000] W-L. Yu, J. Pei, W. Huang and A.J. Heeger, *Adv. Mater.*, **12**, 828 (2000).
- [Zeng 2002] G. Zeng, W-L. Yu, S-J. Chua and W. Huang, *Macromolecules*, **35**, 6907 (2002).
- [Zyung 1995] T. Zyung and J-J. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3420 (1995).

Chapitre III

Fabrication, principe et caractérisation des diodes électroluminescentes organiques

Sommaire

III.1 Les diodes électroluminescentes organiques	59
III.1.1 Composition d'une diode électroluminescente organique	59
III.1.2 Fabrication des échantillons	60
III.1.2.1 L'anode	60
III.1.2.2 Nettoyage des plaques	61
III.1.2.3 Dépôt de la couche de PEDOT : PSS	61
III.1.2.4 Préparation de la solution active	62
III.1.2.5 Dépôt de la couche active	63
III.1.2.6 Dépôt de la cathode métallique	63
III.1.3 Principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques	64
III.1.3.1 Les OLED	64
III.1.3.2 Les OLEC	67
III.1.4 Performances comparées des OLED et des OLEC	74
III.2 Le dispositif expérimental	74
III.3 Conclusion	76
Bibliographie	77

Dans ce chapitre nous allons tout d'abord décrire le procédé de fabrication de nos diodes électroluminescentes. Nous détaillerons toutes les étapes de fabrication qui en pratique s'étalent sur une journée entière.

Nous verrons ensuite que nous avons utilisé deux types de dispositifs basés sur des principes de fonctionnement très différents. Nous décrirons ces principes de fonctionnement en utilisant une représentation sous forme de schéma de bandes énergétiques qui nous permettra de mettre clairement en évidence les particularités de chaque type de dispositif.

Enfin, nous présenterons les principaux appareils utilisés pour la fabrication des échantillons ainsi que le dispositif expérimental dédié à leur caractérisation.

III.1 Les diodes électroluminescentes organiques

Deux types de diodes électroluminescentes organiques existent, les OLED (Organic Light-Emitting Diodes, diodes électroluminescentes organiques) et les OLEC (Organic Light-emitting Electrochemical Cells, cellules électrochimiques électroluminescentes).

Nous allons tout d'abord décrire le procédé de fabrication de ces dispositifs qui diffère peu entre les OLED et les OLEC, avant de nous intéresser à leur principe de fonctionnement respectif.

III.1.1 Composition d'une diode électroluminescente organique

Les diodes électroluminescentes organiques comportent en règle générale trois éléments : une anode, une cathode et prise en sandwich entre ces deux électrodes, la couche active ou émissive du dispositif. Nous allons détailler brièvement chacune de ces composantes.

- **L'anode** : elle a pour rôle d'injecter les trous dans la couche active. Elle doit donc posséder un potentiel d'ionisation proche de la HOMO du polymère afin que la barrière d'injection pour les trous soit la plus faible possible.
Un matériau s'est depuis longtemps imposé pour jouer ce rôle : l'oxyde d'Indium dopé avec de l'oxyde d'Etain (en anglais Indium Tin Oxide : ITO). C'est un oxyde conducteur, avec un potentiel d'ionisation bien adapté à l'injection des trous dans la plupart des polymères conjugués et qui possède l'énorme avantage d'être transparent, permettant l'observation de l'électroluminescence.
- **La cathode** : son rôle est d'injecter les électrons dans la couche active. Ce sont en général des métaux qui sont utilisés pour remplir cette fonction. Afin d'avoir la barrière d'injection pour les électrons la plus faible possible, il est nécessaire d'employer des métaux à faible travail de sortie pour que leur niveau de Fermi soit proche de la LUMO du polymère. Un des métaux les plus employés dans cette optique est le Calcium. Cependant un faible travail de sortie implique un métal très sensible à l'oxydation. L'utilisation de ces métaux nécessite donc l'ajout d'une deuxième couche de métal moins réactif pour les protéger de l'oxydation.
Dans notre cas, afin d'éviter ce problème et du fait que nous ne disposons pas d'une chaîne de fabrication entièrement sous atmosphère contrôlée, nous utilisons

principalement l'aluminium comme cathode. Ce métal est beaucoup moins sensible à l'oxydation mais en contrepartie la barrière d'injection pour les électrons est plus importante, les dispositifs sont donc à priori moins efficaces.

- **La couche active :** c'est le polymère conjugué dans lequel on injecte trous et électrons où ils se recombinent provoquant l'émission de photons. Dans notre cas, il s'agit d'un polymère présenté dans la partie précédente. Cependant afin d'optimiser les diodes, on est souvent amené à ajouter une ou plusieurs couches dont le rôle est soit de faciliter l'injection d'un des deux porteurs, soit de faciliter leur transport. L'utilisation de ces couches complexifie la fabrication des dispositifs et doit donc être limitée. Certains matériaux permettent donc de jouer plusieurs rôles à la fois.

Nous ajoutons une couche du polymère polyéthylènedioxythiophène – polystyrènesulfonate (PEDOT : PSS) entre l'ITO et le polyfluorène. Le rôle de ce polymère sera précisé par la suite.

III.1.2 Fabrication des échantillons

Cette fabrication se déroule en six étapes.

III.1.2.1 L'anode

Nous utilisons un ITO provenant de chez TOFICO. Nous recevons des plaques de verre de 15 cm de côté et de 2 mm d'épaisseur recouvertes unilatéralement d'une couche d'ITO de 100 nm déposée par évaporation sous vide. Nous découpons des carrés de 2,5 cm de côté sur lesquels nous réalisons nos dispositifs.

Nous avons expérimenté plusieurs géométries d'anode et de cathode, partagés entre la nécessité de résultats reproductibles, un souhait de simplicité de fabrication et une recherche d'optimisation de la surface d'ITO disponible sur chaque plaque. De fait nous avons utilisé quatre combinaisons de géométries d'anode et de cathode différentes.

Voici les différentes formes d'anode utilisées :

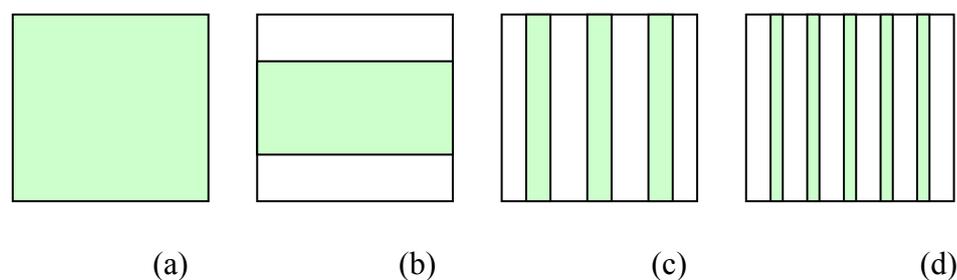


Figure III- 1 Les différentes géométries d'anode utilisées (en vert, l'ITO). (a) ITO pleine plaque; (b) une large bande d'ITO transversale ; (c) trois bandes d'ITO ; (d) cinq bandes d'ITO.

Ces formes d'anode sont obtenues par photolithographie. On dépose par spin coating (dépôt à la tournette) un promoteur d'adhérence qui va permettre ensuite de déposer sur l'ITO une couche de résine photosensible. Après le dépôt de cette résine on procède à une étape de « softbake » pendant 3 mn à 100°C sur une plaque chauffante afin de durcir la résine. On insole ensuite sous UV cette résine à travers un masque correspondant à la forme de l'anode que l'on veut obtenir. On développe ensuite la résine dans une solution de soude, la partie insolée étant dissoute par la soude. Les zones d'ITO que l'on veut supprimer sont alors à nu tandis que celles que l'on veut conserver sont protégées par la résine. Avant la gravure par attaque chimique de l'ITO, on procède à une étape de « hardbake » pendant 5 mn à 130 °C. On plonge ensuite la plaque d'ITO dans un bain d'acide pendant 1 minute. Ce bain d'acide est constitué d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique. Après gravure on rince les plaques à l'acétone pour dissoudre la résine restante.

III.1.2.2 Nettoyage des plaques

Cette étape est importante car du fait de l'épaisseur des couches déposées, la moindre poussière représente un défaut énorme qui peut s'avérer fatal au fonctionnement d'un dispositif suivant sa localisation.

Notre procédé de nettoyage se déroule en deux temps : tout d'abord on plonge les plaques d'ITO dans un bain d'acétone que l'on passe aux ultrasons pendant 3 minutes. On sèche soigneusement les plaques avant de les placer pendant 30 mn dans un bain de propanol à 55 °C pour enlever toutes traces de résidus organiques sur la plaque. On sèche de nouveau les plaques soigneusement.

III.1.2.3 Dépôt de la couche de PEDOT : PSS

Le PEDOT : PSS est un polymère conducteur de trous vendu par H.C. Stark sous le nom de Baytron® P. C'est un mélange de deux polymères : le poly(3,4-ethylenedioxythiophène) ou PEDOT, un polymère conjugué de la famille des thiophènes. Il possède une assez bonne conductivité sous sa forme oxydée qui peut être attribuée à une structure plane permettant une délocalisation efficace des électrons π . En revanche, le PEDOT est insoluble. Ce problème est résolu par la combinaison du PEDOT avec le polystyrène sulfonate (PSS) jouant le rôle de contre-ion compensant la charge positive du PEDOT et qui permet de solubiliser le mélange PEDOT : PSS dans l'eau. Les chaînes de PEDOT et de PSS sont fortement liées par des interactions ioniques et forment un complexe de polymères ionique [de Kok 2004].

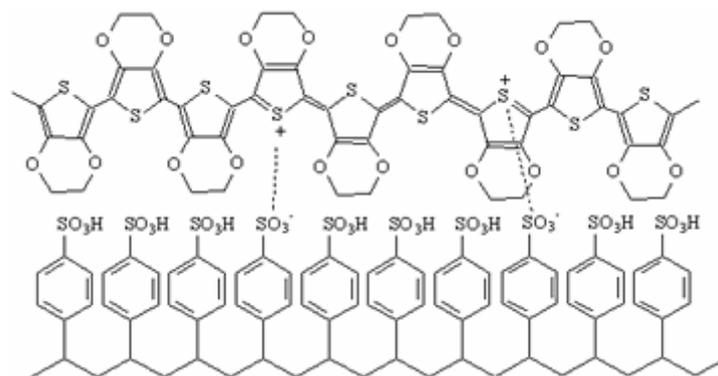


Figure III- 2 Structure du PEDOT : PSS

L'utilisation du PEDOT : PSS nous permet d'améliorer l'injection des trous dans le polyfluorène du fait de son potentiel d'ionisation compris entre la HOMO du polyfluorène et le niveau de Fermi de l'ITO. Le PEDOT : PSS a également d'autres intérêts pratiques, tout d'abord il a un effet plastifiant et permet donc de s'affranchir de la rugosité intrinsèque des couches d'ITO. D'autre part il agit comme une couche tampon entre l'ITO et la couche de polyfluorène en évitant la diffusion d'espèces comme l'indium et l'oxygène vers la couche active. La diffusion d'oxygène depuis l'ITO vers la couche active a été identifiée dans le cas du polyfluorène comme une des sources d'oxydation du polymère en fluorénone, avec les problèmes que cela engendre comme il a été détaillé au chapitre II paragraphe 1.1.3. Enfin, le PEDOT : PSS a une excellente transparence dans le visible et ne perturbe donc pas l'émission lumineuse de nos dispositifs.

On dépose donc 1 mL de PEDOT : PSS sur l'ITO que l'on étale par spin-coating pendant 2 minutes à 5000 tr/mn. On obtient une couche d'environ 50 nm d'épaisseur que l'on fait recuire pendant 15 minutes sous vide à 150°C afin d'éliminer les traces d'eau dans le PEDOT : PSS. Ce polymère étant soluble dans l'eau, on peut déposer le polyfluorène sur la couche de PEDOT : PSS sans la dissoudre, le polyfluorène étant dissout dans le chloroforme.

III.1.2.4 Préparation de la solution active

La composition de la couche active est différente selon le type de dispositif que l'on souhaite fabriquer. La couche active d'une OLED est constituée uniquement du polymère tandis qu'une OLEC contient un mélange de polymère et d'un sel fondu. Nous détaillerons par la suite le rôle de ce sel.

Les solutions sont donc constituées du polymère ou du mélange polymère / sel fondu aux concentrations désirées dissous dans du chloroforme ou dans un autre solvant organique (toluène, dichlorométhane, chlorobenzène,...). Les solutions sont passées aux ultrasons afin de solubiliser complètement les matériaux, puis sont filtrées à 0.2 μm pour supprimer les éventuelles impuretés.

III.1.2.5 Dépôt de la couche active

On dépose par spin-coating pendant 70 s à 1000 tr/mn, 200 μ L de solution sur la plaque d'ITO déjà couverte d'une couche de PEDOT : PSS. On obtient la couche active dont l'épaisseur varie suivant la concentration en polymère. Typiquement, la couche active a une épaisseur d'environ 100 nm. Le dépôt par spin-coating permet d'obtenir des couches d'épaisseur très uniforme avec des variations de seulement quelques angströms pour des surfaces de plusieurs cm^2 .

III.1.2.6 Dépôt de la cathode métallique

Il ne reste alors plus qu'à déposer la cathode. Le dépôt est réalisé grâce à un évaporateur sous vide. On place les échantillons dans un masque mécanique correspondant à la géométrie de cathode désirée puis on les dispose sur un plateau tournant qui permettra d'obtenir un dépôt homogène sur tous les échantillons. On peut placer jusqu'à six échantillons simultanément. Le morceau de métal à évaporer est lui placé dans un creuset en tungstène. Le dépôt est réalisé sous vide afin d'éviter le mélange des espèces évaporées avec l'atmosphère de l'évaporateur ainsi que pour permettre un dépôt directif du métal. Pour obtenir ce vide on place d'abord l'enceinte sous vide primaire puis grâce à une pompe à diffusion on peut atteindre un vide secondaire. Le dépôt se fait à des pressions proches de 10^{-6} mbar. On dépose environ 150 nm de métal.

Une fois ces six étapes terminées, voilà une structure possible des échantillons :

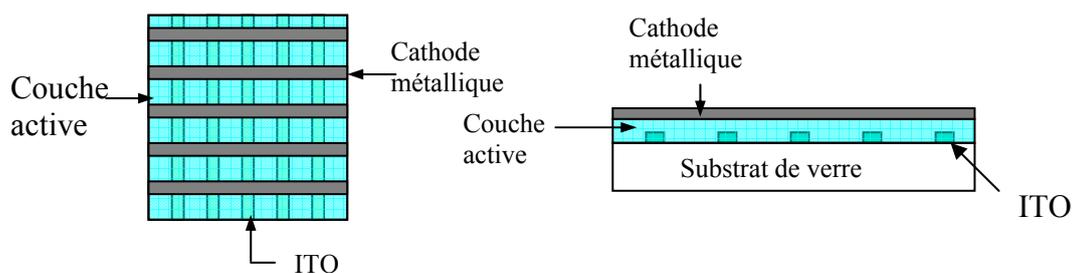
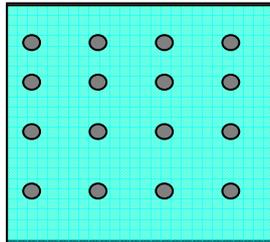


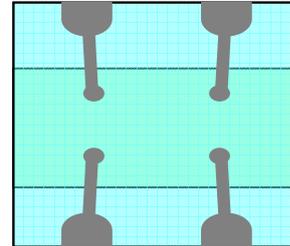
Figure III- 3 Structure finale des échantillons dans le cas de la géométrie d'électrodes en forme de bandes

Les autres géométries d'électrode utilisées sont :

pour l'anode en ITO pleine plaque



pour l'anode en bande transversale



Cathode métallique en forme de disques

Figure III- 4 Autres géométries d'échantillons possibles

III.1.3 Principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques

III.1.3.1 Les OLED

Dans le cas des OLED, la couche active est composée uniquement du polymère. Lorsqu'on polarise la diode, on courbe les bandes d'énergie dans le polymère afin d'obtenir une barrière triangulaire. L'injection va se faire à travers cette barrière d'énergie principalement par effet tunnel. Il est donc nécessaire de polariser fortement la structure afin d'obtenir une barrière la plus étroite possible pour faciliter l'injection des porteurs. Cette injection sera d'autant plus facile que le niveau de Fermi des électrodes utilisées sera proche des niveaux HOMO et LUMO du polymère. Pour la cathode, cela implique l'utilisation de matériaux à faible travail de sortie, très réactifs comme par exemple le Calcium. De plus, la tension de polarisation à appliquer va dépendre de l'épaisseur de la couche active puisque le courant injecté dépend essentiellement du champ électrique appliqué [Parker 1994]. Il est donc indispensable de trouver un compromis entre des couches assez minces pour diminuer les tensions de fonctionnement et des couches suffisamment épaisses pour éviter les courts-circuits que peuvent occasionner la rugosité de l'ITO et le dépôt de métal.

Parker et al. ont montré que l'injection des porteurs dans les OLED se fait par effet tunnel en particulier au dessus de la tension de fonctionnement. En dessous, il note une contribution au courant de l'émission thermoïonique [Parker 1994].

Afin de bien comprendre le principe de fonctionnement d'une OLED, nous présentons ci-dessous les schémas de bandes d'une OLED en conditions de bandes plates, sous polarisation nulle et en conditions de fonctionnement.

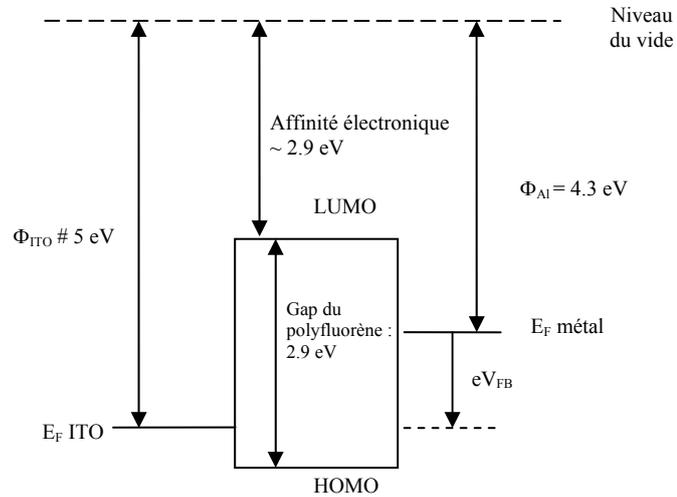


Figure III- 5 Schéma de bandes de la structure en condition de bandes plates

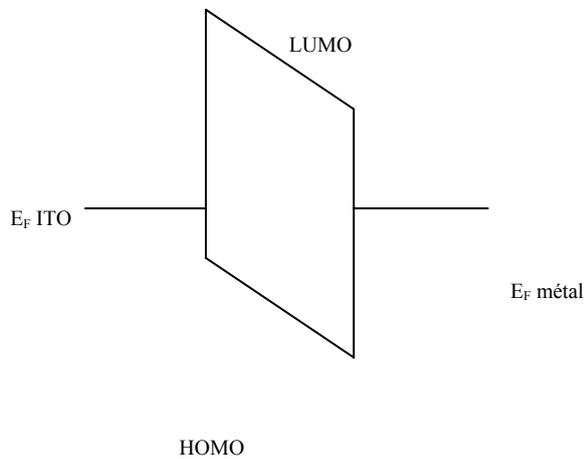


Figure III- 6 Schéma de bandes de la structure à polarisation nulle (alignement des niveaux de Fermi)

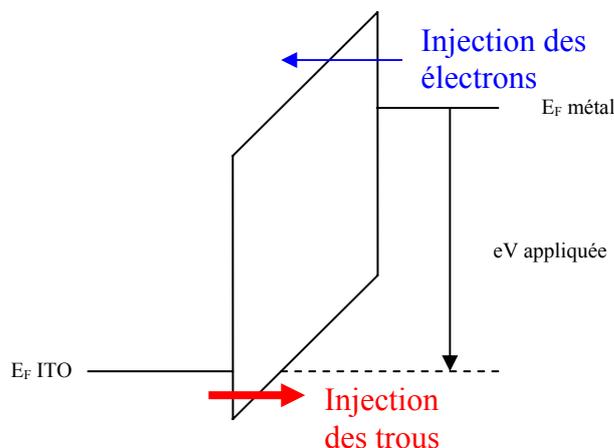


Figure III- 7 Schéma de bandes de la structure polarisée

Idéalement, un dispositif électroluminescent organique devrait présenter une faible tension de fonctionnement, un bon rendement quantique (nombre de photons émis par électron injecté le plus proche possible de 1) et un bon rendement énergétique. Il serait également intéressant de pouvoir travailler avec des matériaux d'électrodes peu réactifs pour s'affranchir des problèmes de stabilité rencontrés avec le calcium ou le magnésium. Ces caractéristiques sont difficiles à obtenir avec des OLED. En effet, avec un métal tel que l'aluminium, il est indispensable d'utiliser des tensions de fonctionnement de l'ordre de quelques dizaines de volts qui vont créer des champs électriques importants entraînant un vieillissement prématuré du polymère et donc une rapide dégradation des performances des OLED. D'autre part, il est difficile de réaliser des barrières d'injection équivalentes à l'anode et à la cathode. L'injection est donc souvent déséquilibrée au profit d'un type de porteur, ce qui ne permet pas d'atteindre des rendements quantiques satisfaisants. Dans notre cas, l'injection des trous est beaucoup plus efficace que l'injection des électrons. Si l'on se réfère aux données de la Figure III- 5, la barrière à l'injection des trous entre l'ITO et la HOMO du polyfluorène est d'environ 0.8 eV tandis que la barrière à l'injection des électrons entre l'aluminium et la LUMO du polymère est de 1.4 eV. Les trous sont donc largement majoritaires dans la structure. Un grand nombre de trous sont « perdus » pour l'injection lumineuse puisqu'ils traversent la structure sans se recombiner. D'autre part, du fait de ce déséquilibre entre trous et électrons, les recombinaisons ont lieu près de la cathode. L'interface métal/polymère contient un grand nombre de défauts qui vont se comporter comme des pièges pour les porteurs et les excitons et ainsi provoquer une extinction de la luminescence. Il est donc nécessaire d'améliorer l'injection des électrons dans les diodes organiques afin d'obtenir de meilleures performances.

L'influence de la mobilité des porteurs a également été étudiée par Kang et al. [Kang 2002]. Un polymère présentant des mobilités des électrons et des trous proches, même faibles, permet d'obtenir un bien meilleur rendement quantique qu'un polymère possédant des valeurs de mobilité plus élevées mais déséquilibrées. Ce résultat peut s'expliquer par des considérations identiques à celles évoquées pour le problème de la balance d'injection. Si l'un des porteurs se déplace plus vite que l'autre, en particulier si les trous sont plus rapides, les

recombinaisons vont se produire à proximité de la cathode et seront perturbées par les défauts présents à l'interface polymère / métal.

C'est pour pallier ces défauts qu'un autre modèle de dispositifs fonctionnant sur un principe différent a été développé : les diodes électrochimiques électroluminescentes ou Organic Light-emitting Electrochemical Cells (OLEC).

III.1.3.2 Les OLEC

Le principe des diodes électrochimiques a été établi par Pei et al. [Pei 1995] [Pei 1996]. Initialement, la couche active de leurs OLEC était constituée d'un polymère électroluminescent, d'un polymère conducteur ionique et d'ions. Le but de l'ajout de ce liquide ionique est de créer un dopage électrochimique aux interfaces afin d'abaisser les barrières d'injection et donc les tensions de fonctionnement des diodes électroluminescentes. Lorsqu'on polarise la structure, les anions migrent vers l'anode et les cations vers la cathode. On crée ainsi une couche chargée à chaque interface qui abaisse localement les niveaux d'énergie du polymère. Il est alors possible d'atteindre des tensions de fonctionnement de l'ordre de quelques volts. Afin de permettre la migration des ions dans la couche lorsque la structure est polarisée, ils ajoutent un polymère conducteur ionique (exemple : l'oxyde de polyéthylène PEO).

Au Laboratoire de Spectrométrie Physique, nous avons proposé de remplacer le mélange {polymère électroluminescent / polymère conducteur ionique / ions} par une structure originale : nous utilisons seulement un liquide ionique, c'est à dire un mélange d'anions et de cations que nous mélangeons directement au polymère électroluminescent.

Nous présentons ci-dessous les schémas de bandes d'une OLEC en conditions de bandes plates puis en conditions de fonctionnement.

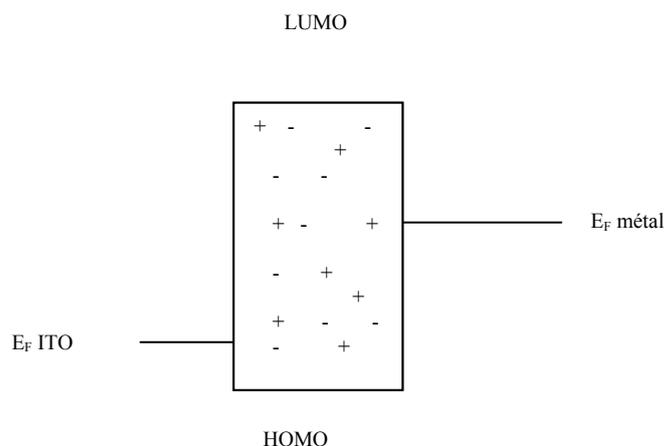


Figure III- 8 Schéma de bandes de la structure en conditions de bandes plates

Ce dessin représente la structure de bande du polymère en conditions de bandes plates auquel on a mélangé un liquide ionique. Les signes plus et moins représentent respectivement

les cations et les anions. Cette représentation des ions fait référence uniquement au mélange entre le polymère et les espèces ioniques. Aucun lien entre la position de ces charges et un niveau d'énergie dans le polymère n'est effectué.

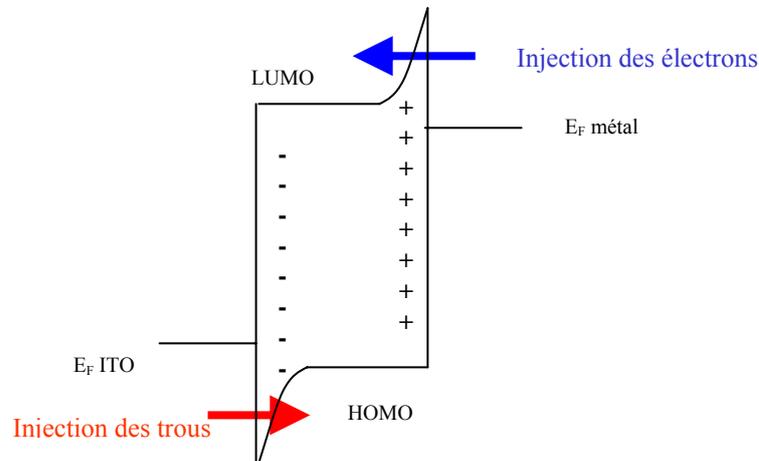


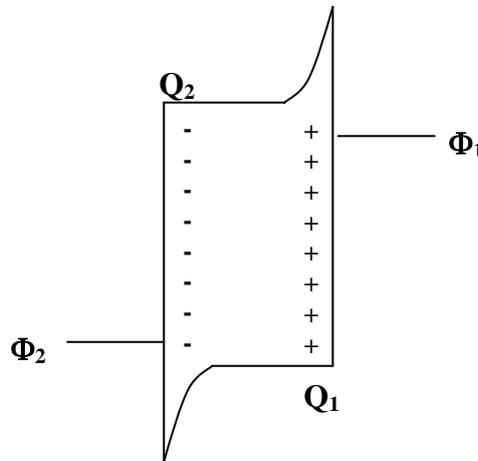
Figure III- 9 Schéma de bandes de la structure en conditions de fonctionnement

En polarisant la structure, des anions migrent vers l'anode (l'ITO) et des cations vers la cathode (le métal). On obtient donc deux couches chargées aux interfaces, qui vont permettre d'abaisser localement les barrières à l'injection des porteurs. Ainsi, il n'est pas nécessaire d'appliquer de fortes tensions pour ces injections. Empiriquement, il a été montré que la tension de fonctionnement (la tension à partir de laquelle l'émission de lumière commence) est de l'ordre de E_g / e (E_g = gap du polymère) [Yang 1997], le rendement énergétique des dispositifs est donc bien meilleur que dans les OLED.

La charge des porteurs injectés est par ailleurs compensée par des ions qui génèrent alors un dopage de type p à l'anode et un dopage de type n à la cathode. Ainsi, une jonction p-i-n est formée dans le polymère, i représentant la région du polymère intrinsèque séparant les deux zones dopées. Les porteurs injectés vont donc migrer à travers ces zones dopées très conductrices pour se recombiner dans la région intrinsèque [Edman 2005].

Avant de poursuivre sur les nombreux avantages qu'offrent les OLEC vis-à-vis des OLED, nous allons nous intéresser à la tension de seuil qu'il est possible d'obtenir avec les OLEC. Nous venons de dire qu'expérimentalement cette tension est proche du gap du polymère divisé par la charge élémentaire e . Nous allons présenter ici un modèle simple nous permettant de montrer que cette valeur est bien la valeur minimale que l'on peut obtenir avec une OLEC [Ouisse 2002].

Considérons le schéma de bandes ci-dessous :



Il correspond au schéma de bande de la Figure III- 9 d'une OLEC en condition de fonctionnement avec les doubles couches formées aux interfaces. Celles-ci contiennent une charge Q_1 à la cathode et Q_2 à l'anode. L'anode possède un travail de sortie noté Φ_2 , et la cathode un travail de sortie noté Φ_1 .

Nous définissons le potentiel interne de la couche active V_{int} dont nous allons maintenant déterminer l'expression.

Pour cela nous allons calculer l'expression des charges Q_1 et Q_2 en considérant qu'une différence de potentiel V est appliquée entre l'anode et la cathode.

$$\text{Ainsi, } Q_2 = C_2 (V - V_{int} - V_{pzc2})$$

$$\text{et } Q_1 = C_1 (0 - V_{int} - V_{pzc1})$$

avec V_{pzc1} et V_{pzc2} , les potentiels de charge nulle respectivement à la cathode et à l'anode.

$$V_{pzc1} = \Phi_1 - \Phi_0 \text{ et } V_{pzc2} = \Phi_2 - \Phi_0. \Phi_0 \text{ étant une constante caractéristique du sel fondu.}$$

C_1 et C_2 sont les capacités des couches électrochimiques à la cathode et à l'anode.

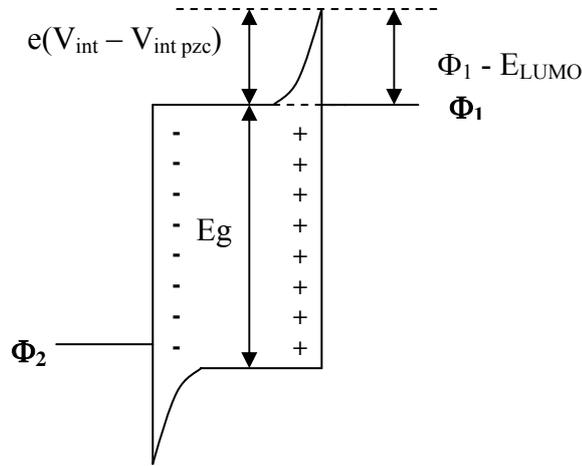
Sachant que $Q_2 = -Q_1$, on peut alors déterminer V_{int} :

$$V_{int} = (C_2 / (C_1 + C_2)) \times [V - V_{pzc2} - (C_1 / C_2) V_{pzc1}]$$

Nous définissons également le potentiel interne de charge nulle de la couche active $V_{int pzc}$, qui correspond au potentiel interne de la couche active lorsque les doubles couches ioniques ne sont pas formées.

$$\text{Dans ce cas, } Q_1 = 0 \text{ et donc } V_{int pzc} = -V_{pzc1} = \Phi_0 - \Phi_1.$$

De même pour les électrons, lorsque l'énergie de la LUMO atteint l'énergie du niveau de Fermi de la cathode Φ_1 , les électrons peuvent être injectés. La tension correspondante est V_{T-e} .



$$e(V_{int}(V_{T-e}) - V_{int pzc}) = \Phi_1 - E_{LUMO}$$

On aboutit à :

$$eV_{T-e} = \Phi_2 + (C_1/C_2) \cdot \Phi_1 - (1 + (C_1/C_2)) E_{LUMO} \quad (3.2)$$

Nous avons donc établi les expressions des tensions de seuil pour l'injection des trous et des électrons. Ces équations sont valables lorsque le porteur considéré est le premier à être injecté. Si des charges ont déjà été injectées dans la structure, le modèle utilisé n'est plus valable et il devient plus difficile de calculer les expressions des tensions de seuil.

Nous allons maintenant nous intéresser au seuil d'électroluminescence minimum que peut atteindre un dispositif dans le cas idéal d'une injection simultanée des deux types de porteurs. Dans ce cas, $V_{T-t} = V_{T-e}$:

$$(1 + (C_2/C_1)) V_p - \Phi_1 - (C_2/C_1) \Phi_2 = \Phi_2 + (C_1/C_2) \cdot \Phi_1 - (1 + (C_1/C_2)) E_{LUMO}$$

$$\Phi_2 (1 + (C_2/C_1)) + \Phi_1 (1 + (C_1/C_2)) = (1 + (C_2/C_1)) V_p + (1 + (C_1/C_2)) E_{LUMO}$$

Si $C_1 = C_2$:

$$2(\Phi_1 + \Phi_2) = 2(V_p + E_{LUMO}) \Rightarrow \Phi_1 + \Phi_2 = V_p + E_{LUMO} \quad (3.3)$$

Dans ce cas particulier on retrouve bien :

$$V_{T-t} = V_{T-e} = V_p - E_{LUMO} = E_g \quad (3.4)$$

Compte tenu des approximations effectuées, la tension minimale à partir de laquelle peut avoir lieu l'émission de lumière est donc très proche de E_g . De plus, l'épaisseur de la couche n'intervient pas dans l'expression de la tension de fonctionnement.

L'épaisseur de la couche a une influence moindre sur l'injection des porteurs, puisque c'est localement, aux interfaces, que les bandes d'énergie sont courbées permettant une injection facilitée des porteurs. En réalité, la tension de seuil augmente légèrement avec l'épaisseur de la couche active, mais l'augmentation est beaucoup plus faible que dans les OLED où la tension de seuil est quasiment proportionnelle à l'épaisseur de la couche active.

L'influence de l'épaisseur de la couche de polymère est liée en particulier à la conductivité ionique limitée : le temps de formation des doubles couches aux interfaces est fonction de l'épaisseur de la couche [Pei 1996] et de la mobilité des ions. Edman et al. ont d'ailleurs modélisé le temps de formation des doubles couches en considérant ce phénomène identique à la charge d'un condensateur électrochimique [Edman 2004].

L'utilisation du sel permet donc d'abaisser les barrières d'injection des électrons et des trous. Les contacts électrode | polymère sont quasi-ohmiques, permettant d'optimiser la balance d'injection électron - trou et donc le rendement quantique d'électroluminescence.

Si l'on revient à l'équation (3.3), on voit que la condition sur les travaux de sortie des électrodes pour obtenir un seuil d'électroluminescence minimal est :

$$\Phi_1 + \Phi_2 = V_p + E_{LUMO}$$

Dans le cas du polyfluorène $V_p + E_{LUMO} = 8.7$ eV. L'anode étant dans notre cas toujours l'ITO, nous avons $\Phi_2 = \Phi_{ITO} = 5$ eV. Φ_1 doit donc être égale à 3.7 eV. Si l'on s'intéresse aux travaux de sortie des différents métaux utilisés habituellement pour former la cathode des dispositifs organiques électroluminescents, nous avons :

$$\Phi_{Ca} = 2.9 \text{ eV}, \Phi_{Mg} = 3.66 \text{ eV}, \Phi_{Ag} = 4.25 \text{ eV} \text{ et } \Phi_{Al} = 4.3 \text{ eV}.$$

L'utilisation du calcium ne semble donc pas être particulièrement adaptée si l'on se réfère à notre modèle. Le Magnésium présente le travail de sortie le plus proche du matériau idéal mais la sensibilité du Magnésium à l'oxydation ne nous a pas incité à l'utiliser. L'Argent et l'Aluminium sont deux assez bons candidats pour jouer le rôle de cathode. Lors de cette thèse nous avons donc utilisé l'aluminium, un choix cohérent avec le modèle que nous venons de présenter.

Il n'est donc théoriquement pas nécessaire d'utiliser une cathode à faible travail de sortie. On peut utiliser des matériaux plus stables sans perdre en efficacité d'injection.

Théoriquement les OLEC satisfont à toutes les exigences d'un bon dispositif électroluminescent. Il faut cependant apporter quelques bémols. Tout d'abord, en raison du temps nécessaire à la migration des espèces ioniques dans la couche active, les OLEC ont un délai d'émission plus long que les OLED classiques. Cependant une fois que les ions ont migré et que les couches aux interfaces sont formées, ce délai n'est en principe pas plus long que pour les OLED [Kervella 2001].

D'autre part les OLEC présentent souvent une séparation de phase entre les différents constituants du mélange utilisés, que ce soit entre le polymère électroluminescent et le

complexe {polymère conducteur ionique PEO + liquide ionique} [Santos 2001] pour les diodes construites sur le schéma de Pei et al [Pei 1996] en raison du caractère non polaire des polymères électroluminescents et polaire du complexe {PEO + liquide ionique} ; ou entre le polymère électroluminescent et le liquide ionique pour nos diodes [Habrard 2004]. Cette séparation de phase entraîne une augmentation des délais avant l'émission qui peut être de l'ordre de la seconde et une diminution des durées de vie.

Cao et al [Cao 1996] sont parvenus à améliorer les performances des LEC en ajoutant au mélange polymère électroluminescent (PEL) / polymère conducteur ionique (PCI) un surfactant composé d'entités polaires et non polaires. Son rôle est de favoriser la formation de deux réseaux interpénétrés entre le PEL et le PCI afin d'améliorer la conductivité ionique dans la couche active et atteindre ainsi de meilleures performances. Ils ont ainsi réussi à abaisser la tension de fonctionnement et le temps de réponse (30 ms) ainsi qu'à augmenter l'intensité d'électroluminescence et la durée de vie des dispositifs.

Un autre moyen de résoudre ce problème est de greffer directement sur le polymère luminescent des groupements conducteurs ioniques. L'ajout d'un polymère de type PEO dans la couche n'est alors plus nécessaire [Yang 1997]. Cependant, les OLEC réalisées par Yang et al. avec un polymère de ce type atteignent leur niveau de performances optimal après des délais très importants (2 heures à 3.1 V et 25 minutes à 3.5 V). Ces délais sont attribués à une faible mobilité des ions dans la couche. La présence des chaînes greffées sur le polyfluorène ne suffirait donc pas à remplacer le PEO. En ajoutant du PEO, ils sont parvenus à améliorer considérablement les délais d'émission des OLEC (quelques secondes), cependant, le rendement quantique des dispositifs est également réduit en raison probablement de la séparation de phase entre le polyfluorène et le complexe {PEO + liquide ionique}. Cette hypothèse est confirmée par l'aspect trouble et opaque du film.

Ce concept a donné lieu à d'autres stratégies, comme par exemple l'incorporation d'un des ions dans des groupements greffés sur le polymère luminescent [Cimrová 1996] [Edman 2003], l'autre ion étant libre. Lorsqu'on polarise la structure, l'ion libre migre vers l'électrode correspondante, laissant l'ion de charge opposée non compensé à l'autre électrode, formant ainsi la jonction p-i-n et les doubles couches aux interfaces désirées. Avec cette méthode un seul matériau est utilisé dans la couche active, éliminant les problèmes de séparation de phase.

Nous allons enfin évoquer le développement des OLEC à jonction gelée [Gao 1997]. Le principe de ces diodes est basé sur les propriétés de mobilité ionique du mélange {polymère conducteur ionique / sel} suivant la morphologie de ce mélange. En effet, Berthier et al. [Berthier 1983] ont montré qu'une structure cristalline ou vitreuse du mélange présente une mobilité ionique négligeable tandis qu'une structure amorphe possède une mobilité ionique significative.

Dans les LEC classiques, à température ambiante lorsqu'on supprime la polarisation, la jonction p-i-n évoquée précédemment se relaxe pour retourner à un état d'équilibre. Les OLED à jonction gelée sont donc tout d'abord polarisées à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère conducteur ionique (voir définition en annexes), lorsqu'il est à l'état amorphe. Dans ces conditions, les ions peuvent facilement se déplacer dans la couche. Une fois la jonction p-i-n formée, le dispositif est placé à une température largement inférieure à la température de transition vitreuse du polymère conducteur ionique, tout en maintenant la polarisation. A cette température, le polymère est à l'état vitreux, la mobilité des espèces ioniques est donc très faible. Ainsi lorsque la

polarisation est supprimée, la jonction p-i-n ne relaxe pas. La relaxation de la jonction ne pourra avoir lieu qu'en plaçant à nouveau la diode à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère conducteur ionique. Les OLEC à fonction gelée peuvent donc fonctionner à température ambiante pourvu que cette température ne soit pas supérieure à la température de transition vitreuse du polymère conducteur ionique.

Cette méthode permet de s'affranchir des délais de formation des doubles couches aux interfaces et peut donc s'avérer très utile dans les dispositifs d'affichage nécessitant des temps de réponse rapides. De plus, les durées de vie des dispositifs à jonction gelée sont améliorées, semblant indiquer que le mouvement des ions dans la couche active produit des réactions électrochimiques qui nuisent à la stabilité d'émission des diodes [Edman 2005].

Le concept de jonction gelée est donc intéressant mais il est indispensable de trouver des matériaux pouvant fonctionner efficacement sur ce principe à température ambiante. Ceci est possible en utilisant des éthers couronnes en lieu et place du PEO comme conducteur ionique [Yu 1998] [Edman 2004]². Edman et al. [Edman 2004]² ont montré que le complexe éther couronne – sel cristallise à 56 °C, permettant ainsi de fonctionner en jonction gelée à température ambiante.

III.1.4 Performances comparées des OLED et des OLEC

Pei et al. [Pei 1996]² ont synthétisé un polyfluorène sur lequel ils ont greffé des segments dioxahéptyls dont le rôle est de solvater des ions et de faciliter leur transport dans la couche de polymère. Ce polymère a un rendement quantique de photoluminescence en couche mince de 73 %. Ils ont réalisé une OLED avec ce polymère en utilisant une anode en ITO et une cathode en calcium. La tension de seuil de la diode est de 9 V, elle atteint une luminosité de 100 cd / m² à 30 V et le rendement quantique est d'environ 0.3 %. Ce rendement est faible comparé à ceux obtenus avec d'autres polymères ayant un rendement quantique de photoluminescence beaucoup plus faible. Cette faible efficacité est attribuée à une mauvaise balance d'injection. Ils ont donc fabriqué une OLEC avec ce même polymère en ajoutant un sel de lithium triflate et en utilisant une cathode en aluminium. En polarisant la structure à 3.1 V, la diode commence lentement à émettre. Le courant et la luminescence atteignent leur maximum au bout de deux heures. Ce délai est dû au temps de migration des ions vers leur électrode respective. A cette tension, le dispositif atteint un maximum de luminescence de 190 cd / m² et le rendement quantique est de 4 %. A 3.5 V la luminescence est de 1000 cd / m².

III.2 Le dispositif expérimental

Afin d'évaluer la taille des chaînes des polymères synthétisés nous disposons d'un chromatographe d'exclusion stérique (pour plus de détails sur cet appareil voir en annexes).

Nous disposons d'une tournette Karl Suss pour le dépôt des couches organiques. Les dépôts par spin-coating sont faits dans une salle semi-blanche sous une hotte à flux laminaire afin de limiter les risques de présence de poussières dans les couches qui, étant donnée l'épaisseur des couches déposées (~ 100 nm) seraient fatales au fonctionnement des dispositifs.

Le dépôt métallique est réalisé à l'aide d'un évaporateur sous vide EDWARDS E306A. Cet évaporateur est équipé d'une pompe à diffusion qui nous permet d'atteindre les niveaux de vide nécessaire au dépôt de la cathode (10^{-6} mbar). L'épaisseur des couches est mesurée à l'aide d'une balance à quartz.



Figure III- 10 L'évaporateur EDWARDS E306A

Nous disposons également d'une boîte à gants afin de caractériser électriquement nos échantillons sous atmosphère contrôlée d'argon. Elle nous permet de travailler à des concentrations en eau et oxygène de l'ordre du ppm.



Figure III- 11 La boîte à gants

Les mesures de courant et d'électroluminescence sont réalisées dans cette boîte à gants. Les spectres d'électroluminescence sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre SM 240 de chez CVI Spectral Products.

L'acquisition des courbes Courant – Tension $I(V)$ et Luminescence – Tension $L(V)$ se fait sous LabView via une carte d'interfaçage National Instruments. Un KEITHLEY 236 permet successivement d'appliquer une tension et de mesurer le courant sur un dispositif afin d'obtenir les courbes $I(V)$. Un KEITHLEY 229 permet d'acquérir les valeurs d'intensité de luminescence mesurées à l'aide d'une photodiode Hamamatsu S1223.

Nous avons également réalisé des mesures d'impédance des dispositifs à l'aide d'un analyseur d'impédance basse fréquence Hewlett – Packard 4192 A.

Les mesures d'absorption sont réalisées avec un spectrophotomètre UV/Visible Perkin-Elmer ; les mesures de photoluminescence avec une lampe à vapeur de mercure filtrée à 365 nm. Ces deux mesures se font sous atmosphère ambiante.

Enfin, nous avons utilisé un Microscope à Force Atomique Digital Instruments Nanoscope III Dimension 3100 appartenant au Surface Science Laboratory de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) pour caractériser les mélanges polymère / sel fondu de nos échantillons.

III.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit le procédé de fabrication de nos échantillons ainsi que le dispositif expérimental dont nous disposons. La principale limite de cet équipement est l'absence d'une chaîne de fabrication entièrement sous vide permettant de réaliser des échantillons n'ayant jamais été en contact avec l'oxygène et l'humidité de l'air ambiant. Les dispositifs réalisés tout au long de cette thèse contiennent donc inévitablement un certain pourcentage d'eau et d'oxygène qui a pu altérer leurs performances.

Nous nous sommes ensuite intéressés au principe de fonctionnement des deux types de dispositifs utilisés lors de cette thèse : les OLED et les OLEC. Nous avons présenté les différents avantages des OLEC sur les OLED en comparant les performances obtenues avec ces deux types de dispositifs. Le principe de nos OLEC est sensiblement différent de celui rapporté généralement dans la littérature puisque pour éviter la séparation de phase entre le polymère conjugué et le polymère conducteur ionique qui se traduit par une diminution de la durée de vie des dispositifs, nous utilisons seulement un polymère conjugué auquel nous ajoutons un liquide ionique. Cependant, comme nous le montrerons au chapitre V, une séparation de phase peut également se produire entre le polymère conjugué et le liquide ionique. Nous avons utilisé un microscope à force atomique afin de visualiser cette séparation de phase.

Nous avons également développé un modèle simple montrant que la tension minimale pour l'apparition de la luminescence correspondait au gap du polymère divisé par la charge élémentaire e comme observé empiriquement. Nous avons pu aussi mettre en évidence que d'après ce modèle l'utilisation de l'aluminium comme matériau de cathode était compatible avec l'obtention de bonnes performances.

Bibliographie

- [Berthier 1983] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. Armand, J-M. Chabagno and P. Rigaud, *Solid State Ionics*, **11**, 91 (1983).
- [Cao 1996] Y. Cao, G. Yu, A.J. Heeger and C.Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3218 (1996).
- [Cimrová 1996] V. Cimrová, W. Schmidt, R. Rulkens, M. Schulze, W. Meyer and D. Neher, *Adv. Mater.*, **8**, 585 (1996).
- [de Kok 2004] M.M. de Kok, M. Buechel, S.I.E. Vulto, P. van de Weijer, E.A. Meulenkamp, S.H.P.M. de Winter, A.J.G. Mank, H.J.M. Vorstenbosch, C.H.L. Weijtens and V. van Elsbergen, *phys. stat. sol. (a)*, **201**, 1342 (2004).
- [Edman 2003] L. Edman, M. Pauchard, B. Liu, G. Bazan, D. Moses and A.J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3961 (2003).
- [Edman 2004] L. Edman, M.A. Summers, S.K. Buratto and A.J. Heeger, *Phys. Rev. B*, **70**, 115212 (2004).
- [Edman 2004]² L. Edman, M. Pauchard, D. Moses and A.J. Heeger, *J. Appl. Phys.*, **95**, 4357 (2004).
- [Edman 2005] L. Edman, *Electrochimica Acta*, **50**, 3878 (2005).
- [Gao 1997] J. Gao, G. Yu and A.J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1293 (1997).
- [Habard 2004] F. Habard, T. Ouisse, O. Stéphan, M. Armand, M. Stark, S. Huant, E. Dubard, J. Chevrier, *J. Appl. Phys.*, **96**, 7219 (2004).
- [Kang 2002] H.S. Kang, K.H. Kim, M.S. Kim, K.T. Park, K.M. Kim, T.H. Lee, C.Y. Lee, J. Joo, D.W. Lee, Y.R. Hong, K. Kim, G.J. Lee and J-I. Jin, *Synth. Met.*, **130**, 279 (2002).
- [Kervella 2001] Y. Kervella, M. Armand and O. Stéphan, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, H155 (2001).
- [Ouisse 2002] T. Ouisse, O. Stéphan, M. Armand and J-C. Leprêtre, *J. Appl. Phys.*, **92**, 2795 (2002).
- [Parker 1994] I.D. Parker, *J. Appl. Phys.*, **75**, 1656 (1994).
- [Pei 1995] Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang and A.J. Heeger, *Science*, **269**, 1086 (1995).
- [Pei 1996] Q. Pei, Y. Yang, G. Yu, C. Zhang and A.J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3922 (1996).

- [Pei 1996]² Q. Pei and Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7416 (1996).
- [Santos 2001] L.F. Santos, L.M. Carvalho, F.E.G. Guimarães, D. Gonçalves and R.M. Faria, *Synth. Met.*, **121**, 1697 (2001).
- [Yang 1997] Y. Yang and Q. Pei, *J. Appl. Phys.*, **81**, 3294 (1997).
- [Yu 1998] G. Yu, Y. Cao, M. Andersson, J. Gao and A.J. Heeger, *Adv. Mater.*, **10**, 385 (1998).

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus avec les différents polymères synthétisés au cours de cette thèse dans le but d'améliorer les dispositifs à base de polyfluorène. Nous avons déjà présenté ces matériaux au chapitre II. Il s'agit du copolymère C14 – C8 dont l'objectif est de ralentir la dégradation spectrale observée avec le polyfluorène dialkylé, du polyfluorène PEO censé améliorer le mélange entre le polymère et le liquide ionique et enfin de polymères synthétisés dans l'objectif d'améliorer l'affinité électronique du polyfluorène. Deux voies ont été ainsi explorées, le greffage de groupements cyano en raison de leur propriété d'attracteurs d'électrons et la copolymérisation du polyfluorène avec des groupements siloles connus pour leur forte affinité électronique.

Nous commencerons par nous intéresser aux performances du polyfluorène C14 en OLED puis en OLEC. Nous pourrons ainsi comparer l'influence des différents sels fondus sur les caractéristiques électriques des dispositifs. Ceci va nous permettre de choisir le sel donnant les meilleures performances qui sera utilisé dans la suite de notre travail. Nous poursuivrons en nous intéressant aux performances atteintes avec les autres polymères que nous comparerons aux performances du polyfluorène C14. Nous commencerons par présenter les caractéristiques spectrales des polymères puis nous étudierons leurs performances électriques. Nous pourrons ainsi déterminer l'efficacité des différentes stratégies élaborées en vue d'améliorer les performances des dispositifs.

IV.1 Quelques précisions

Pour plus de clarté, lorsqu'il sera fait référence à un polymère ou un sel pour la première fois dans ce chapitre, nous redonnerons la structure de ce produit.

D'autre part, les résultats présentés sont ceux obtenus avec un lot donné. Ces résultats peuvent varier selon la masse moléculaire du polymère utilisé. En effet, une masse moléculaire plus élevée correspond à des chaînes polymères plus longues. Ainsi l'épaisseur de deux films réalisés avec des polymères présentant des masses moléculaires différentes sera différente. Nous avons également été confrontés à des problèmes de reproductibilité liés majoritairement à la présence de courts-circuits. Certains dispositifs réalisés à partir des mêmes produits peuvent présenter des fluctuations de performances. Nous présentons donc ici les résultats les plus représentatifs de chaque produit.

Enfin, nous verrons que la ligne de base des courbes représentant l'intensité d'électroluminescence peut varier d'un facteur 10 d'un dispositif à l'autre. Ceci s'explique tout simplement par le fait que cette ligne de base correspond au bruit de l'amplificateur. Ainsi en modifiant le gain utilisé pour une mesure, nous modifions l'intensité de ce bruit et donc la ligne de base de chaque mesure. Afin de comparer les intensités de luminescence à une valeur suffisamment faible pour être représentative du seuil de luminescence, nous avons été amenés à extrapoler linéairement les courbes d'électroluminescence jusqu'à une valeur de 10 cd/m^2 lorsque le gain choisi ne permet de détecter la luminescence qu'à partir de 100 cd/m^2 .

IV.2 Le polyfluorène C14

Nous rappelons ci-dessous la structure de ce polymère qui va nous servir de référence dans la suite de ce chapitre.

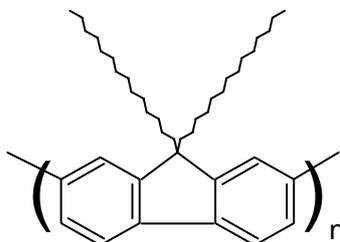


Figure IV - 1 Structure du polyfluorène C14 (deux chaînes alkyles à 14 atomes de carbone)

IV.2.1 Absorption

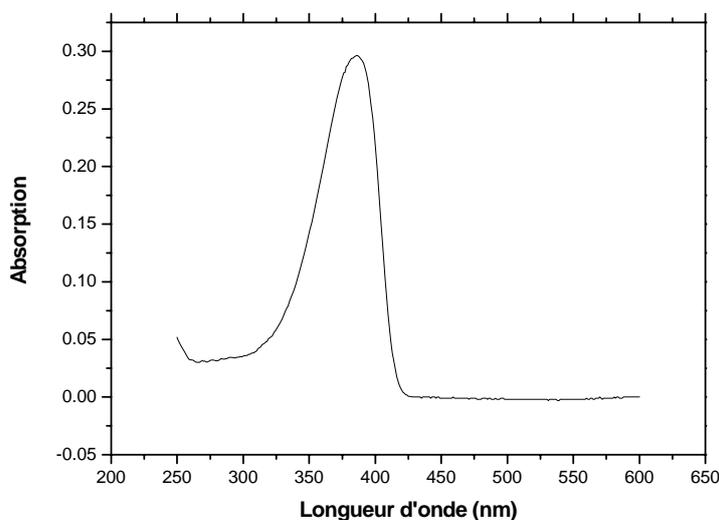


Figure IV - 2 Spectre d'absorption du polyfluorène C14 en solution

Le spectre d'absorption du polyfluorène C14 présente un maximum à 386 nm correspondant à la transition $\pi - \pi^*$ du polymère. Le seuil d'absorption à 425 nm correspond à un gap de 2.9 eV. Ce spectre n'est pas structuré à l'inverse du spectre de photoluminescence comme nous avons pu le voir sur la Figure II-2. Ce comportement est semblable à celui de nombreux polymères conjugués et s'explique par les variations de longueur de conjugaison effective des différentes chaînes polymères et par le fait qu'en absorption toutes les chaînes sont excitées et participent à la formation du spectre d'absorption. L'énergie de la transition π

– π^* dépendant de la longueur de conjugaison, la distribution des longueurs de conjugaison entraîne un élargissement du spectre d'absorption qui ne permet pas d'observer la structure vibronique que l'on peut voir sur le spectre de photoluminescence [Cadby 2000]. En photoluminescence, les excitons migrent vers les segments de plus basse énergie qui sont les seuls à émettre. Ainsi on observe seulement le spectre de photoluminescence des chaînes les plus longues (c'est-à-dire de plus basse énergie).

IV.2.2 Photoluminescence et électroluminescence

Le spectre de photoluminescence en couche mince a déjà été présenté et détaillé au chapitre II (Figure II-2). Nous le présentons ici à nouveau pour le comparer aux spectres d'électroluminescence.

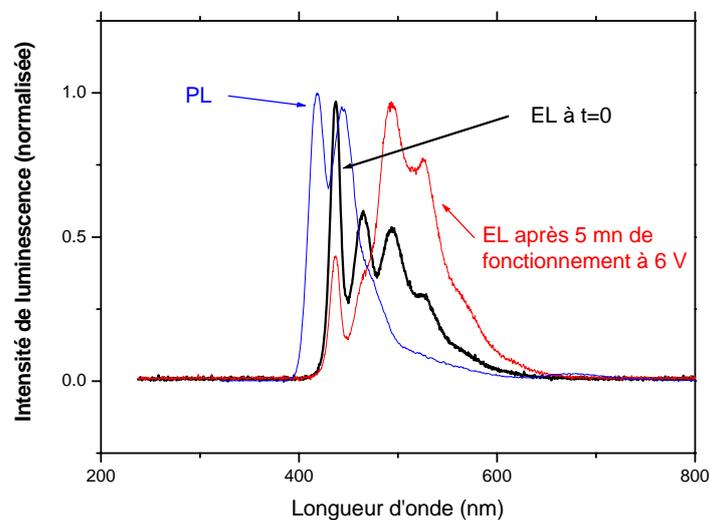


Figure IV - 3 Spectres de photoluminescence et d'électroluminescence en film du polyfluorène C14

Ce graphe présente le spectre de photoluminescence du polyfluorène C14 en film, le spectre d'électroluminescence à $t = 0$ d'une OLED à base de C14 et le spectre d'électroluminescence du même dispositif après 5 minutes de fonctionnement sous une polarisation de 6 V.

On peut tout d'abord noter un léger décalage des spectres d'électroluminescence vers les plus grandes longueurs d'onde comparés au spectre de photoluminescence. Ceci indique que le passage de courant provoque une modification de la structure des couches, modifiant légèrement la recombinaison des porteurs.

On peut voir nettement l'évolution du spectre d'électroluminescence en fonctionnement avec l'apparition de la bande parasite centrée autour de 550 nm largement évoquée lors du chapitre II.

Contrairement aux résultats présentés au chapitre II quant à l'efficacité du poly TDP 2000 sur la modification des spectres de photoluminescence du C14, en électroluminescence cet antioxydant n'a pas d'influence sur l'oxydation de la couche active. Nous avons en effet montré que la dégradation spectrale est aussi rapide que pour des dispositifs sans antioxydant. Il semble donc que lorsque des charges sont injectées dans le polymère, celui-ci réagit plus rapidement avec l'oxygène que ne le fait l'antioxydant.

IV.2.3 Performances des dispositifs

IV.2.3.1 Les OLED

Les OLED dont nous présentons les caractéristiques électriques ci-dessous sont toutes réalisées suivant la même structure ITO / PEDOT:PSS / Fluorène C14 / Aluminium.

IV.2.3.1.1 Caractéristiques I (V)

Nous présentons ici les caractéristiques I (V) de trois dispositifs à base de polyfluorène C14 réalisés avec trois concentrations en polymère différentes. Les trois dépôts sont réalisés par spin-coating à la même vitesse de rotation. Dans ce cas une concentration plus élevée entraîne une augmentation de l'épaisseur de la couche déposée. Nous pouvons donc observer l'influence de l'épaisseur de la couche sur la caractéristique I (V) des dispositifs.

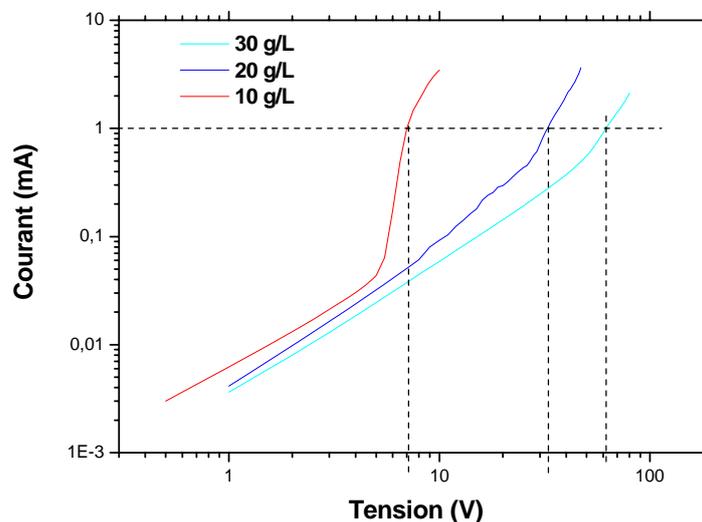


Figure IV - 4 Caractéristiques I (V) d'OLED à base de polyfluorène C14 pour trois concentrations différentes

Afin de comparer ces dispositifs, nous avons choisi d'examiner la tension correspondant à un niveau de courant de 1 mA. En effet pour les trois dispositifs, ce niveau de courant se situe dans le régime d'injection Fowler - Nordheim [Parker 1994] et nous permet

donc de comparer réellement l'injection des porteurs. Les tensions de seuil en courant des trois dispositifs sont regroupées dans le tableau suivant :

Concentration en polymère	10 g/L	20 g/L	30 g/L
Tension de seuil en courant	7 V	32 V	62 V

La tension de seuil des OLED augmente donc lorsque la concentration en polymère augmente. Comme nous venons de le préciser une concentration plus élevée implique une épaisseur des couches plus importante. Nous avons en effet mesuré l'épaisseur des couches de polyfluorène déposées en fonction de la concentration de la couche active pour une vitesse de dépôt de 1000 tr / mn.

Concentration en polymère	10 g/L	20 g/L
Épaisseur de la couche	70 nm	400 nm

Il y a un facteur 5.7 entre ces épaisseurs et un facteur de 4.6 entre les tensions de seuil des dispositifs correspondants. Ce résultat met en évidence le fait que l'injection des porteurs dépend directement de l'intensité du champ électrique appliqué et donc seulement indirectement de la tension de polarisation. Ici le champ qui correspond à la tension de seuil que nous avons définie est d'environ 1×10^8 V/m.

Conformément à ce qui est attendu du fait du principe de fonctionnement des OLED, la tension de seuil d'un dispositif dépend fortement de l'épaisseur de la couche active.

Nous nous sommes intéressés au régime d'injection des porteurs qui selon Parker et al. [Parker 1994] est le régime Fowler – Nordheim qui a pour expression :

$$J \propto F^2 \exp \left[- \frac{4\sqrt{2m^*}(q\Phi_B)^{3/2}}{3q\hbar F} \right]$$

avec J la densité de courant, F le champ électrique, m^* la masse effective de l'électron, q la charge élémentaire 1.6×10^{-19} C, Φ_B la barrière à l'injection des trous et \hbar la constante de Planck divisée par 2π .

Nous avons donc tracé la courbe représentant $\ln(I / F^2)$ en fonction de $1 / F$ pour le dispositif à 20 g/L (voir Figure IV - 5). La pente de cette courbe a pour expression :

$$k = \frac{4\sqrt{2m^*}(\Phi_B)^{3/2}}{3q\hbar}$$

En calculant cette pente, on doit donc pouvoir déterminer la barrière à l'injection des trous dans nos OLED.

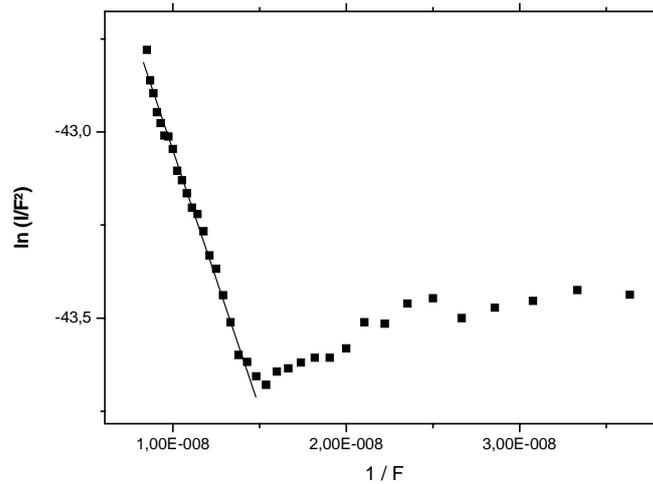


Figure IV - 5 Courbe représentant le régime d'injection Fowler-Nordheim pour le dispositif à 20 g/L

Nous avons ainsi déterminé une barrière à l'injection des trous de 0.08 eV. Une valeur très faible, probablement très éloignée de la réalité. En effet théoriquement, la barrière énergétique entre l'anode (dans notre cas la HOMO du PEDOT-PSS) et la HOMO du polyfluorène est d'environ 0.7 eV.

Plusieurs facteurs permettent d'expliquer cette différence. Tout d'abord, nous ne connaissons pas la masse effective de l'électron dans le PEDOT – PSS. Dans notre calcul nous avons donc utilisé une masse effective égale à m_0 (9.1×10^{-31} kg). D'autre part, l'expression du courant de Fowler – Nordheim utilisée ici est celle qui a été établie dans le cas de semiconducteurs inorganiques avec des bandes d'énergie larges. Dans notre cas, l'injection se produit entre bandes d'énergie étroites (de la HOMO du PEDOT-PSS vers la HOMO du polyfluorène). Ceci implique que l'expression du courant est probablement différente même si on peut tout de même s'attendre à une injection de type Fowler – Nordheim, comme l'a montré Ouisse [Ouisse 2001] dans le cas de l'injection d'un métal ou d'un semiconducteur vers un polymère.

Selon nous, il n'est donc pas possible de déterminer la valeur de cette barrière d'injection à l'aide de la formule classique de Fowler – Nordheim.

IV.2.3.1.2 Caractéristiques L (V)

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés de luminescence de ces trois OLED.

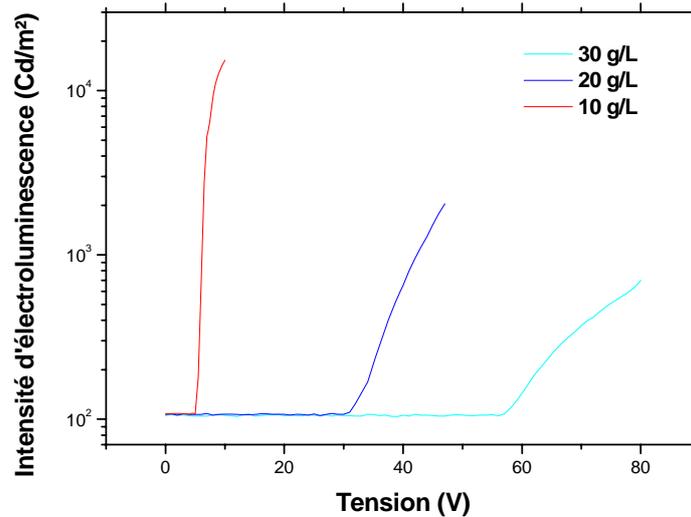


Figure IV - 6 Caractéristiques $L (V)$ d’OLED à base de polyfluorène C14 pour trois concentrations différentes

Comme nous l’avons précisé au paragraphe IV.1, afin de comparer les tensions de seuil de chaque dispositif, nous avons extrapolé les courbes jusqu’à une valeur de 10 cd/m². Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau suivant :

Concentration en polymère	10 g/L	20 g/L	30 g/L
Tension de seuil en luminescence	3.5 V	22 V	40 V

Ces résultats sont cohérents avec les tensions de seuil en courant. En raison de la dépendance au champ électrique du courant injecté, l’intensité d’électroluminescence croît plus vite lorsque la couche est plus fine. Si l’on trace l’intensité d’électroluminescence en fonction du champ électrique, la pente des courbes est identique.

Le niveau de luminescence du dispositif à 10 g/L atteint quasiment 20 000 cd/m², correspondant à une luminosité très bien visible à la lumière du jour. A titre de comparaison, la luminance d’un téléviseur LCD se situe aux alentours de 500 cd/m².

Nous avons également calculé le rendement quantique externe des dispositifs ; les OLED à 20 et 30 g/L ont un rendement quantique quasi-identique compris suivant la tension entre 0.002 et 0.006 %, tandis que le dispositif à 10 g/L a un rendement quantique externe supérieur de plus d’un ordre de grandeur à 0.08 %.

IV.2.3.2 Les OLEC

La structure des OLEC est identique à celle des OLED présentées ci-dessus, mis à part évidemment l’ajout d’un sel fondu dans la couche active. Comme précisé au paragraphe IV.1, nous rappelons la structure de ces sels dans l’étude qui suit.

IV.2.3.2.1 Caractéristiques électriques : comparaison entre les différents sels utilisés

IV.2.3.2.1.1 Le THTDP – TMPP

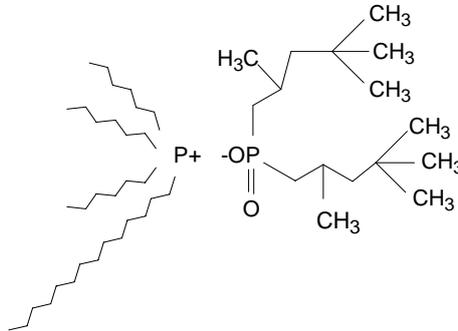


Figure IV - 7 Structure du sel de phosphonium THTDP - TMPP

Du fait de la structure très visqueuse de ce sel mais également – comme nous le verrons au chapitre suivant - en raison de la façon dont ce sel se mélange avec les polymères, les couches actives déposées sont très molles. Ceci provoque des problèmes lors de l'évaporation de la cathode métallique qui a tendance à pénétrer dans la couche et donc à générer des courts-circuits dans les dispositifs. Pour cette raison il est indispensable d'utiliser des concentrations en sel relativement faibles afin de conserver une certaine rigidité des couches déposées.

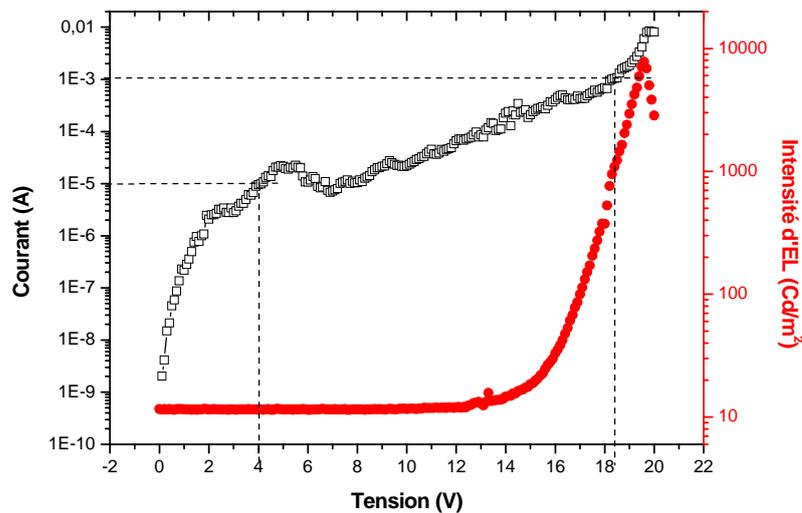


Figure IV - 8 Courbes I (V) et L (V) d'une OLEC C14 (20 g/L) – THTDP – TMPP (3 g/L)

Dans un premier temps, nous allons comparer les performances obtenues avec cette OLEC avec les performances des OLED présentées sur la Figure IV - 4 et la Figure IV - 6. L'OLED se prêtant le mieux à cette comparaison est celle pour laquelle nous avons utilisé une concentration en polymère de 20 g/L identique à celle de cette OLEC puisque l'épaisseur des deux couches active doit ainsi être comparable. Si l'on reprend la définition de la tension de seuil utilisée pour les OLED, cette tension correspond à un courant traversant le dispositif de 1 mA. Pour l'OLED, ce courant est obtenu à une tension de 33 V. Pour notre OLEC, la tension correspondant à ce courant est de 18,3 V.

Pour la luminescence, nous avons défini la tension de seuil comme étant la tension correspondante à une intensité d'électroluminescence de 10 Cd/m². Pour l'OLED à 20 g/L, la tension obtenue était de 22 V. Pour l'OLEC, on a un niveau de luminescence identique à seulement 12 V. L'utilisation d'un sel fondu permet donc bien d'abaisser considérablement les tensions nécessaires à l'obtention de performances identiques. Pour des niveaux de courant et de luminescence équivalents, la tension nécessaire a été divisée par un facteur proche de 2.

Cependant, en raison du principe même des OLEC, censé faciliter l'injection des porteurs, la tension de seuil en courant que nous venons de présenter pour l'OLEC n'est pas représentative de la tension de seuil du dispositif. Ainsi, pour comparer les dispositifs réalisés à partir des différents sels fondus, nous allons être amené à définir une nouvelle tension de seuil en courant. La tension de seuil sera la tension qui correspond à un courant injecté de 10 µA. Pour la luminescence, nous conservons une valeur seuil de 10 Cd/m².

Si l'on revient au graphe ci-dessus, la tension de seuil en courant de cette OLEC réalisée à partir du THTDP – TMPP est d'environ 4 V. Cette valeur est légèrement supérieure à la tension optimale de 3 V que l'on peut obtenir avec une OLEC, établie au chapitre III paragraphe 1.3.2. En luminescence, nous venons de voir que la tension de seuil est de 12 V.

On note donc un fort décalage entre les deux tensions de seuil. La faible concentration en sel utilisée (3 g/L) peut être à l'origine de la tension élevée nécessaire à l'émission lumineuse. Cependant, cette hypothèse n'est pas cohérente avec le niveau de courant relativement important que l'on observe pour des tensions de quelques volts. De plus, nous avons utilisé une faible concentration en sel afin de limiter la création de courts-circuits que peut engendrer une couche très molle, on peut pourtant voir sur le graphe que la courbe de courant est irrégulière, indiquant que nous n'avons probablement pas pu éviter la formation de ces courts-circuits. Comme nous le verrons au chapitre suivant (chapitre V paragraphe 2.1), la présence de ces courts-circuits est liée à la mauvaise qualité du mélange entre ce liquide ionique et le polyfluorène. La morphologie de ce mélange nous permettra d'expliquer les performances obtenues avec ce dispositif.

Le rendement quantique obtenu avec ce dispositif est faible, puisqu'il atteint un maximum de 0.024 %.

IV.2.3.2.1.2 Le THTDP – TFSI

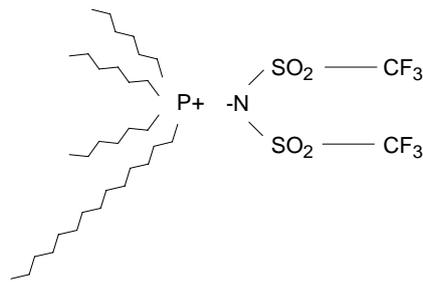


Figure IV - 9 Structure du sel de phosphonium THTDP - TFSI

Ce sel est beaucoup moins visqueux que le THTDP – TMPP et nous permet donc d'utiliser des concentrations en sel plus importantes dans la couche active.

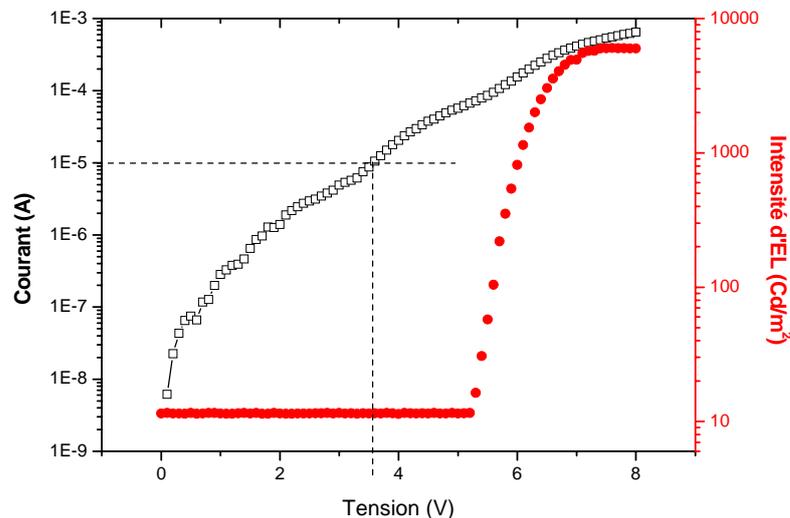


Figure IV - 10 Courbes $I(V)$ et $L(V)$ d'une OLEC C14 (20 g/L) – THTDP – TFSI (8 g/L)

D'après la définition que nous avons choisi pour la tension de seuil en courant des OLEC, le dispositif réalisé avec le THTDP – TFSI présente une tension de seuil de 3.5 V légèrement inférieure à celle obtenue avec le THTDP – TMPP, grâce peut-être à la plus forte teneur en sel de ce dispositif. Cependant, cette OLEC ne semble pas souffrir de problèmes de courts-circuits aussi importants que ceux observés sur le dispositif à base de THTDP – TMPP, les valeurs de courant et la tension de seuil sont donc plus représentatives des performances du dispositif.

En ce qui concerne la luminescence, on obtient une tension de seuil de 5.2 V. Cette valeur est supérieure à E_g / e , indiquant que nous ne sommes pas dans des conditions idéales d'injection.

Il faut cependant préciser que cette tension de seuil de luminescence ne correspond pas tout à fait à la tension à partir de laquelle commence l'émission de lumière. En effet, en raison du

bruit de l'amplificateur, nous n'observons pas le début de la luminescence puisqu'elle est alors noyée dans ce bruit. La véritable tension de seuil de luminescence que l'on pourrait comparer à E_g / e est donc légèrement inférieure à celle que nous définissons ici.

L'utilisation du sel permet tout de même d'atteindre à une tension identique un niveau de luminescence comparable à celui des OLED à 10 g/L. Qui plus est, le rendement quantique externe est ici bien meilleur puisqu'il atteint 0,17 % à 7 V, soit deux fois mieux que le rendement quantique de l'OLED à 10 g/l et quasiment deux ordres de grandeur supérieur à l'OLED à 20 g/L.

En dépit d'une tension de seuil plus élevée que désirée, l'ajout de ce sel dans la structure des dispositifs apporte des avantages indéniables aux dispositifs et en particulier une amélioration du rendement quantique.

IV.2.3.2.1.3 Le TOA – TFSI

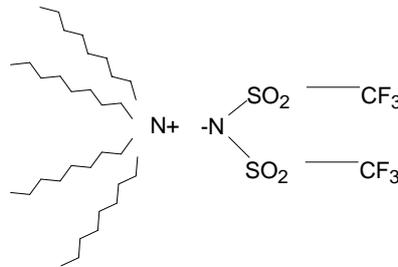


Figure IV - 11 Structure du sel d'ammonium TOA – TFSI

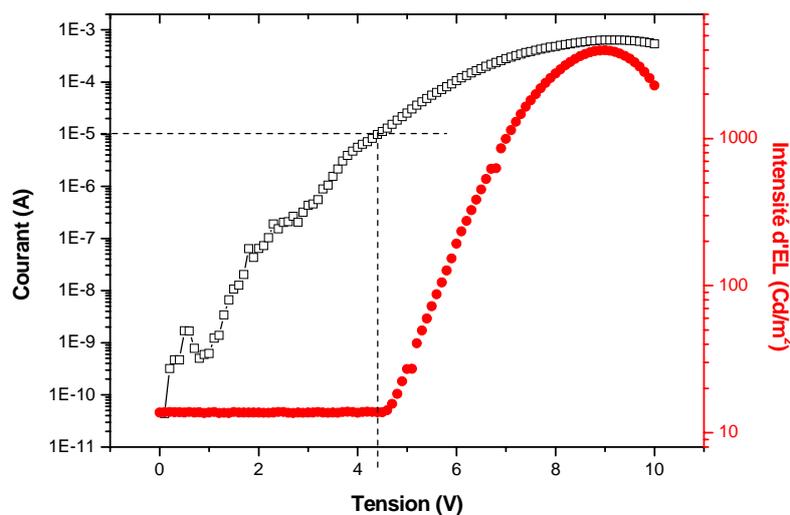


Figure IV - 12 Courbes $I(V)$ et $L(V)$ d'une OLEC C14 (20 g/L) – TOA-TFSI (8 g/L)

La tension de seuil en courant pour ce dispositif est d'environ 4.4 V et la tension de seuil de luminescence est de 4.6 V. Le rendement quantique de ce dispositif est de 0.075% à 8.7 V, inférieur à celui obtenu avec le dispositif utilisant le THTDP – TFSI (0.17 %).

Si l'on compare les performances obtenues avec le TOA – TFSI avec celles que nous avons observées avec le THTDP – TFSI, on s'aperçoit que la tension de seuil en courant est plus faible pour le THTDP – TFSI. Si l'on observe les niveaux de courant à basse tension (en dessous de 3 V), on voit que le dispositif à base de THTDP-TFSI souffre tout de même de courants de fuite relativement importants qui abaissent artificiellement la tension de seuil telle que nous l'avons définie. Cela n'indique pas une meilleure injection des porteurs. On observe d'ailleurs à plus forte tension que les niveaux de courant sont comparables (environ 10^{-4} A à 6V).

En ce qui concerne la luminescence, la tension de seuil est plus importante dans le cas du THTDP – TFSI. Cela semble indiquer que le TOA – TFSI se déplace plus rapidement dans la couche active, permettant à l'injection de courant et à l'apparition de la luminescence de se produire à plus basse tension. Ceci pourrait s'expliquer par un meilleur mélange du TOA-TFSI avec le polymère.

IV.2.3.2.1.4 Le THA – TFSI

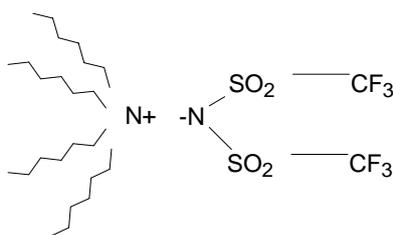


Figure IV - 13 Structure du sel d'ammonium TOA – TFSI

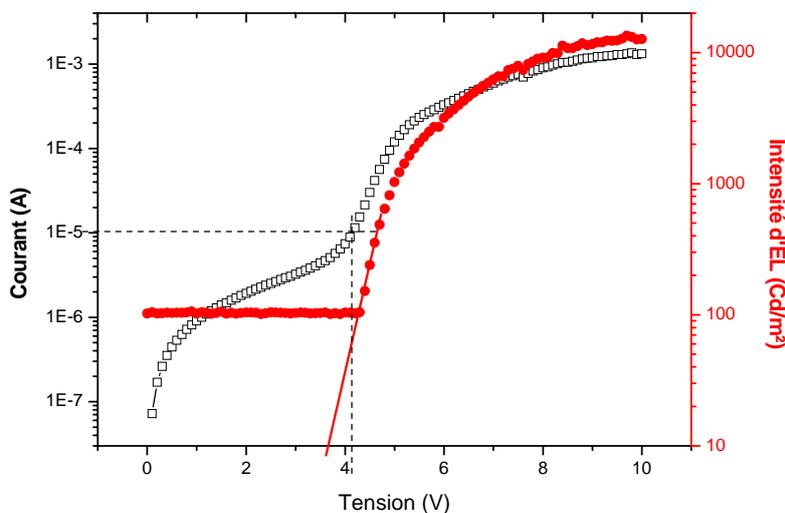


Figure IV - 14 Courbes I (V) et L (V) d'une OLEC C14 (20 g/L) – THA-TFSI (8 g/L)

La tension de seuil en courant de ce dispositif est de 4.2 V. Elle est donc légèrement inférieure à celle obtenue avec le TOA – TFSI mais supérieure à celle du dispositif à base de THTDP – TFSI qui comme nous l’avons vu était sujet aux courants de fuite. D’autre part, le dispositif à base de THA – TFSI est celui qui présente le niveau de courant le plus élevé au-dessus de 6 V.

L’intensité d’électroluminescence qu’atteint ce dispositif est également la plus élevée de tous les dispositifs C14 / liquide ionique présentés ici. La tension de seuil de luminescence que nous avons obtenue en extrapolant linéairement la courbe L (V) à 10 cd/m² est de 3.8 V. C’est la tension de seuil en luminescence la plus faible que nous ayons obtenue avec les différents sels.

Il semble donc que l’association du polyfluorène C14 et du THA – TFSI soit la plus efficace puisqu’elle se traduit par des niveaux de courant et de luminescence supérieurs à ceux des autres dispositifs, associés à une injection des deux types de porteurs à plus faible tension induisant une tension de seuil d’électroluminescence plus faible. Le rendement quantique externe de ce dispositif atteint 0,12 % à 7 V.

Afin d’avoir une meilleure lisibilité et une comparaison plus facile des résultats, nous présentons ci-dessous les courbes I (V) et L (V) obtenues avec chaque sel sur un même graphe.

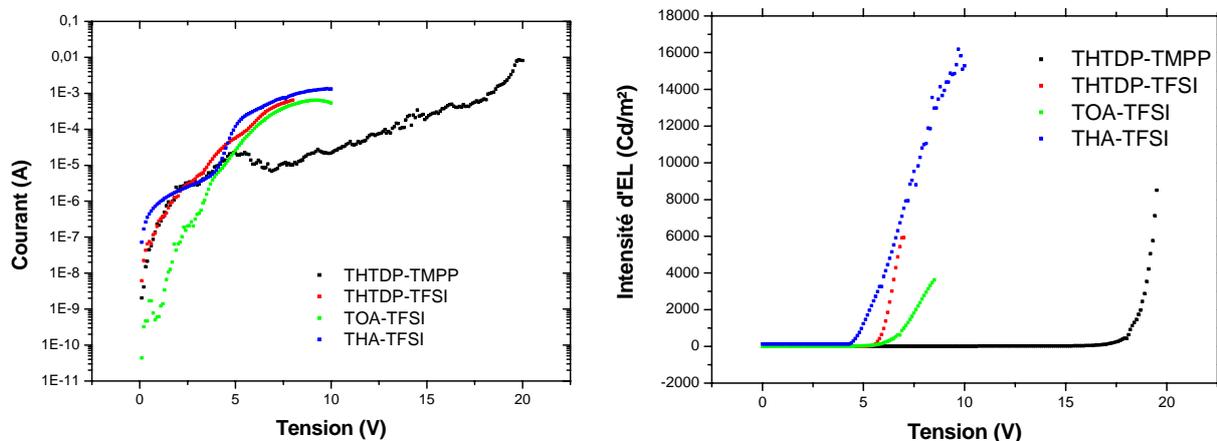


Figure IV - 15 Caractéristiques I (V) et L (V) des OLEC réalisées avec les différents sels

Nous rassemblons les résultats obtenus dans le tableau suivant : les tensions de seuil en courant et de luminescence, le rendement quantique maximal de chaque dispositif et les valeurs du courant et de la luminescence à 7 V. Cette tension est proche des maximums de luminescence de nos dispositifs.

Sel utilisé	Tension de seuil en courant	Courant à 7 V	Tension de seuil en luminescence	Luminescence à 7 V	Rendement quantique maximal
THTDP-TMPP	4 V	7.4 μ A	12 V	< bruit	0.024 %
THTDP-TFSI	3.5 V	0.42 mA	5.2 V	5400 cd/m ²	0.17 %
TOA-TFSI	4.4 V	0.29 mA	4.6 V	1030 cd/m ²	0.075 %
THA-TFSI	4.2 V	0.62 mA	3.8 V	6300 cd/m²	0.12 %

Les résultats obtenus avec les OLEC sont un peu décevants comparés à ceux auxquels nous pouvions nous attendre. En effet, même si l'utilisation des sels permet d'abaisser considérablement les tensions de seuil et de fonctionnement comparées à celles présentées par des OLED de même épaisseur, l'émission se produit tout de même à une tension supérieure à E_g / e . Ceci indique que l'injection des porteurs ne se produit pas comme attendue. La nature des interfaces joue un rôle sur les propriétés d'injection et en particulier leur rugosité [Ouisse 2002]². Lorsque nous avons calculé l'expression de la tension de seuil de luminescence optimale qu'il est possible d'obtenir avec une OLEC, nous avons fait certaines approximations et en particulier nous avons admis que les capacités des couches à l'anode et à la cathode étaient identiques sans tenir compte de la nature des interfaces. Nous avons également une condition sur Φ_1 , Φ_2 , E_{LUMO} et V_p qui n'est pas exactement respectée dans nos dispositifs. Il est donc probable que les différences au niveau des tensions de seuil que présentent nos dispositifs soient liées à la rugosité des interfaces et aux valeurs particulières des travaux de sortie des électrodes que nous utilisons.

Il est important de noter que la rugosité des interfaces est fonction de la qualité du mélange polymère / liquide ionique. En effet, on sait que le métal constituant la cathode a tendance à pénétrer dans les couches les plus molles (nous reviendrons sur ce point au chapitre suivant), augmentant ainsi la rugosité de l'interface couche active / cathode. Selon nous, une partie des résultats obtenus peut donc s'expliquer par la qualité du mélange polymère / sel fondu.

Si l'on revient aux résultats présentés sur la Figure IV - 15 et récapitulés dans le tableau ci-dessus, le dispositif réalisé avec le THA-TFSI est celui qui présente le plus haut niveau de courant, l'intensité d'électroluminescence la plus importante et la tension de seuil en luminescence la plus faible. Ces résultats nous ont donc amenés à opter pour ce sel fondu dans la suite de nos travaux.

Dans le paragraphe suivant, nous présentons une courbe de vieillissement obtenue avec un dispositif à base de polyfluorène C14 et de THA-TFSI.

IV.2.3.2.2 Vieillessement

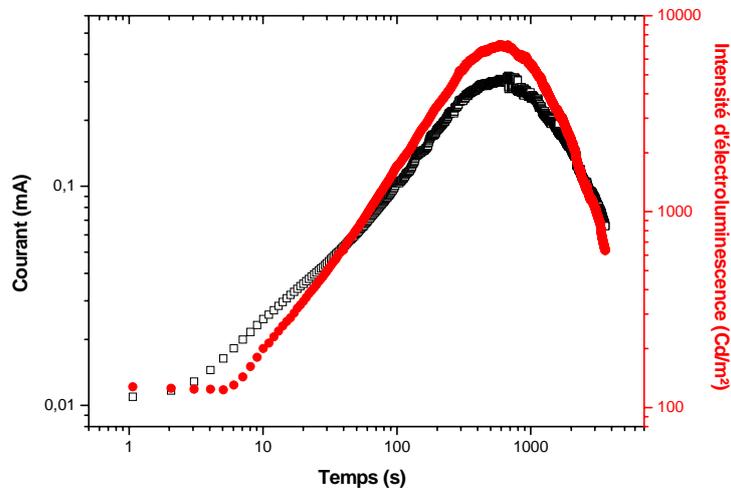


Figure IV - 16 Caractéristiques $I(t)$ et $L(t)$ d'une OLEC C14 (20 g/L) – THA-TFSI (8 g/L) pour une tension de polarisation 6 V

Les caractéristiques $I(t)$ et $L(t)$ présentées ci-dessus présentent une forme en cloche caractéristique des OLEC. Les niveaux de courant et de luminescence commencent à s'élever après un certain délai de polarisation qui correspond au temps de migration des espèces ioniques vers leur électrode respective afin de former les doubles couches aux interfaces électrode | polymère. Durant cette étape, aucune émission de lumière ne peut se produire. Une fois ces doubles couches formées, l'injection des porteurs a lieu, ce qui se traduit par l'augmentation du courant puis l'apparition de la luminescence. Cependant après environ 10 minutes, le courant et la luminescence atteignent leur maximum et commencent à décroître simultanément. Cette décroissance des niveaux de courant et de luminescence est liée à différents facteurs dont, comme nous l'avons vu au chapitre II, l'oxydation du polyfluorène en fluorénone qui modifie la couleur d'émission et augmente la probabilité de recombinaisons non radiatives en créant par exemple des excimères (voir chapitre II paragraphe 1.1.3). La décroissance de luminescence a également été attribuée à la dégradation du liquide ionique lorsqu'il est soumis à des tensions de polarisation supérieures à sa plage de stabilité électrochimique. En effet, la dégradation des espèces ioniques aux interfaces réduirait l'efficacité des doubles couches censées abaisser les barrières d'injection et limiterait donc l'injection des porteurs. Si le nombre de porteurs injectés diminue, le nombre de recombinaisons radiatives aussi, entraînant une baisse de luminescence.

Le rendement quantique de ce dispositif atteint au bout de 10 minutes un maximum de 0.26 % puis baisse régulièrement ensuite. Ceci indique que la décroissance de la luminescence n'est pas seulement liée à la baisse du courant mais bien à l'apparition de voies de désexcitation non radiatives dans le polymère.

Pour la suite de ce chapitre, nous allons définir ce que nous appellerons la durée de vie. Conformément à ce qui se fait habituellement, la durée de vie sera le délai que met un

dispositif pour atteindre la moitié de son maximum de luminescence. Dans le cas de la Figure IV - 16, le maximum de luminescence atteint par le dispositif est de 7100 cd/m². Il atteint 3550 cd / m² après 1470 s de polarisation. Ce temps correspondra donc pour nous à la durée de vie de ce dispositif.

IV.3 Résultats obtenus avec les autres polymères

Nous allons maintenant nous intéresser aux polymères synthétisés en vue d'améliorer les performances des OLEC réalisées à base de polyfluorène C14. Pour une meilleure compréhension des résultats, nous rappelons ici les structures des polymères utilisés et l'objectif visé avec chacun de ces produits.

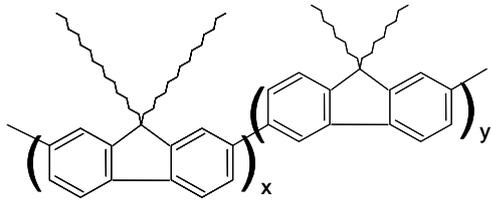


Figure IV - 17 Structure du copolymère C14-C8

Ce copolymère a été synthétisé avec l'objectif de rompre la régularité de la structure de l'homopolymère fluorene C14 et ainsi rendre plus amorphe la couche de polymère ; ceci afin de limiter la restructuration observée avec le polyfluorène C14.

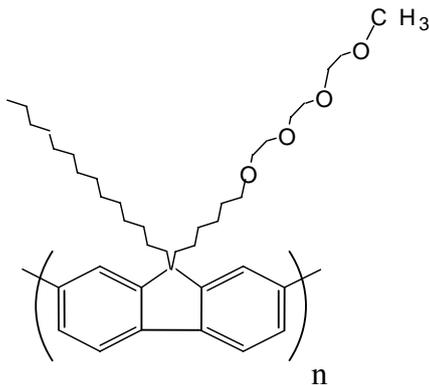


Figure IV - 18 Structure du polyfluorène PEO

Le polymère PEO a souvent été utilisé dans les OLEC conventionnelles pour augmenter la conductivité ionique des couches de polymères conjugués [Pei 1996] [Sun 2002]. Le greffage d'un segment PEO sur le polyfluorène doit nous permettre d'obtenir un mélange entre le polyfluorène et le liquide ionique de meilleure qualité et ainsi améliorer les performances des OLEC tout en s'affranchissant de la séparation de phase entre le polymère conjugué et le PEO que l'on observe dans les OLEC traditionnelles.

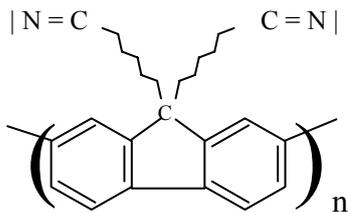


Figure IV - 19 Structure du polyfluorène cyano

La synthèse du polyfluorène cyano avait pour but d'obtenir un polymère disposant d'une plus grande affinité électronique afin d'équilibrer la balance d'injection entre trous et électrons. L'amélioration de l'affinité électronique peut être obtenue grâce aux groupements cyano [Samuel 1995] [Detert 2001] [Liu 2001] [Wong 2003].

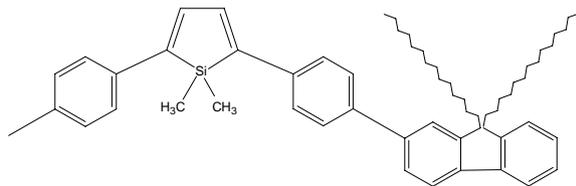


Figure IV - 20 Structure du copolymère fluorène – silole méthyl

Le monomère silole est connu pour ses propriétés d'attracteur d'électrons, [Yamaguchi 1996] [Yamaguchi 2000]. Nous souhaitons donc également améliorer l'injection des électrons en copolymérisant le fluorène C14 avec le silole.

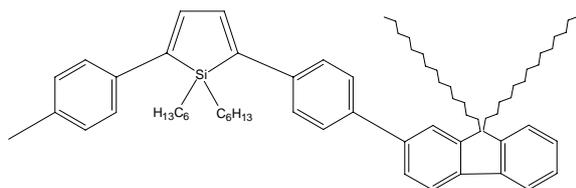


Figure IV - 21 Structure du copolymère fluorène – silole hexyl

Ce copolymère se différencie du précédent par la présence de chaînes hexyles sur l'atome de silicium à la place des chaînes méthyles. Cette substitution avait pour but d'améliorer la solubilité du monomère silole dans les solvants organiques afin d'obtenir un pourcentage de siloles plus important dans le copolymère.

IV.3.1 Chromatographie d'exclusion stérique

Nous avons déterminé par chromatographie d'exclusion stérique les masses moléculaires moyennes en nombre (M_n) de plusieurs polymères synthétisés. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau suivant.

Polymère	M_n
C14	30 000
C14-C8	4 700
PEO	17 000
Cyano	3 500

La masse moléculaire en nombre des chaînes de polyfluorène C14 est beaucoup plus importante que celle des autres polymères. Ceci indique que ces chaînes sont beaucoup plus longues. Il a été établi au laboratoire que les chaînes de polyfluorène C14 comporte une centaine d'unités monomères. A partir de cette valeur, nous avons estimé la longueur des chaînes de polyfluorène PEO à une cinquantaine d'unités, les chaînes du copolymère C14-C8 à une quinzaine d'unités celles de polyfluorène cyano à une douzaine.

Ces résultats ne sont pas surprenants puisque nous avons montré au laboratoire [Ouisse 2002] que le greffage des chaînes alkyles à 14 atomes de carbone permettait d'atteindre les longueurs de chaînes polymères les plus importantes. Si les chaînes alkyles sont plus longues, l'encombrement stérique entre les chaînes des différents monomères va limiter la polymérisation et aboutir à des chaînes de polymère plus courtes. De même avec des chaînes alkyles plus courtes, la solubilité du polymère est moindre, ce qui limite également la longueur des chaînes polymères.

Les polymères C14-C8, cyano et PEO ne disposent pas de ces deux chaînes alkyles C14, leur solubilité est donc très probablement inférieure, expliquant l'obtention de chaînes plus courtes. Nous verrons par la suite que la longueur de ces chaînes polymères aura une influence sur les performances des polymères.

Cette influence est par exemple visible sur les spectres d'absorption présentés au paragraphe suivant.

IV.3.2 Absorption

Nous présentons ci-dessous les spectres d'absorption de ces polymères comparés à celui du polyfluorène C14.

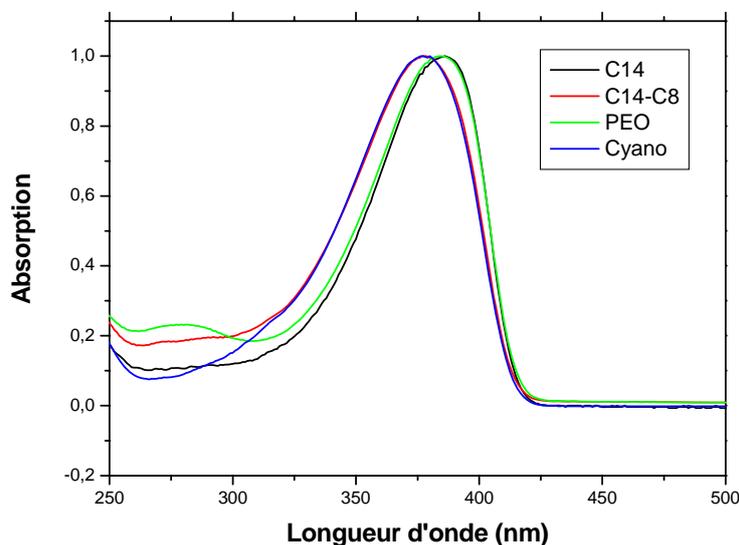


Figure IV - 22 Spectres d'absorption du copolymère fluorène C14-C8 et des polyfluorènes C14, PEO et cyano en solution

La Figure IV - 22 représente les spectres d'absorption du copolymère C14-C8 et des polyfluorènes C14, PEO et cyano. On note tout d'abord que le seuil d'absorption des quatre polymères est identique et se situe à 425 nm, ce qui correspond à un gap de 2.9 eV. En revanche, le maximum d'absorption est décalé vers les plus faibles longueurs d'onde pour le copolymère C14-C8 et le polyfluorène cyano avec un maximum à 378 nm contre 385 nm pour le polyfluorène C14 et le polyfluorène PEO.

Ceci indique que la longueur effective de conjugaison du copolymère C14-C8 et du polyfluorène cyano est plus courte que celle du polyfluorène C14 et du polyfluorène PEO. En effet comme l'ont montré Klaerner et al. [Klaerner 1998], lorsque la longueur des chaînes augmente et donc lorsque la longueur de conjugaison effective augmente, le maximum d'absorption du polyfluorène est décalé vers les plus grandes longueurs d'onde. Ce décalage se stabilise vers 385-390 nm pour une longueur de conjugaison effective correspondant à une dizaine d'unités monomères. Cela signifie donc que la longueur de conjugaison effective du copolymère et du polyfluorène cyano est inférieure à dix monomères. Les chaînes de polyfluorène PEO ont quant à elles une longueur de conjugaison effective supérieure à dix monomères comme le montre la similitude du spectre d'absorption du polyfluorène PEO et du polyfluorène C14.

Ces résultats sont cohérents avec les valeurs obtenues en chromatographie d'exclusion stérique. Les chaînes de copolymère C14-C8 et de polyfluorène cyano étant beaucoup plus courtes que celles de polyfluorène PEO et surtout que celles de polyfluorène C14, il est normal que la longueur de conjugaison effective soit également beaucoup plus courte.

Le graphe ci-dessous représente les spectres d'absorption des deux copolymères fluorène – siloles, du polyfluorène C14 et de l'homopolymère silole.

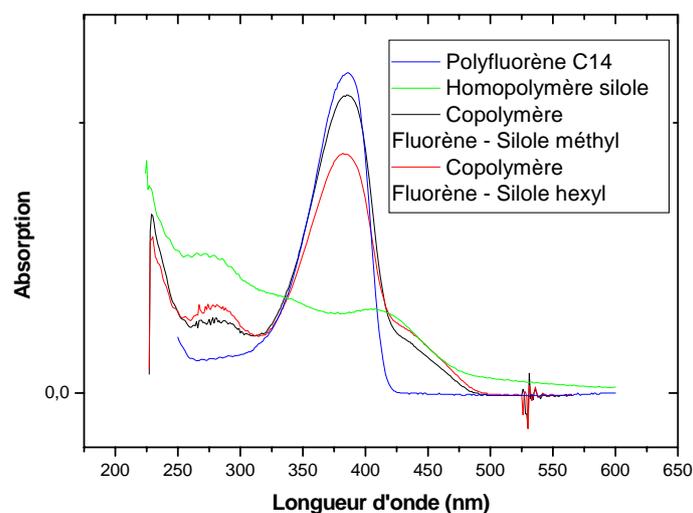


Figure IV - 23 Spectres d'absorption du polyfluorène C14, de l'homopolymère silole et des deux copolymères fluorène – siloles en solution

Les spectres d'absorption des deux copolymères et du polyfluorène C14 ont été réalisés sur des solutions dissoutes à 5.10^{-2} g/L. En revanche les valeurs d'absorption de l'homopolymère silole ont été adaptées au graphe pour faciliter la comparaison.

On peut voir sur ce graphe que les deux copolymères présentent le pic d'absorption caractéristique du polyfluorène situé à 386 nm auquel s'ajoute une bande comprise entre 420 et 500 nm. Cette bande étant également présente sur le spectre d'absorption de l'homopolymère silole, on peut l'attribuer à l'absorption des unités siloles dans les copolymères. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Wang et al. [Wang 2005] qui pour de faibles concentrations en siloles dans leur copolymère fluorène – silole n'observent pas de modification de la longueur d'onde du maximum d'absorption comparée à celle de l'homopolymère de fluorène. Ils observent également une bande similaire aux plus grandes longueurs d'onde liée à l'absorption des siloles.

Ce résultat peut tout de même sembler surprenant si on reprend l'étude de Klaerner et al. dont il est question ci-dessus. En effet, dans les copolymères fluorène – siloles, la longueur effective de conjugaison des segments de polyfluorène est probablement très courte en raison de l'incorporation des segments siloles qui devraient rompre la conjugaison. On pourrait donc s'attendre à un décalage du maximum d'absorption vers les faibles longueurs d'onde des copolymères comparés au polyfluorène C14. Nous expliquons la similitude des maximums des spectres d'absorption par les effets attracteurs d'électrons des groupements siloles.

IV.3.3 Photoluminescence

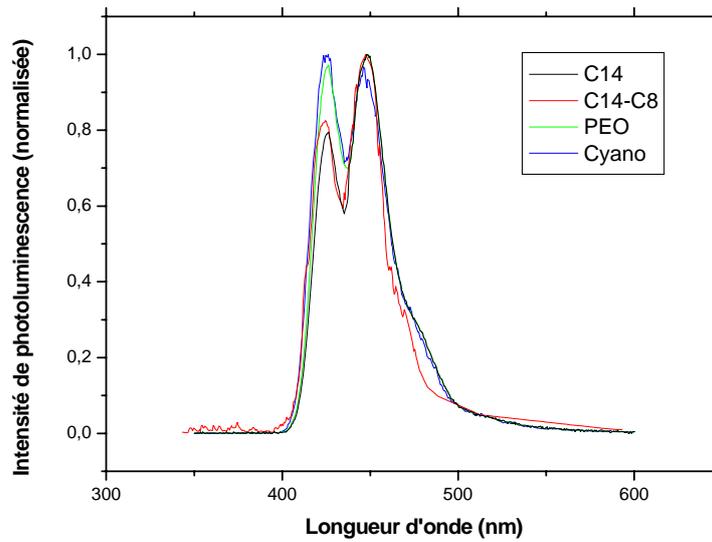


Figure IV - 24 Spectres de photoluminescence en solution du copolymère fluorène C14-C8 et des polyfluorènes C14, PEO et cyano

Les spectres de photoluminescence en solution des polyfluorènes PEO et cyano et du copolymère C14-C8 sont quasiment identiques à celui de l'homopolymère fluorène C14 avec un premier pic à 420 nm suivi d'un deuxième pic à 445 nm. Seule l'intensité relative des deux pics varie d'un polymère à l'autre.

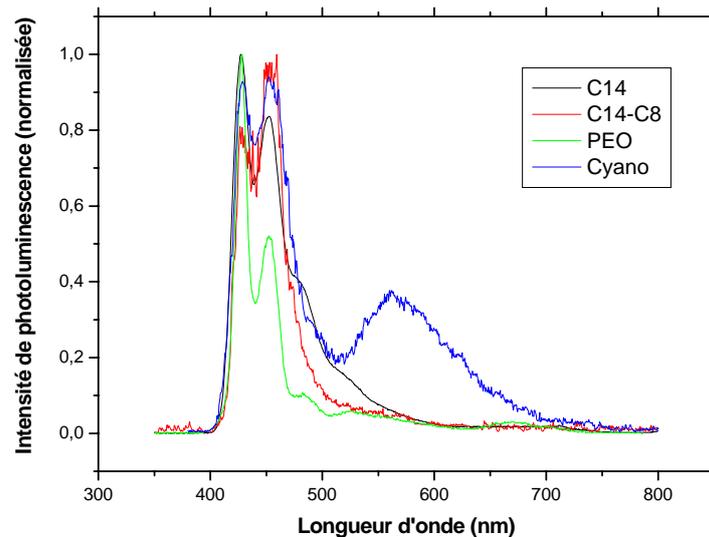


Figure IV - 25 Spectres de photoluminescence en film du copolymère fluorène C14-C8 et des polyfluorènes C14, PEO et cyano

En film, les spectres de photoluminescence sont également très proches mis à part le spectre du polyfluorène cyano. Pour ce polymère on note en effet l'apparition immédiate de la bande parasite centrée autour de 550 nm. La présence de cette bande sur un film frais n'ayant subi aucun traitement (thermique ou autre) susceptible d'être à l'origine de cette modification du spectre d'émission indique que ce polymère est particulièrement fragile vis-à-vis de l'oxydation.

Nous aurions pu nous attendre à observer un décalage du spectre de luminescence pour les polymères les plus courts comme nous l'avons observé en absorption. Cependant comme l'ont montré Klaerner et al. [Klaerner 1998], la longueur d'onde du maximum d'émission se stabilise pour une longueur de conjugaison effective de six unités monomères, inférieure à celle à partir de laquelle se stabilise le maximum d'absorption. Le fait que nous n'ayons pas observé de décalage du spectre de photoluminescence des polymères présentant les chaînes les plus courtes n'est donc pas incohérent et indique que la longueur de conjugaison effective des polymères C14-C8 et cyano est supérieure à six unités monomères.

Enfin, les groupements cyano étaient censés améliorer l'affinité électronique du polyfluorène. Le gap du polyfluorène cyano étant identique à celui du polyfluorène C14, on peut en conclure que la LUMO du polyfluorène est inchangée malgré la présence des groupements cyano.

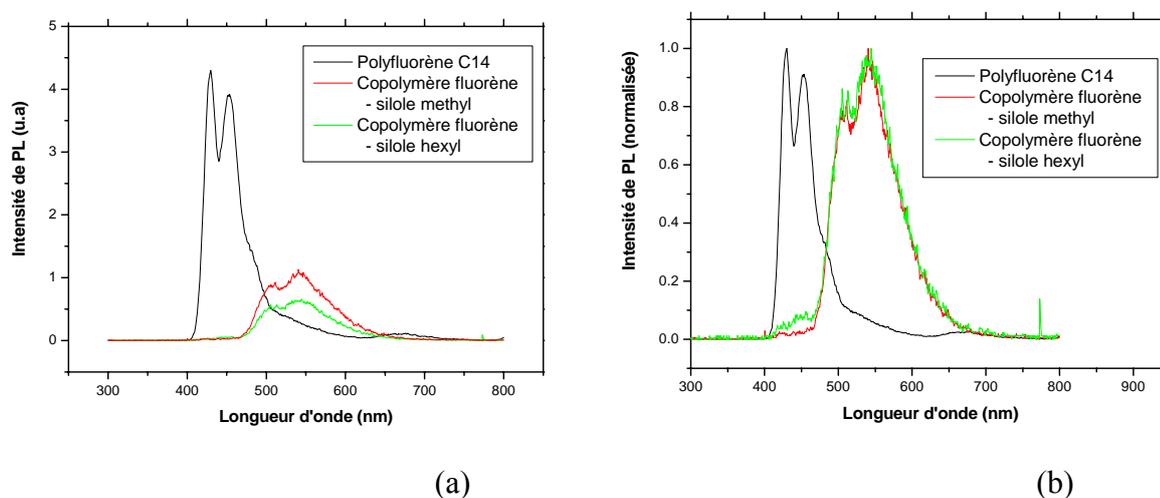


Figure IV - 26 Spectres de photoluminescence du polyfluorène C14 et des copolymères fluorène - siloles en film (a) corrigés (b) normalisés.

Nous présentons deux graphes sur la Figure IV - 26. Ils correspondent tout deux aux spectres de photoluminescence des films de polyfluorène C14 et des copolymères fluorène – siloles à 10 g/L déposés sur une plaque de verre. Celui de gauche correspond aux spectres corrigés par la différence d'intensité d'absorption des trois polymères à 365 nm déterminée sur la Figure IV - 23. 365 nm étant la longueur d'onde d'excitation utilisée pour obtenir les spectres de photoluminescence. Le graphe de droite correspond aux spectres normalisés.

Les spectres de photoluminescence mettent en évidence deux caractéristiques principales des copolymères fluorène-siloles. Tout d'abord une intensité de photoluminescence beaucoup plus faible que celle du polyfluorène C14. On relève un facteur 3.7 entre l'intensité d'émission maximale du polyfluorène C14 et celle du copolymère fluorène – silole méthyl et un facteur 7 entre l'intensité d'émission maximale du polyfluorène C14 et celle du copolymère fluorène – silole hexyl. Si l'on s'intéresse à l'aire sous la courbe des trois spectres pour évaluer les propriétés d'émission des trois polymères, on s'aperçoit que cette aire est 2.3 fois plus importante pour le polyfluorène C14 comparée au copolymère fluorène – silole méthyl et 3.7 plus importante comparée au copolymère fluorène – silole hexyl. Les propriétés de photoluminescence des deux copolymères sont donc assez largement inférieures à celles du polyfluorène C14.

Deuxièmement, on peut voir que les copolymères fluorène – siloles émettent à une longueur d'onde différente de celle du polyfluorène C14. Les copolymères émettent autour de 550 nm (dans le vert) contre 450 pour le polyfluorène C14. L'observation du spectre de photoluminescence de l'homopolymère 2,5-diphenylsilole permet de déterminer l'origine de cette modification de la longueur d'onde d'émission.

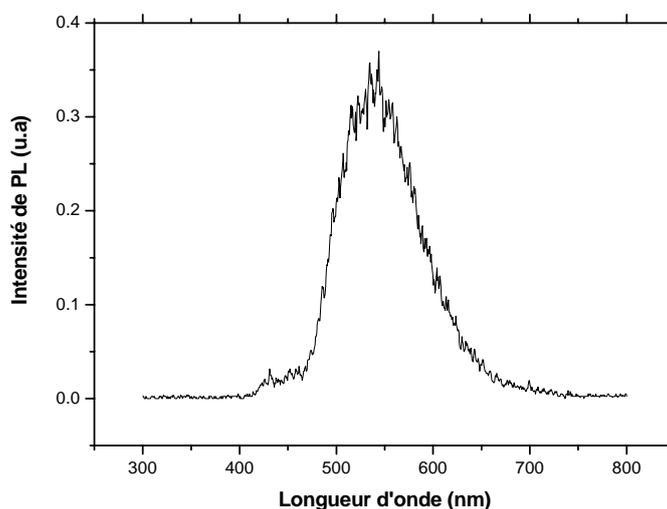


Figure IV - 27 Spectre de photoluminescence de l'homopolymère 2,5-diphenylsilole en film

On peut voir que l'homopolymère 2,5-diphenylsilole émet à 550 nm. Il se produit donc un transfert d'excitons des unités fluorènes vers les unités siloles où les recombinaisons ont lieu [Liu 2003]. Ce transfert d'énergie de type Förster modifie donc la lumière émise qui passe du bleu au vert, comme l'ont également observé Wang et al. avec leurs copolymères fluorène – siloles [Wang 2005] [Wang 2005]². Ceci peut expliquer l'intensité de photoluminescence beaucoup plus faible des copolymères comparés à l'homopolymère fluorène. En effet, Wang et al. [Wang 2005]² ont mesuré des rendements quantiques de photoluminescence en film assez faible (inférieurs à 25 %) en copolymérisant un polyfluorène avec le monomère silole. Les échantillons atteignent un rendement maximal pour une proportion en unités siloles de 5 % dans le copolymère. Ce rendement tendant à diminuer lorsque cette proportion augmente.

Cependant, dans une étude récente [Wang 2005], Wang et al. ont attribué le faible rendement quantique de photoluminescence en solution de leur copolymère à la rotation des groupements phényles en positions 3 et 4 provoquant une extinction de luminescence.

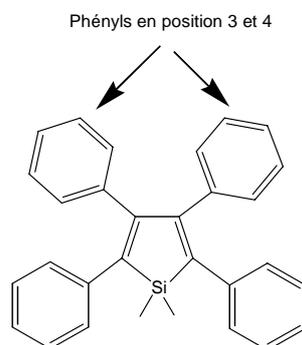


Figure IV - 28 Structure d'une molécule de silole fonctionnalisée par quatre cycles phényles.

En film, ils obtiennent d'ailleurs de bien meilleurs rendements quantiques, atteignant même des valeurs supérieures à celles de l'homopolymère de fluorène qu'ils attribuent à la restriction des possibilités de rotation des groupements phényles à l'état solide. Les monomères siloles que nous avons synthétisés ne portent pas ces groupements phényles pour éviter les problèmes de rotation. Nous ne pouvons donc pas expliquer les faibles niveaux de photoluminescence obtenus avec nos copolymères par ce phénomène.

Le phénomène évoqué ci-dessus consistant en une augmentation de l'intensité de luminescence lorsque les polymères contenant des unités siloles sont à l'état solide est appelé « luminescence induite par agrégation » [Lam 2003] et à également été observé en solution lorsque le polymère est dissous dans un milieu visqueux [Yin 2006].

Nous ne pouvons pas expliquer le faible niveau de luminescence de nos copolymères par la rotation des groupements phényles en position 3 et 4 puisque ceux-ci sont absents de la structure de nos copolymères. A leur place, il y a simplement un atome d'hydrogène. La faiblesse de la liaison hydrogène peut donner lieu à une modification de la structure (une oxydation par exemple) entraînant une altération des propriétés de luminescence des copolymères fluorène - siloles.

IV.3.4 Caractéristiques électriques

IV.3.4.1 Caractéristiques I (V) et L (V)

Nous présentons ci-dessous les caractéristiques I (V) et L (V) obtenues avec les polyfluorènes C14, C14-C8, PEO et cyano.

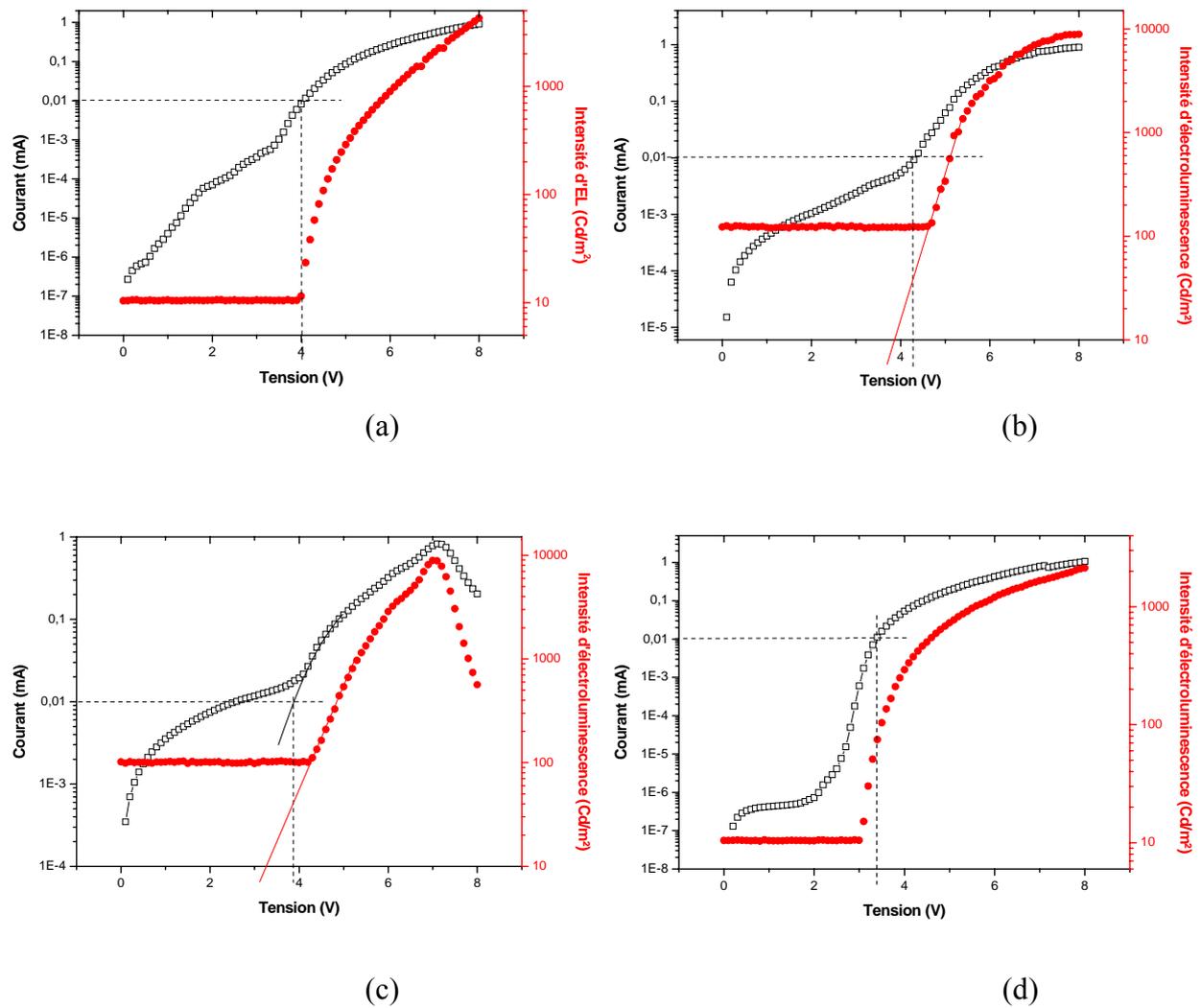


Figure IV - 29 Caractéristiques $I(V)$ et $L(V)$ des OLEC polymère (20 g/L) – THA – TFSI (10 g/L) avec respectivement les polymères (a) polyfluorène C14, (b) copolymère fluorène C14-C8, (c) polyfluorène PEO, (d) polyfluorène Cyano.

Les tensions de seuil en courant et de luminescence des différents dispositifs sont regroupées dans le tableau suivant. Dans le cas du polyfluorène PEO nous avons été amenés à extrapoler la courbe de courant pour nous affranchir d'un courant de fuite important augmentant le niveau de courant aux faibles tensions, faussant ainsi la valeur de la véritable tension de seuil en courant. Ce courant de fuite peut être lié à la présence de courts-circuits dans le dispositif.

Polymère	Tension de seuil en courant	Tension de seuil de luminescence
C14	4 V	3.8 V
C14-C8	4.3 V	3.9 V
PEO	3.85 V	3.3 V
Cyano	3.4 V	3 V

En ce qui concerne la tension de seuil en courant des dispositifs, on note que celles du polyfluorène PEO et du polyfluorène cyano sont inférieures à celle du dispositif à base de polyfluorène C14. Ceci indique une meilleure injection dans le cas de ces deux polymères. Nous reviendrons plus en détail sur l'origine de cette amélioration de l'injection au chapitre suivant. On peut cependant d'ores et déjà penser qu'elle est due à un meilleur mélange entre le polymère et le liquide ionique pour le polyfluorène PEO en raison des propriétés de conducteur ionique du PEO. En ce qui concerne le polyfluorène cyano, nous avons montré au paragraphe 0 que l'amélioration de l'injection ne pouvait pas être attribuée à un abaissement de la LUMO du polyfluorène. En revanche, le caractère polaire des groupements cyano pourrait être également à l'origine d'une amélioration du mélange polymère / liquide ionique. Le sel fondu étant également polaire. Cette hypothèse sera également étudiée au chapitre suivant.

Si l'on compare les niveaux de courant à 7 V, on peut s'apercevoir qu'ils sont supérieurs dans le cas des polyfluorènes PEO et cyano avec 0.8 mA comparés au polyfluorène C14 avec 0.56 mA. Ces niveaux de courant supérieurs étant cohérents avec une meilleure injection des porteurs. On peut en revanche noter que le courant atteint un maximum à 7 V pour l'OLEC à base de PEO avant de commencer à décroître tandis qu'il augmente encore avec les autres dispositifs. Nous reviendrons sur ce point au chapitre suivant. Le copolymère présente quant à lui une tension de seuil en courant supérieure à celle du polyfluorène C14. Nous pensons qu'il est également raisonnable d'attribuer cette caractéristique à une qualité du mélange entre le copolymère et le sel inférieure à celle des autres mélanges. La vérification ou l'infirmité de ces hypothèses fera l'objet du prochain chapitre.

En ce qui concerne l'électroluminescence, les tensions de seuil des dispositifs à base de polyfluorène PEO et cyano sont également inférieures à celle du polyfluorène C14. Ce comportement est cohérent avec ce que l'on vient de voir sur les courbes I (V). Comme nous l'avons vu au chapitre III, dans nos dispositifs, l'injection des trous est plus facile que celle des électrons. L'injection des trous a donc lieu avant celle des électrons. L'injection des électrons permet l'apparition de la luminescence. L'abaissement des tensions de seuil en courant et de luminescence indique que l'injection des deux types de porteurs a été améliorée par rapport au polyfluorène C14 grâce aux groupements PEO et cyano. Cette observation est en accord avec l'hypothèse d'un meilleur mélange polymère / sel fondu qui permettrait de former plus facilement les doubles couches aux interfaces et faciliterait donc l'injection des porteurs.

On peut également noter que la tension de seuil de luminescence du dispositif à base de polyfluorène cyano est à 3 V, identique à la tension minimale d'obtention de la luminescence que nous avons déterminée au chapitre III. Le polyfluorène cyano présente donc des propriétés d'injection des porteurs très intéressantes, laissant penser que le mélange polyfluorène cyano – THA-TFSI est de très bonne qualité.

A 7 V, l'intensité d'électroluminescence du polyfluorène PEO est la plus élevée des quatre polyfluorènes avec près de 9000 cd/m² contre 2100 cd/m² pour le polyfluorène C14. Ce résultat est conforme à celui auquel nous pouvions nous attendre en raison d'une meilleure injection de porteurs dans le cas du polyfluorène PEO.

En revanche le niveau d'électroluminescence du polyfluorène cyano à 7 V est légèrement inférieur à celui du polyfluorène C14. Cela peut s'expliquer par la sensibilité de ce polymère à l'oxydation comme nous l'avons noté sur les spectres de photoluminescence en film. De plus,

la faible taille des chaînes de polyfluorène cyano peut favoriser l'empilement des chaînes de polyfluorène oxydées [Wein 2000] et expliquer le niveau d'électroluminescence assez faible de ce polymère.

Pour le copolymère C14-C8, la tension de seuil de luminescence est légèrement supérieure à celle du polyfluorène C14. Le niveau d'électroluminescence est en revanche supérieur pour le copolymère avec plus de 7100 cd/m² à 7 V. Nous verrons malheureusement par la suite que cette amélioration de l'intensité de luminescence du copolymère C14-C8 ne peut pas être attribuée à une meilleure stabilité vis-à-vis de l'oxydation.

Si l'on compare les rendements quantiques des différents dispositifs, on se rend compte que le polyfluorène PEO est celui qui présente le plus fort rendement avec 0.13 %, suivi du polyfluorène cyano et du copolymère C14-C8 avec 0.11 %, le polyfluorène C14 se limitant à 0.07 %. Il semble donc que toutes les modifications apportées à l'homopolymère fluorène C14 ont permis d'améliorer le rendement quantique. Pour les polyfluorènes PEO et cyano, cela peut s'expliquer par l'amélioration de l'injection des porteurs et en particulier celle des électrons (les porteurs minoritaires) permettant d'améliorer la balance d'injection et donc le rendement quantique. Pour le copolymère C14-C8, l'augmentation du rendement quantique est difficile à expliquer.

Nous nous intéressons maintenant aux caractéristiques I (V) et L (V) des copolymères fluorène – siloles.

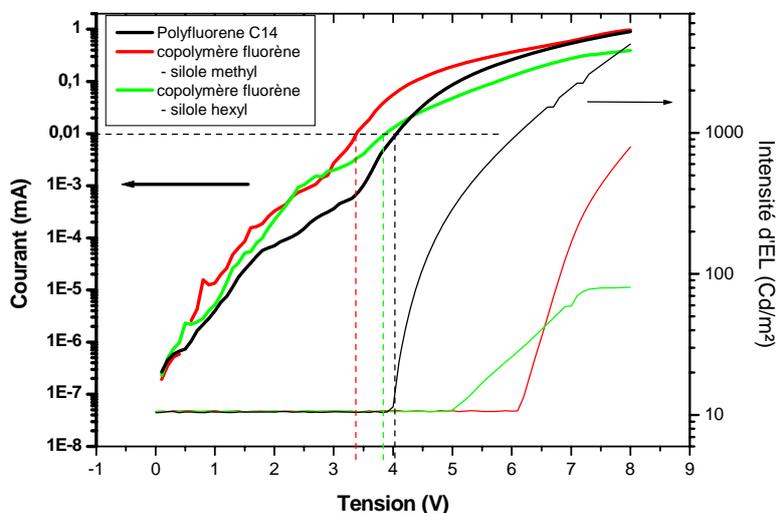


Figure IV - 30 Caractéristiques I (V) et L (V) des copolymères fluorène – siloles comparés au polyfluorène C14.

Polymère	Tension de seuil en courant	Tension de seuil de luminescence
C14	4 V	3.8 V
Fluorène - silole méthyl	3.35 V	6 V
Fluorène - silole hexyl	3.8 V	4.9 V

Les tensions de seuil en courant des copolymères fluorène – siloles sont plus faibles que celle obtenue avec le polyfluorène C14 et semble donc indiquer à première vue que la copolymérisation avec le silole a permis d'améliorer l'injection des électrons comme nous le souhaitions.

Cependant les tensions de seuil en luminescence des copolymères sont assez largement supérieures à celle du polyfluorène C14. Celle du fluorène – silole méthyl est à 6 V et celle du fluorène - silole hexyl à 4.9 V. Les tensions de seuil en luminescence plus importantes pour les copolymères fluorène – siloles que pour l'homopolymère fluorène ne sont pas cohérentes avec l'hypothèse d'une amélioration de l'injection des électrons puisque une amélioration de l'injection des électrons devrait se traduire par une baisse du seuil de luminescence. Nous verrons au chapitre suivant comment expliquer ces résultats.

On peut également voir que le niveau d'électroluminescence est largement supérieur pour le polyfluorène que pour les copolymères d'un ou deux ordres de grandeur. Ce résultat est qualitativement cohérent avec les valeurs obtenues en photoluminescence, mais quantitativement la différence d'intensité lumineuse est bien plus grande en électroluminescence qu'en photoluminescence où les rapports des maximums étaient seulement de 3.75 entre le polyfluorène et le copolymère fluorène – silole méthyl et de 7 avec le copolymère fluorène – silole hexyl. Selon nous, l'origine de cette baisse d'intensité de luminescence des copolymères comparés à l'homopolymère fluorène C14 est probablement liée à la morphologie des mélanges copolymères – THA-TFSI. En effet, les caractéristiques électriques des OLEC sont intimement liées au déplacement des espèces ioniques destinées à former les doubles couches aux interfaces qui permettent d'abaisser les barrières d'énergie afin de faciliter l'injection des porteurs et permettre ainsi leur recombinaison et l'émission de lumière. Si la qualité du mélange est plus mauvaise pour les copolymères, le temps de formation des doubles couches peut être considérablement augmenté, ce qui pourrait expliquer les tensions de seuil de luminescence plus élevées que nous observons, ainsi que la faiblesse des niveaux d'électroluminescence atteints.

Nous reviendrons également sur cette hypothèse au chapitre suivant.

IV.3.4.2 Caractéristiques I (t) et L (t)

Les graphes de la figure suivante représentent l'évolution au cours du temps des niveaux de courant et de luminescence des dispositifs réalisés à partir des polyfluorènes C14, C14-C8, PEO et cyano sous une polarisation de 6 V.

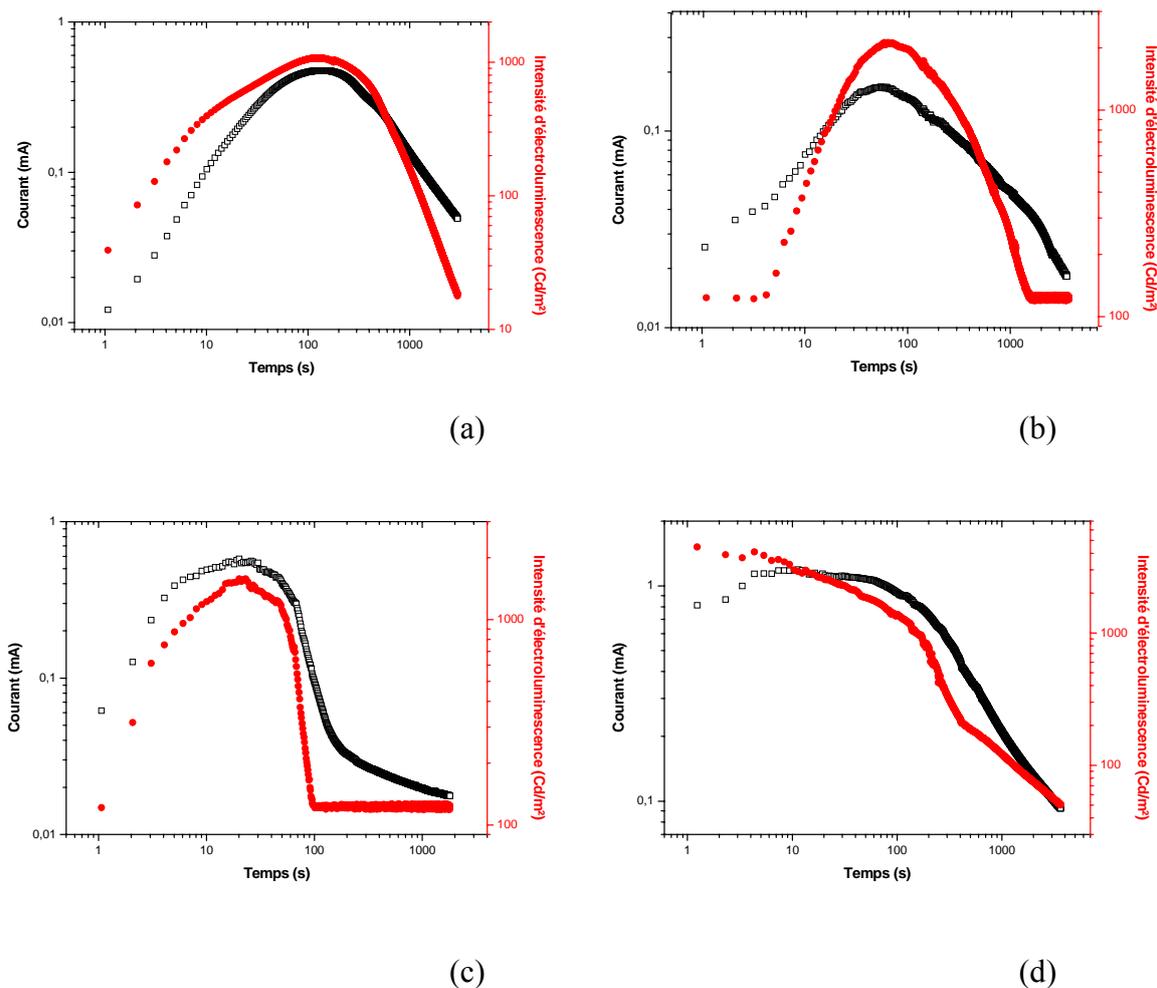


Figure IV - 31 Caractéristiques $I(t)$ et $L(t)$ des OLEC polymère (20 g/L) – THA – TFSI (10 g/L) avec respectivement les polymères (a) polyfluorène C14, (b) copolymère fluorène C14-C8, (c) polyfluorène PEO, (d) polyfluorène Cyano sous une polarisation de 6 V.

Nous rassemblons dans le tableau ci-dessous les niveaux maximums de courant et de luminescence atteints par chaque polymère :

Polymère	Niveau de courant maximum	Intensité d'électroluminescence maximum
C14	0.48 mA	1100 cd/m ²
C14-C8	0.17 mA	2150 cd/m ²
PEO	0.56 mA	1550 cd/m ²
Cyano	1.2 mA	4550 cd/m ²

Les dispositifs à base de polyfluorène cyano et PEO présentent les plus hauts niveaux de courant avec des maximums atteignant respectivement 1.2 et 0.56 mA. Ces résultats sont cohérents avec ceux que nous avons observés sur les caractéristiques $I(V)$ où ces deux polymères présentaient également les niveaux de courant les plus élevés. En revanche, le copolymère C14-C8 présente le niveau de courant le plus faible avec un maximum de 0.17

mA contre 0.48 mA pour le polyfluorène C14 alors que sur les courbes I (V) le copolymère présentait un niveau de courant comparable à celui du polyfluorène C14. Ceci pourrait indiquer que le copolymère C14-C8 supporte assez mal le passage de courant sur de longues durées de polarisation, limitant ses performances dans le temps.

En ce qui concerne l'intensité d'électroluminescence, le polyfluorène cyano est également celui qui présente le maximum d'émission avec 4550 cd/m², suivi du copolymère C14-C8 avec 2150 cd/m², du polyfluorène PEO avec 1550 cd/m² et du polyfluorène C14 avec 1100 cd/m². Ces résultats peuvent s'expliquer par les rendements quantiques que nous avons présentés au paragraphe 0. Le polyfluorène cyano et le copolymère C14-C8 ont des rendements quantiques supérieurs à l'homopolymère C14. En revanche, le polyfluorène PEO est celui qui possède le rendement quantique le plus élevé alors qu'ici il présente un niveau de luminescence relativement faible. Cependant comme nous l'avons vu sur les courbes I (V) et L (V), les niveaux de courant et de luminescence de ce polymère commencent à chuter pour une tension de 7 V. Nous expliquerons l'origine de ce phénomène au chapitre suivant. On peut cependant penser qu'une polarisation prolongée à 6 V provoque le même phénomène et pourrait expliquer le niveau de luminescence relativement faible du polyfluorène PEO.

Les caractéristiques I (t) et L (t) fournissent d'autres renseignements nous permettant d'évaluer les performances des différents polymères synthétisés.

Tout d'abord comme nous l'avons expliqué au paragraphe 0, la partie ascendante de la courbe I (t) correspond à l'injection des porteurs qui débute lorsque les espèces ioniques ont migré vers leur électrode respective pour former les couches chargées aux interfaces couche active | électrode. Elle s'accompagne de l'apparition de la luminescence. Plus la formation de ces couches aux interfaces est rapide et efficace, plus le niveau de courant va s'élever rapidement et atteindre son maximum après un court délai de polarisation. De ce point de vue, le polyfluorène cyano présente un comportement très différent des autres polymères. En effet, dès le début de la polarisation le niveau de luminescence est à son maximum tandis que le niveau de courant présente une très légère augmentation pour atteindre une valeur maximale après seulement quelques secondes de polarisation. Ce comportement indique que la formation des couches interfaciales est extrêmement rapide avec ce polymère, le déplacement des espèces ioniques est donc facilité. Ce résultat semble confirmer notre hypothèse d'un mélange polymère / sel fondu de bonne qualité avec le polyfluorène cyano.

De même, on peut voir sur la Figure IV - 31 (c) que les niveaux de courant et de luminescence atteignent leur maximum après seulement 20 secondes de polarisation avec le polyfluorène PEO. La qualité du mélange polyfluorène PEO – THA-TFSI semble également se confirmer sur ces caractéristiques I (t) et L (t).

Enfin, on peut voir que le dispositif à base de copolymère C14-C8 ne commence à émettre qu'après quatre secondes de polarisation alors que tous les autres polymères émettent dès le début de la polarisation. Ceci indique que le temps de formation des couches interfaciales est plus long pour le copolymère C14-C8, ce qui confirme également notre hypothèse permettant d'expliquer les tensions de seuil plus importantes pour ce copolymère, la mauvaise qualité du mélange copolymère C14-C8 / liquide ionique.

Les durées de vie des dispositifs telles qu'elles ont été définies au paragraphe 0 sont rassemblées dans le tableau suivant :

Polymère	Durée de vie
C14	475 s
C14-C8	275 s
PEO	60s
Cyano	32 s

L'homopolymère fluorène C14 est celui qui présente la durée de vie la plus importante avec 475 s contre 275 s pour le copolymère C14-C8, 60 s pour le polyfluorène PEO et 32 s pour le polyfluorène cyano. La durée de vie très faible du polyfluorène cyano s'explique par la sensibilité de ce polymère à l'oxydation comme nous avons pu l'observer sur les spectres de photoluminescence au paragraphe 0. Cette oxydation très rapide entraîne une restructuration du polymère et la création de nombreuses voies de désexcitation non radiatives qui provoque malheureusement une baisse rapide des performances de ce polymère. La fabrication des échantillons sous atmosphère ambiante implique inévitablement la présence d'oxygène dans la couche et ne permet pas d'obtenir des performances durables. Pour le polyfluorène PEO, nous montrerons au chapitre suivant qu'un phénomène comparable est à l'origine de la durée de vie très limitée des dispositifs à base de ce polymère. La qualité des mélanges à laquelle nous attribuons les bonnes performances des dispositifs à base de polyfluorène PEO et cyano ne se traduit donc pas par une augmentation de la durée de vie des dispositifs en raison des conditions de fabrication. Il serait intéressant d'évaluer ces polymères après fabrication sous atmosphère entièrement contrôlée.

Le copolymère C14-C8 ne souffre pas de ces problèmes d'oxydation, en revanche la mauvaise qualité du mélange entre le polymère et le sel fondu que nous soupçonnons d'être responsable des performances décevantes de ce copolymère peut probablement expliquer la durée de vie réduite du copolymère comparé au polyfluorène C14.

Nous allons maintenant nous intéresser aux caractéristiques des copolymères siloles.

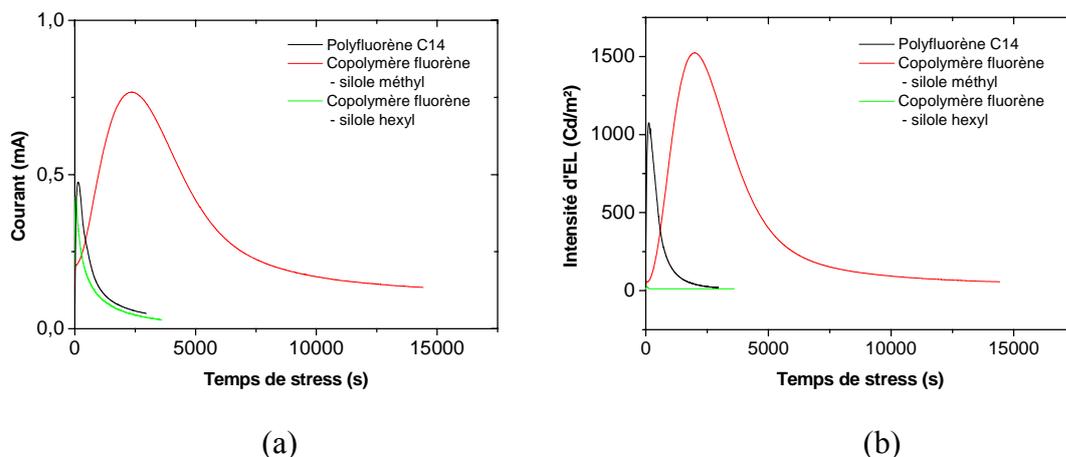


Figure IV - 32 (a) Caractéristiques $I(t)$ et (b) caractéristiques $L(t)$ du polyfluorène C14 et des deux copolymères fluorène – siloles

Ces courbes montrent clairement que le dispositif à base du copolymère fluorène-silole méthyl possède une durée de vie beaucoup plus longue que les deux autres polymères.

Elles sont de 3870 s pour le copolymère fluorène-silole méthyl, 125 s pour le copolymère fluorène-silole hexyl et 475 s pour l'homopolymère fluorène C14. Les maxima de courant et d'intensité d'électroluminescence sont atteints après 40 minutes pour le copolymère silole méthyl contre 100 secondes pour le polyfluorène C14. Ce délai explique la faiblesse du niveau d'électroluminescence atteint sur les caractéristiques L (V). En effet, ces mesures sont réalisées sur un temps beaucoup trop court pour que le copolymère silole méthyl atteigne ses performances optimales. D'autre part, il est important de noter que rapport du nombre total de photons émis sur le nombre total de charges injectées est le même pour l'homopolymère fluorène que pour le copolymère silole méthyl. Par conséquent, les bonnes performances que présente le copolymère silole méthyl ne sont pas dues à un meilleur rendement quantique mais à une meilleure injection des porteurs et à un vieillissement moins rapide.

En revanche, le copolymère silole hexyl présente une réponse aussi rapide que l'homopolymère fluorène mais ses performances sont très faibles, aussi bien en ce qui concerne les niveaux de courant et d'électroluminescence que la durée de vie.

IV.3.4.3 Electroluminescence

Nous présentons ici le spectre d'électroluminescence du copolymère C14-C8 après différents temps de polarisation afin d'évaluer l'efficacité de la copolymérisation sur la restructuration du copolymère, c'est-à-dire sur l'apparition de la bande parasite à 550 nm caractéristique de l'oxydation du polyfluorène.

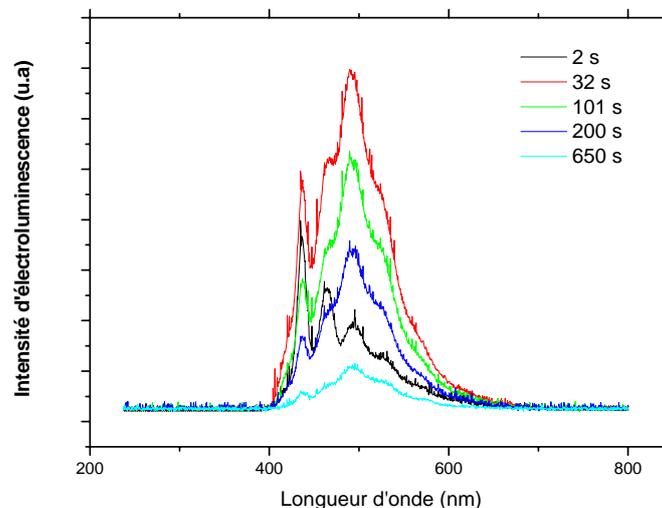


Figure IV - 33 Spectres d'électroluminescence d'une OLEC copolymère C14-C8 (20 g/l) – THA (10 g/l) sous une polarisation de 6 V

Les spectres d'électroluminescence obtenus avec cette OLEC à base de copolymère nous montrent que la copolymérisation ne permet pas de s'affranchir de l'apparition de la bande d'émission parasite centrée sur 550 nm. Elle ne permet pas non plus de ralentir son apparition puisqu'elle apparaît quasi-immédiatement après quelques secondes de polarisation.

Après une trentaine de secondes, cette bande domine déjà le spectre d'électroluminescence du copolymère. Dans une étude antérieure réalisée au laboratoire

Ouisse et al. [Ouisse 2003] ont montré que le polyfluorène C14 polarisé sous une tension de 8 V voyait son spectre modifié après des temps comparables.

Selon nous, l'absence d'amélioration de la stabilité d'émission du copolymère C14-C8 peut s'expliquer par la faible taille des chaînes polymères. En effet nous avons évoqué au chapitre II paragraphe 1.1.3.1 une étude réalisée par Weinfurter et al. [Wein 2000] dans laquelle les auteurs montraient qu'il était possible de supprimer l'évolution du spectre de luminescence du polyfluorène en ne conservant que les chaînes les plus longues (supérieures à 25 unités monomères). Weinfurter et al. estiment que les chaînes courtes ont du fait de leur taille la possibilité de se déplacer dans la couche pour s'empiler, ce qui après oxydation entraînerait la création de recombinaisons excimères entre unités fluorénones. Les chaînes les plus longues formeraient en revanche des entrelacements les empêchant de se déplacer dans la couche, limitant l'empilement. La faible taille des chaînes du copolymère C14-C8 ne permet donc probablement pas d'observer l'éventuelle influence du caractère aléatoire de la structure du copolymère comparée à celle du polyfluorène C14 sur la restructuration du polymère.

Nous présentons également le spectre d'électroluminescence du polyfluorène cyano afin de mettre en évidence la sensibilité de ce polymère à l'oxydation que nous avons pu observer sur les spectres de photoluminescence et à qui nous avons attribué la faible durée de vie des dispositifs à base de polyfluorène cyano.

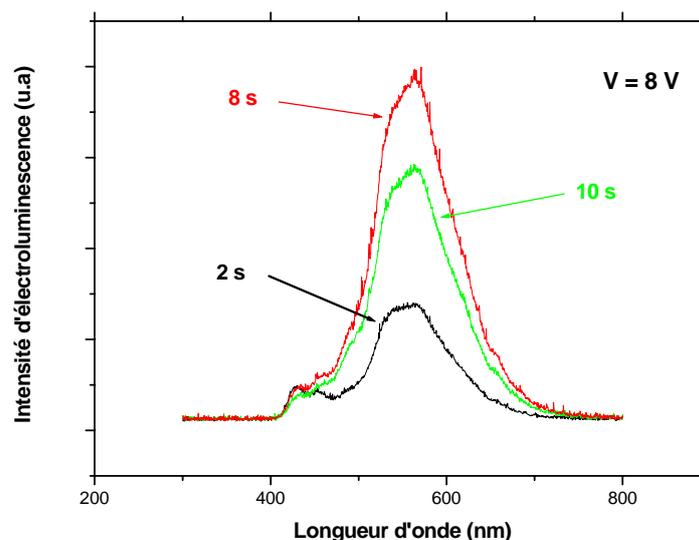


Figure IV - 34 Spectres d'électroluminescence du polyfluorène cyano sous une tension de polarisation de 8 V

On peut voir sur la figure ci-dessus que dès le début de l'émission, le spectre d'électroluminescence du polyfluorène cyano est dominé par une bande d'émission centrée autour de 550 nm liée à l'oxydation du polymère.

Cependant, contrairement à ce que l'on observe habituellement avec les polyfluorènes, cette oxydation ne se traduit pas par une couleur d'émission tendant vers le vert mais plutôt vers le blanc.

Enfin, nous présentons l'influence de la copolymérisation avec les groupements siloles sur les spectres d'électroluminescence des copolymères fluorène - siloles.

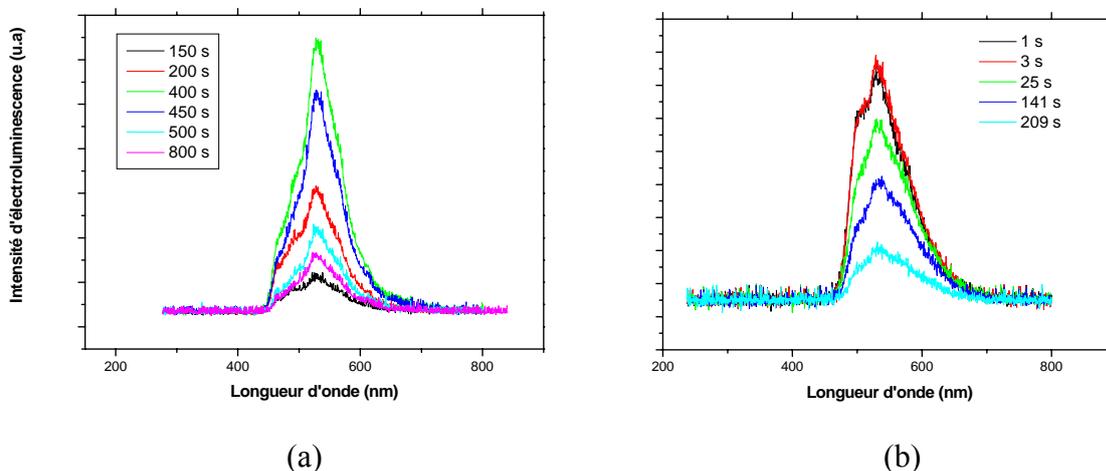


Figure IV - 35 Spectres d'électroluminescence des copolymères siloles sous une polarisation de 6 V (a) silole méthyl ; (b) silole hexyl.

Les spectres d'électroluminescence des deux copolymères sont conformes aux spectres de photoluminescence avec une longueur d'onde d'émission à 530 nm due à l'émission des monomères siloles. Le transfert d'excitons des unités fluorènes vers les unités siloles permet de stabiliser la longueur d'onde d'émission. En effet, contrairement à ce que l'on observe avec le polyfluorène, les copolymères ne présentent pas de décalage de la longueur d'onde d'émission en fonctionnement en raison d'un transfert de type Förster des excitons des unités fluorènes vers les unités siloles où ils se recombinent. Nous n'observons donc pas les effets de l'oxydation du fluorène sur la forme des spectres d'électroluminescence des copolymères. En revanche, la baisse de l'intensité d'électroluminescence est rapide, comme pour le polyfluorène.

IV.4 Conclusion

Afin de visualiser de manière plus globale les résultats obtenus, nous les avons rassemblés dans le tableau suivant. Le liquide ionique utilisé étant évidemment toujours le THA-TFSI à une concentration de 10 g/L.

	Tension de seuil en courant (V)	Tension de seuil en luminescence (V)	Rendement quantique maximal	Durée de vie (s)
--	---------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------	------------------

C14	4	3.8	0,07 %	475
C14 – C8	4.3	3.9	0,11 %	275
PEO	3.85	3.3	0,13 %	60
Cyano	3.4	3	0,11 %	32
Silole Méthyl	3.35	6	0,01 %	3870
Silole Hexyl	3.8	4.9	0,002 %	125

Les différentes stratégies employées ont apporté des améliorations en comparaison avec les performances du polyfluorène dialkylé C14 :

- La copolymérisation C14-C8 a permis d'améliorer le niveau de luminescence du polyfluorène ainsi que le rendement quantique. En revanche, la faible taille des chaînes de copolymère comparées à celles de l'homopolymère n'a pas permis d'améliorer la stabilité d'émission du polyfluorène contrairement à ce que nous souhaitons. Ceci se traduit par une plus faible durée de vie des dispositifs à base de copolymère liée à l'oxydation des chaînes.
- La greffe de groupements PEO a permis d'améliorer les niveaux de courant et de luminescence ainsi que d'abaisser les tensions de seuil des dispositifs. En revanche, la durée de vie des dispositifs à base de polyfluorène PEO est considérablement réduite. Selon nous, cela peut s'expliquer par le caractère hydrophile du polymère PEO (tous les autres polymères et les sels étant hydrophobes) comme nous le verrons au chapitre suivant.
- Le polyfluorène cyano est celui qui a permis d'obtenir les meilleures performances. Il a notamment permis d'abaisser nettement les tensions de seuil et d'augmenter le niveau de courant. En revanche, l'intensité d'électroluminescence atteint des niveaux plus faibles que ceux du polyfluorène C14. Comme nous l'avons montré plus haut, cette faiblesse du polyfluorène cyano est liée à la sensibilité de ce polymère à l'oxydation.
D'autre part, nous avons montré que le polyfluorène cyano présente des caractéristiques de vieillissement très différentes de celles des autres polymères. Ce comportement est très probablement lié à la qualité du mélange entre le polyfluorène cyano et le liquide ionique qui permet une formation très rapide des doubles couches aux interfaces. Le caractère polaire des groupements cyano pourrait permettre d'expliquer la qualité du mélange avec le liquide ionique, polaire également.
- Enfin, le copolymère fluorène-silole méthyl présente une durée de vie nettement améliorée mais au prix d'un délai de chargement très long probablement lié à la morphologie du mélange avec le liquide ionique.
En revanche, le copolymère fluorène-silole hexyl présente des performances très faibles. Nous verrons au chapitre suivant comment expliquer ces résultats.

Selon nous, la morphologie des mélanges polymère – sel fondu a une très grande influence sur les performances atteintes et pourrait expliquer les progrès réalisés au niveau de l'injection des porteurs avec les polyfluorènes PEO et cyano. Afin d'explorer plus précisément cette hypothèse nous avons tenté de caractériser par microscopie à force atomique les différents mélanges étudiés pour corréliser ensuite les résultats obtenus avec les performances électriques

des OLEC correspondantes. Ces caractérisations nous ont permis de mieux comprendre le fonctionnement des OLEC ainsi que le moyen d'améliorer leurs performances. Ces résultats font l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie

- [Cadby 2000] A.J. Cadby, P.A. Lane, M. Wohlgennant, C. An, Z.V. Vardeny and D.D.C. Bradley, *Synth. Met.*, **111-112**, 515 (2000).
- [Detert 2001] H. Detert, D. Schollmeyer and E. Sugiono, *Eur. J. Org. Chem.*, 2927 (2001).
- [Klaerner 1998] G. Klaerner and R.D. Miller, *Macromolecules*, **31**, 2007 (1998).
- [Lam 2003] J. Lam, J. Chen, C. Law, H. Peng, Z. Xie, K. Cheuk, H. Kwok and B. Tang, *Macromol. Symp.*, **196**, 289 (2003).
- [Liu 2001] M.S. Liu, X. Jiang, P. Herguth and A. K-Y. Jen, *Chem. Mater.*, **13**, 3820 (2001).
- [Liu 2003] M.S. Liu, J. Luo and A. K-Y. Jen, *Chem. Mater.*, **15**, 3496 (2003).
- [Ouisse 2001] T. Ouisse, *Eur. Phys. J. B*, **22**, 415 (2001)
- [Ouisse 2002] T. Ouisse, M. Armand, Y. Kervella and O. Stéphan, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3131 (2002).
- [Ouisse 2002]² T. Ouisse, O. Stéphan, M. Armand and J.C. Leprêtre, *J. Appl. Phys.*, **92**, 2795 (2002).
- [Ouisse 2003] T. Ouisse, O. Stéphan and M. Armand, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **24**, 195 (2003).
- [Pei 1996] Q. Pei, Y. Yang, G. Yu, C. Zhang and A.J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3922 (1996).
- [Samuel 1995] I.D.W. Samuel, G. Rumbles and C.J. Collison, *Phys. Rev. B*, **52**, R11 573 (1995).
- [Sun 2002] Q. Sun, C. Yang, H. Wang, G. He and Y. Li, *Polym. Adv. Technol.*, **13**, 663 (2002).
- [Wang 2005] F. Wang, J. Luo, J. Chen, F. Huang, Y. Cao, *Polymer*, **46**, 8422 (2005).
- [Wang 2005]² F. Wang, J. Luo, K. Yang, J. Chen, F. Huang, Y. Cao, *Macromolecules*, **38**, 2253 (2005).
- [Wein 2000] K-H. Weinfurter, H. Fujikawa, S. Tokito and Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2502 (2000).
- [Wong 2003] W-Y. Wong, G-L. Lu, K-H. Choi and Z. Lin, *Eur. J. Org. Chem.*, 365 (2003).
- [Yamaguchi 1996] Y. Yamaguchi, *Synth. Met.*, **82**, 149 (1996).

[Yamaguchi 2000] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa and K. Tamao, *Chem. Eur. J.*, **6**, 1683 (2000).

[Yin 2006] S. Yin, Q. Peng, Z. Shuai, W. Fang, Y-H. Wang and Y. Luo, *Phys. Rev. B*, **73**, 205409 (2006).

Chapitre V

Etude par Microscopie à Force Atomique de la morphologie des mélanges polymères – sels fondus

Sommaire

V.1 La Microscopie à Force Atomique	121
V.1.1 Principe de la microscopie à force atomique	121
V.1.1.1 Détection de forces et rétroaction	121
V.1.1.2 Déplacement de la pointe sur la surface	123
V.1.1.3 La pointe et le cantilever	124
V.1.1.4 Les modes de fonctionnement d'un AFM	124
V.1.2 Le mode EFM	126
V.1.3 Une variante du mode EFM, le mode KFM	127
V.2 Les images obtenues	129
V.2.1 Influence du liquide ionique	129
V.2.2 Influence des groupements fonctionnels	134
V.2.3 Influence de la concentration en liquide ionique	135
V.2.4 Influence de la masse moléculaire du polymère	136
V.2.5 Influence du solvant	136
V.3 Relation entre la morphologie des mélanges et les performances des dispositifs	137
V.3.1 L'interface polymère / domaines de sel	137
V.3.2 Vieillissement des dispositifs	140
V.3.3 Influence de la concentration en sel fondu pour un même couple polymère / sel	143
V.4 Comportement du mélange polyfluorène Cyano – THA-TFSI	147
V.5 Conclusion	153
Bibliographie	155

L'étude par microscopie à force atomique (AFM) des mélanges polymères – sels fondus constitue un aspect original de ce travail. Dans ce chapitre nous commencerons par décrire le principe général de la microscopie à force atomique. Nous présenterons ensuite deux modes de fonctionnement du microscope dont nous nous sommes inspirés pour la réalisation de nos images : les modes EFM (Electrostatic Force Microscopy ou Microscopie à Force Electrique) et KFM (Kelvin Force Microscopy ou Microscopie de force en mode Kelvin).

Grâce au Microscope à Force Atomique nous sommes parvenus à visualiser précisément la séparation de phase dans les mélanges polymères - liquides ioniques utilisés dans la couche active des OLEC. En imageant une grande variété de mélanges, nous avons pu corréler l'importance de cette séparation de phase avec les performances des dispositifs réalisés. Plus précisément, nous montrons que le courant dans un dispositif dépend fortement de la longueur de l'interface polymère – sel. Les caractérisations AFM nous ont ainsi permis d'expliquer à l'aide d'un critère quantitatif une partie des performances de nos dispositifs.

D'autre part, à l'aide entre autres de mesures d'impédance, nous présentons différents résultats qui nous permettent d'expliquer un mode de vieillissement des dispositifs, en excluant une dégradation du liquide ionique ou de la totalité du polymère.

Nous présentons ensuite une étude consacrée à un seul mélange polymère – sel fondu pour lequel nous avons étudié le critère de la concentration en liquide ionique. Les résultats montrent qu'il est indispensable d'utiliser la concentration en liquide ionique maximisant l'interface polymère – sel pour obtenir les meilleures performances.

Tous les résultats obtenus nous ont donc orientés vers l'obtention de mélanges les plus homogènes possibles afin d'améliorer les caractéristiques des OLEC.

Enfin, nous terminerons ce chapitre en présentant les résultats originaux et surprenants obtenus avec le polyfluorène cyano.

V.1 La Microscopie à Force Atomique

V.1.1 Principe de la microscopie à force atomique

Le microscope à force atomique a été développé par Binnig et al. en 1986 [Binnig 1986]. L'AFM est un dérivé du microscope à effet tunnel mais à la différence de celui-ci, il peut être utilisé pour caractériser la surface d'échantillons ne conduisant pas l'électricité. Le principe est basé sur les interactions entre l'échantillon étudié et une pointe montée sur un microlevier (souvent appelé cantilever) très sensible. Afin d'avoir une sensibilité optimale aux propriétés locales de l'échantillon, la pointe doit être la plus fine possible, et se terminer idéalement par un seul atome.

V.1.1.1 Détection de forces et rétroaction

Lorsqu'on balaie la surface de l'échantillon avec la pointe à une distance comprise entre 10 et 500 nm, il se produit des interactions entre les atomes de la pointe et ceux de l'échantillon. Plusieurs types d'interactions peuvent être mises en jeu :

- Les forces de Van der Waals qui attirent les atomes les uns vers les autres. Cette interaction est de très faible intensité et n'est perceptible qu'à faible distance (quelques nanomètres).
- Lorsqu'ils sont très proches, les atomes se repoussent du fait de la soumission des électrons du nuage électronique au principe d'exclusion de Pauli. Dans l'article de Binnig et al. [Binnig 1986], les auteurs insistent sur le fait que leur appareil peut détecter des forces aussi faibles que 10^{-18} N, permettant de pénétrer dans le domaine des forces interatomiques entre atomes seuls.
- Des forces capacitives entrent également en jeu si les matériaux considérés ont des potentiels de surface différents ou si une différence de potentiel est appliquée extérieurement entre les deux matériaux.
- D'autres forces comme l'adhésion liée à la formation de liaisons chimiques ou la capillarité due à la présence d'une couche d'eau sur la surface des objets doivent également être prises en compte.

Plusieurs forces agissent donc sur la pointe lorsqu'elle est placée à faible distance de la surface de l'échantillon. Ces forces ont un effet soit attractif soit répulsif et vont donc attirer ou repousser la pointe par rapport à la surface provoquant une déviation du levier sur lequel est montée la pointe. Un système de rétroaction est alors utilisé afin de maintenir constante la force agissant sur la pointe. Alors que pour le microscope à effet tunnel, la rétroaction utilise le courant tunnel, l'AFM utilise donc la déviation du levier. Nous présentons ci-dessous le principe de cette rétroaction.

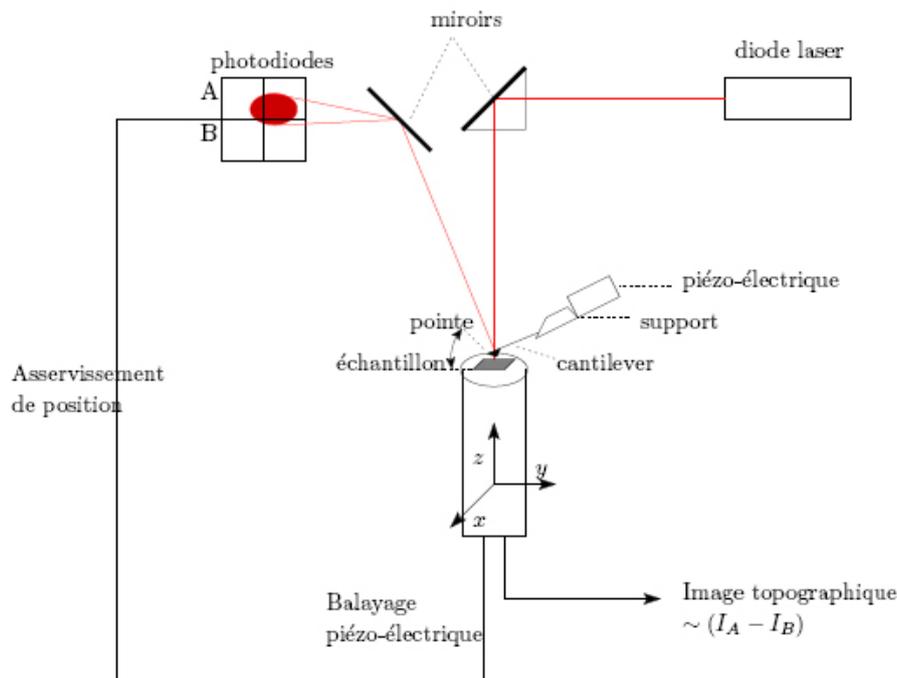


Figure V- 1 Schéma de la boucle de rétroaction sur la déflexion du microlevier

Typiquement la pointe est montée sur un levier réfléchissant. Un rayon laser est dirigé sur ce levier sur lequel il se réfléchit avant d'atteindre une photodiode quatre cadrans. Initialement, lorsque le levier est dans sa position d'équilibre non perturbée par l'échantillon, la réflexion du laser est réglée au centre de la photodiode. Ainsi, les quatre cadrans sont illuminés de manière identique. Lorsqu'on balaie la surface, toute déflexion du levier se traduira par un déplacement de la réflexion du laser sur la photodiode. Si le levier est déplacé vers le haut, les deux cadrans supérieurs recevront plus de lumière que ceux du bas, créant une différence de potentiel entre le haut et le bas. C'est cette différence de potentiel qui est utilisée pour la rétroaction et donc pour la formation de l'image topographique.

V.1.1.2 Déplacement de la pointe sur la surface

Afin de réaliser une image de la surface d'un échantillon, il est nécessaire de déplacer la pointe sur toute la surface. Les déplacements devant être très faibles, il est nécessaire d'utiliser des instruments très précis. Les déplacements en x, y et z peuvent alors être assurés par des moteurs piézoélectriques. Afin de conserver une bonne précision lors de la réalisation d'images, ces moteurs doivent présenter une grande stabilité. On peut également utiliser un tube piézoélectrique placé sous le porte-échantillon.

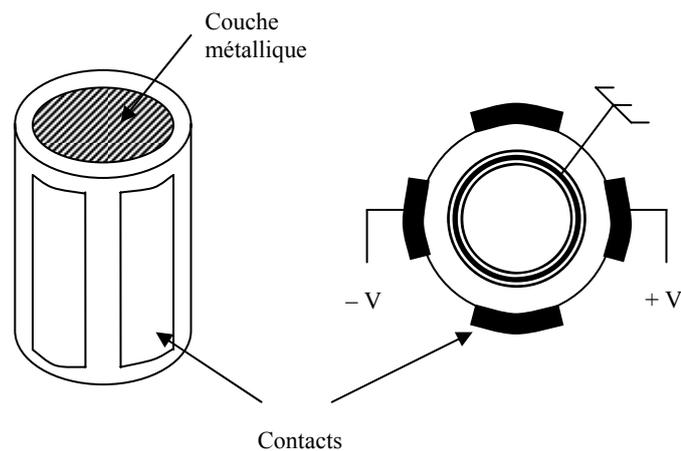


Figure V- 2 Description et principe de fonctionnement d'un piézotube

Le piézotube est un cylindre creux comprenant quatre contacts sur sa face externe. La face interne du cylindre est métallisée et connectée à la masse. Lorsqu'on applique une différence de potentiel entre deux parties opposées, comme sur le schéma ci-dessus, on va créer deux champs de sens opposés entre les deux contacts polarisés et la face interne du cylindre polarisée à la masse. Ainsi, du fait des propriétés piézoélectriques du matériau, une partie va être dilatée et l'autre contractée. Etant donnée l'échelle très réduite sur laquelle se déroule ce phénomène, cela va provoquer un mouvement latéral du porte-échantillon et donc de l'échantillon placés au-dessus du tube. Ce piézotube sert donc aux déplacements en x et en y de l'échantillon.

V.1.1.3 La pointe et le cantilever

La pointe, le cantilever et le support sont taillés dans un monolithe de silicium (100), éventuellement dopé ou dans du nitrure de silicium par des techniques de microfabrication. La sonde et son support sont donc monocristallins, ce qui leur confère des propriétés mécaniques accrues, notamment contre la fatigue mécanique, ainsi qu'une meilleure stabilité thermique.

La pointe peut être tétraédrique ou conique avec un angle d'ouverture faisant une vingtaine de degrés et 5 à 20 μm de hauteur selon que le matériau est du Si_3N_4 ou du Si. La pointe se modélise comme un cône tronqué terminé par une sphère de 10 nm de rayon de courbure.

Afin de rendre la sonde sensible aux interactions électrostatiques, cantilever et pointe sont métallisés grâce au dépôt d'une fine couche de métal : chrome, chrome-or, platine-irridium, titane-platine, carbure de tungstène, nitrure de titane, etc... L'épaisseur déposée est de l'ordre de 25 nm, ce qui augmente le rayon de courbure de la pointe à 35 nm et en réduit d'autant la résolution latérale pour la topographie [Dianoux 2004].

La constante de raideur des leviers que nous avons utilisés est de l'ordre du N.m^{-1} .

V.1.1.4 Les modes de fonctionnement d'un AFM

L'AFM peut être utilisé selon trois modes principaux : le mode contact, le mode non-contact et le mode contact intermittent.

- Le mode contact consiste à amener la pointe au contact avec la surface. La boucle de rétroaction maintient alors une déflexion constante lors du balayage. La déflexion peut être soit négative soit positive selon que l'on sonde des forces attractives ou répulsives.
La pression exercée par la pointe sur la surface peut être élevée et risque de détériorer une surface molle. Ce mode n'est donc pas adapté à l'imagerie des polymères [Dianoux 2004].
- Le mode contact intermittent ou « Tapping » consiste à faire vibrer le levier proche de sa fréquence de résonance avec une certaine amplitude à quelques nanomètres de la surface. Quand la pointe interagit avec la surface, l'amplitude est modifiée car la fréquence de résonance change. La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.
La vibration du levier peut être mécanique si elle est stimulée par un piézoélectrique commandé par une tension alternative ou électrique si la tension est directement appliquée sur le levier.
Considérons le cas d'un cantilever que nous assimilerons à un oscillateur harmonique de masse effective m_e , de constante de raideur k et soumis à une force de frottement de coefficient c . Sous l'action d'une force sinusoïdale d'amplitude f_0 , l'équation du mouvement s'écrit [Dianoux 2004]:

$$m_e \ddot{z} + c \dot{z} + kz = f_0 \cos(\omega t) \quad (5.1)$$

En posant $\gamma = \frac{c}{m_e}$ et sachant que la pulsation de résonance du levier est $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m_e}}$,

on a :

$$\ddot{z} + \gamma\dot{z} + \omega_0^2 z = \frac{f_0}{m_e} \cos(\omega t) \quad (5.2)$$

Dans l'approximation du potentiel harmonique et en ne considérant que le mode fondamental d'oscillation du cantilever, on recherche une solution de la forme :

$$z(t) = A(\omega) \cos(\omega t - \phi(\omega)) \quad (5.3)$$

où A est l'amplitude et ϕ le retard de phase de l'oscillation du cantilever par rapport à l'excitation.

La résolution de l'équation (5.2) donne l'amplitude A(ω) et la phase $\phi(\omega)$ d'oscillation en fonction de la pulsation d'excitation :

$$A(\omega) = \frac{f_0}{m_e} \frac{1}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}}$$

$$\phi(\omega) = \arctan\left(\frac{\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2}\right)$$

La figure suivante représente les courbes d'amplitude et de phase d'une sonde AFM en fonction de la pulsation ω .

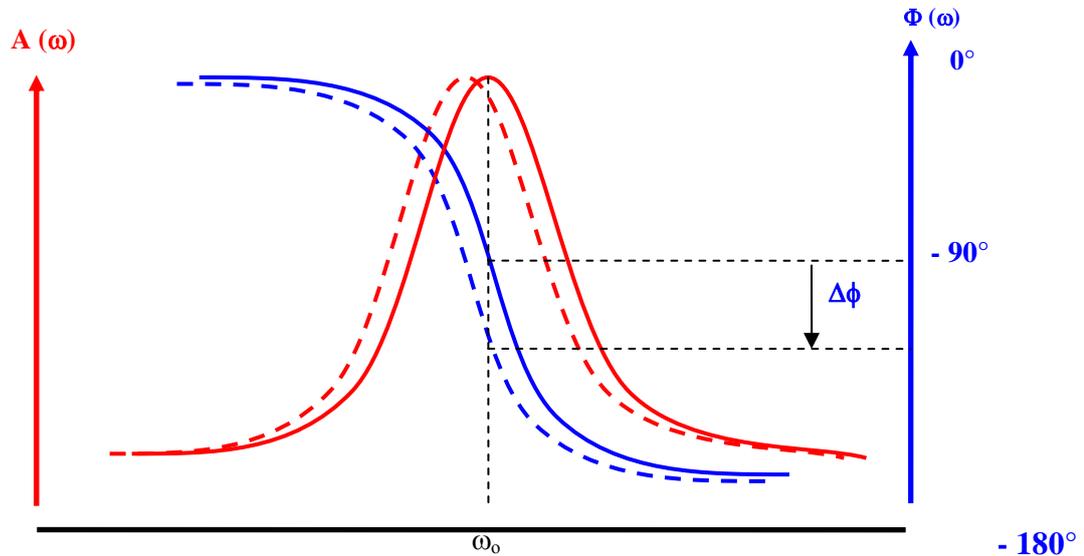


Figure V- 3 Amplitude et phase d'une sonde AFM en fonction de la pulsation d'excitation ω

Si une force extérieure $F_{\text{ext}}(z)$ (comme l'interaction avec la surface par exemple) vient perturber le mouvement de la pointe, la fréquence de résonance de la sonde va être modifiée. En effet pour de petites amplitudes d'oscillations (amplitudes très inférieures à la distance pointe – surface), il est possible de ne conserver que le terme de premier ordre du développement en série de l'expression de la force extérieure [Nony 2000]. Le terme de premier ordre ne contient qu'un terme en z proportionnel au gradient de la force extérieure $\delta F_{\text{ext}} / \delta z$. Le gradient de la force extérieure déplace ainsi la fréquence de résonance de la sonde comme illustré sur la Figure V-3.

- Le mode non-contact comme son nom l'indique consiste à placer la pointe à une distance relativement importante (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres) de la surface de l'échantillon, le levier étant placé en oscillation. A cette distance, la pointe est sensible aux forces électrostatiques qui modifient l'amplitude d'oscillation tout comme en mode « Tapping ». Les forces de van der Waals et de répulsion de Pauli étant négligeables pour de telles distances. Ce mode permet donc de s'affranchir des perturbations liées à la topographie de l'échantillon lorsque l'on s'intéresse aux propriétés du type potentiel de surface ou charge locale de l'échantillon.

La possibilité de faire vibrer le levier crée également une classification en deux modes de mesures :

- Le mode statique, sans excitation du levier, comme pour le mode contact. La rétroaction se fait simplement sur la déflexion du levier.
- Le mode dynamique, avec excitation du levier, auquel appartient le mode « Tapping ». Lorsque le levier oscille, son amplitude et sa phase d'oscillation sont modifiées par les forces de surface lorsqu'on s'approche de l'échantillon. L'amplitude diminue lors de l'approche tandis que la phase augmente si le gradient de la force ressentie est négatif et augmente si ce gradient est positif. La réalisation d'une image topographique en mode dynamique consiste à maintenir constante l'amplitude des oscillations en approchant ou en éloignant la pointe de la surface. Le système d'acquisition enregistre alors la position z de la pointe en chaque point de la surface pour former l'image topographique de l'échantillon.

V.1.2 Le mode EFM (Electrostatic Force Microscopy) [Dianoux 2004]

Le mode EFM correspond à un mode dynamique non-contact. Le mode EFM permet de détecter les champs électrostatiques générés par des charges présentes sur la surface d'un échantillon. Pour détecter ces champs électrostatiques, la pointe doit être métallisée.

La technique permettant d’imager ces charges se déroule en deux étapes :

- Dans un premier temps, on détermine la topographie d’une ligne de l’échantillon en mode Tapping, la pointe oscille donc à une distance de quelques nanomètres de la surface.
- Une fois la topographie de la ligne enregistrée, on relève la pointe d’une hauteur de l’ordre de quelques dizaines de nanomètres. A cette distance de l’échantillon, la pointe n’est plus sensible qu’aux forces à longue portée comme les forces électrostatiques, mais ne ressent plus les forces telles celles de van der Waals. On réalise alors un deuxième balayage de la ligne en suivant la topographie de l’échantillon afin de conserver une distance pointe – surface de l’échantillon constante. On peut ainsi enregistrer l’interaction électrostatique point par point sans être perturbé par la topographie de l’échantillon. Ces deux étapes sont ensuite répétées pour chaque ligne de l’échantillon.

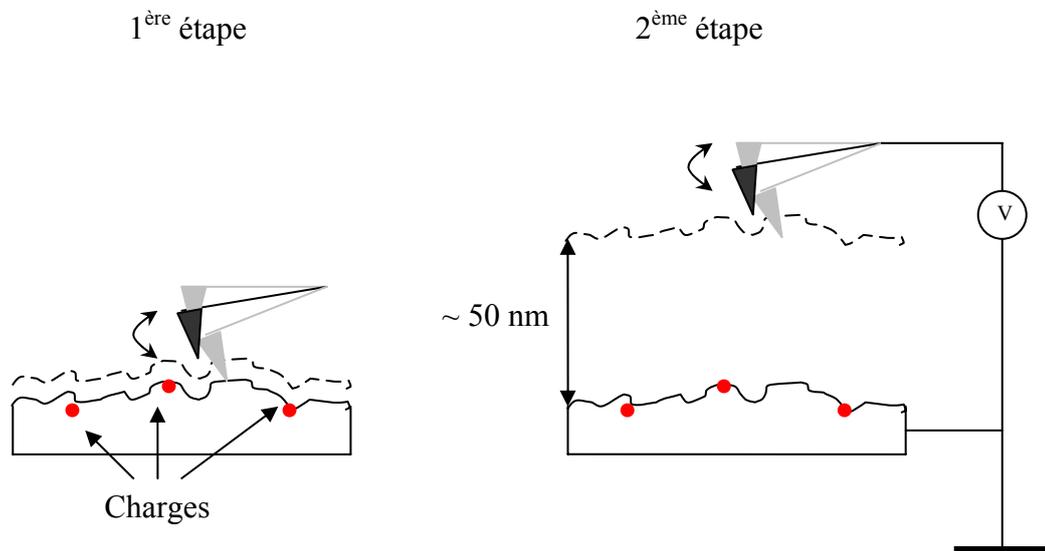


Figure V- 4 Schéma de principe de l'Electrostatic Force Microscopy

Pour le deuxième passage, l’asservissement en amplitude est interrompu et seule la phase de l’oscillation est enregistrée. En mode oscillant, le système est sensible au gradient de force auquel il est soumis. Ce gradient provoque des variations de fréquence de résonance. Or autour de la fréquence de résonance, la phase subit de fortes variations, passant de 0 à -180° (voir Figure V-3). Une légère variation de la fréquence de résonance entraîne donc une forte modification de la valeur de la phase. C’est pour cette raison que ce signal est choisi pour détecter le gradient de force électrostatique. On peut également appliquer une tension sur la pointe afin d’améliorer le contraste de phase.

Il faut noter que si les forces de van der Waals ne sont pas détectables à grande distance de la surface, en revanche les forces électrostatiques le sont même à faible distance. Ainsi, lorsqu'on enregistre le signal topographique lors du premier passage, celui-ci sera perturbé par les charges présentes qui vont créer une hauteur apparente ne correspondant pas à une topographie réelle.

V.1.3 Une variante du mode EFM, le mode KFM (Kelvin Force Microscopy) [Jacobs 1998]

Le mode KFM est basé sur la mesure de la différence de potentiel de contact entre la pointe et l'échantillon. Le nom de ce mode de microscopie provient de la méthode développée par Kelvin qui permet de mesurer cette différence de potentiel de contact. Cette méthode consiste à placer deux conducteurs dans la configuration d'un condensateur plan. Dans un modèle simple, le potentiel de contact entre les deux matériaux est $V_{CPD} = 1/e (\Phi_2 - \Phi_1)$ où Φ_1 et Φ_2 sont les travaux de sortie des deux matériaux. Une vibration périodique de fréquence ω de la distance entre les deux plans induit l'apparition d'un courant $i(t) = V_{CPD} \cdot \omega \cdot \Delta C \cdot \cos \omega t$ où ΔC est la variation de la capacité. Pour la mesure de V_{CPD} , une tension continue est appliquée entre les deux plans du condensateur jusqu'à ce que l'espacement soit indépendant du champ appliqué, entraînant l'annulation du courant [Nonnen 1991].

Le mode KFM est donc basé sur ce principe. La détection s'effectue également en deux étapes avec un premier passage destiné à enregistrer la topographie et un deuxième passage surélevé afin d'être sensible uniquement aux forces électrostatiques. Cependant, à la différence du mode EFM, en mode KFM, lors du second passage, le levier n'est plus excité mécaniquement, mais électriquement par une tension sinusoïdale de forme $V_{AC} \cdot \cos(\omega t)$ à laquelle s'ajoute toujours une tension continue V_{DC} . La force capacitive entre la pointe et la surface a pour expression [Dianoux 2004] :

$$F_{cap} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V^2$$

En remplaçant V par son expression :

$$V = V_{DC} - \Phi_S + V_{AC} \cdot \cos(\omega t) \text{ où } \Phi_S \text{ est le potentiel de surface de l'échantillon,}$$

l'expression de la force capacitive est constituée de trois composantes.

$$\text{Une composante continue : } F_0 = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left[(V_{DC} - \Phi_S)^2 + \frac{1}{2} V_{AC}^2 \right]$$

$$\text{Une composante à } \omega : F_\omega = \frac{\partial C}{\partial z} (V_{DC} - \Phi_S) V_{AC}$$

$$\text{Et une composante à } 2\omega : F_{2\omega} = \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} V_{AC}^2$$

On s'aperçoit que l'on peut supprimer les oscillations de la pointe à la pulsation ω , en ajustant la tension continue V_{DC} telle que sa valeur soit égale à la différence de potentiel de surface Φ_S entre la pointe et l'échantillon. Ainsi, il est possible de créer une image du potentiel de surface de l'échantillon en tout point.

Selon Jacobs et al. [Jacobs 1999], le mode KFM permet d'atteindre une résolution spatiale inférieure à 100 nm et une sensibilité inférieure au mV.

V.2 Les images obtenues

Pour imager le mélange entre le polymère et le sel fondu, il nous était impossible de mesurer simplement la topographie des échantillons. En effet, la rugosité moyenne de la surface des couches organiques avoisine 2 nm, produisant une image topographique lisse n'apportant aucun renseignement.

Nous avons donc utilisé deux méthodes différentes pour caractériser nos échantillons. Initialement nous avons utilisé le mode EFM décrit au paragraphe 0. Par la suite nous avons utilisé une méthode se rapprochant plus du mode KFM. Nous avons effectué nos mesures en appliquant une tension alternative sur la pointe lorsque celle-ci est relevée mais nous n'avons pas cherché à annuler les vibrations de la pointe en jouant sur la tension continue V_{DC} . Nous avons simplement enregistré l'amplitude et phase des oscillations de la pointe.

Ce mode d'imagerie nous a permis de visualiser très nettement la séparation de phase entre les polymères et les liquides ioniques. **En effet, tant que l'intensité du champ électrique appliqué entre la pointe et la surface reste modérée, les polymères se comportent comme des isolants tandis que les sels fondus composés d'anions et de cations libres sont polarisables et induisent donc une interaction électrique avec la pointe qui modifie fortement ses oscillations. Le contraste entre les domaines de polymères et de sels ioniques est donc important et nous permet d'obtenir une image de la morphologie du mélange.**

Les images présentées par la suite sont les images de phase, qu'elles aient été réalisées en mode EFM ou en mode KFM. En imageant différents mélanges, nous avons pu nous apercevoir que la morphologie de ces mélanges variait suivant la nature du sel fondu mais également suivant la nature des groupements fonctionnels greffés sur les polymères, suivant la concentration relative des deux constituants du mélange, suivant la masse moléculaire du polymère ou selon le solvant utilisé. Nous présentons ci-dessous quelques images AFM réalisées avec différents mélanges afin de mettre en évidence l'influence des critères mentionnés ci-dessus.

V.2.1 Influence du liquide ionique

Nous présentons ci-dessous les images de deux mélanges constitués du même polymère, le polyfluorène C14 et de deux liquides ioniques différents (les deux sel d'ammonium THA – TFSI et TOA – TFSI) aux mêmes concentrations, afin d'illustrer l'influence des sels fondus sur la morphologie des mélanges. Sur ces images comme sur toutes celles qui suivront, le fond représente la matrice de polymère tandis que les domaines de sel fondu forment des disques de taille plus ou moins importante répartis dans le polymère.

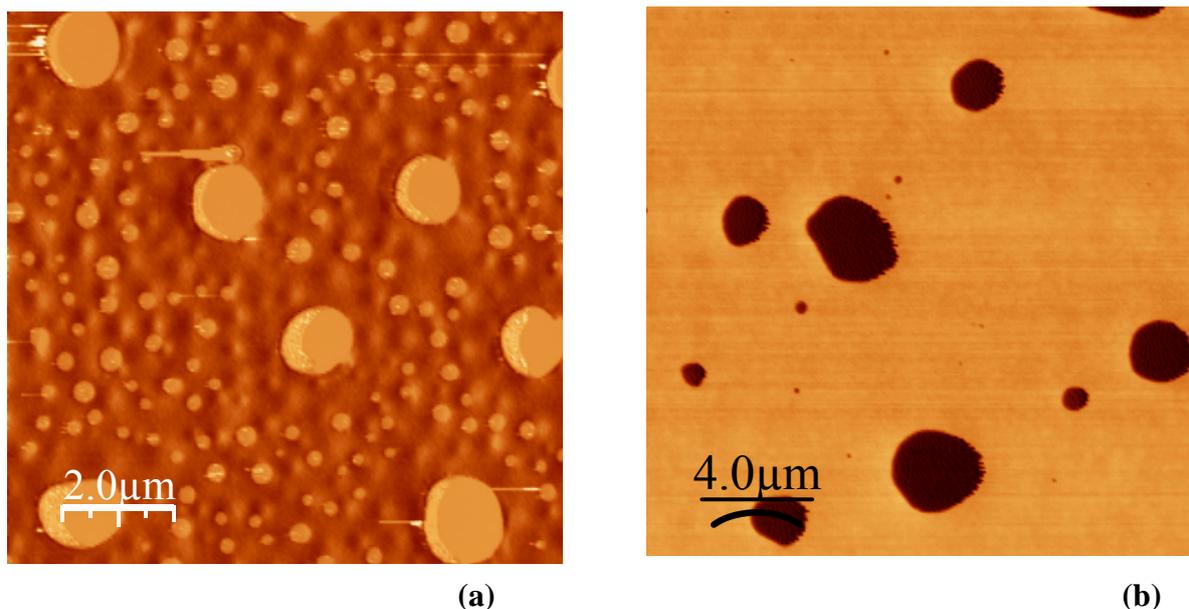


Figure V- 5 Morphologie des mélanges (a) polyfluorène C14 (20 g/L) – THA-TFSI (10 g/L) et (b) C14 (20 g/L) – TOA-TFSI (10 g/L)

On peut voir ici que la morphologie du mélange est totalement différente suivant le liquide ionique utilisé. Pour le mélange C14 – THA-TFSI, on peut voir la présence de nombreux disques de sels distribués approximativement autour de deux tailles : des domaines dont le diamètre avoisine 1 à 2 μm autour desquels semblent s’auto-organiser de petits disques d’environ 0.25 μm de diamètre. En revanche, en ce qui concerne le mélange C14 – TOA-TFSI, on observe beaucoup moins de domaines de sels dont certains ont une taille relativement importante dépassant les 3 μm de diamètre. On n’observe de plus aucune trace d’auto-organisation.

L’image ci-dessous correspond au mélange C14 (20 g/L) – THTDP-TFSI (5 g/L).

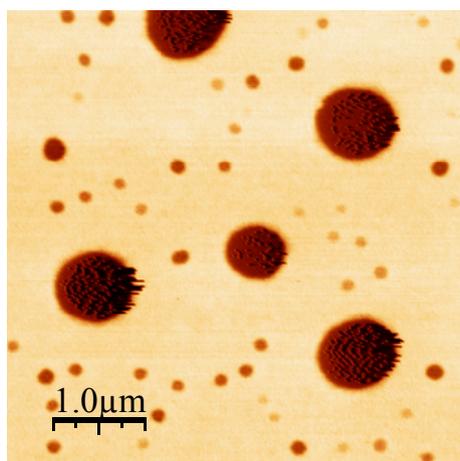


Figure V- 6 Morphologie du mélange C14 (20 g/L) – THTDP-TFSI (5 g/L)

Le mélange ressemble à celui obtenu avec le THA-TFSI avec une auto-organisation des petits domaines autour des plus gros. Les concentrations en liquide ionique utilisées sont

différentes et permettent d'expliquer la plus faible densité de domaines pour le mélange C14 / THTDP-TFSI. Or on se souvient qu'au chapitre IV, ces deux sels présentaient des performances assez proches avec des niveaux de courant et d'électroluminescence comparables. Les propriétés de ce sel de phosphonium sont donc plus proches de celles du THA-TFSI que de celles de l'autre sel de phosphonium.

Nous allons maintenant tenter d'expliquer qualitativement le processus de formation de ces disques de liquide ionique [de Gennes]. Avant d'être déposé par spin-coating, le mélange polymère – liquide ionique est en solution dans un solvant. Lorsqu'on dépose cette solution, le solvant commence à s'évaporer et les deux phases se séparent avec d'un côté la phase contenant le polymère et de l'autre une phase contenant le liquide ionique. Le liquide ionique étant minoritaire dans la solution, on peut imaginer que la phase contenant le sel prend la forme de petites gouttes dispersées dans la phase polymère. Un liquide adopte la forme de goutte afin de minimiser sa surface. En effet, une molécule au sein d'un liquide bénéficie d'interactions attractives avec toutes ses voisines. En revanche une molécule en surface perd la moitié de ses interactions et se trouve donc dans un état énergétique défavorable. Le liquide essaye donc de minimiser ce défaut énergétique en adoptant la géométrie la plus favorable qui est la sphère. Dans notre cas, la géométrie favorable est un disque.

Cette explication nous permet donc de comprendre la forme des domaines de liquide ionique. Il nous reste cependant à expliquer le phénomène d'auto-organisation observé sur la Figure V- 5 (a) ou sur la Figure V- 6. Pour cela, il faut revenir au problème de la goutte. Nous avons vu que la surface d'une goutte constituait un défaut énergétique. Pour augmenter la taille de la goutte, il faut augmenter la valeur de ce défaut et donc fournir une certaine énergie. Cette énergie est représentée par la tension de surface de la goutte. Dans un mélange entre deux liquides on appelle la tension de surface : tension interfaciale. Il a ainsi été montré que cette tension de surface est à l'origine d'une surpression à l'intérieur des gouttes et des bulles. Cette surpression est d'autant plus importante que la goutte est petite. Ainsi, dans le cas d'une émulsion huile - eau, les petites gouttes disparaissent au profit des plus grandes à cause de cet excès de pression : la petite goutte se « vide » dans la grande. Nous pourrions formuler une explication semblable pour nos disques, entraînant l'auto-organisation que l'on observe sur la Figure V- 5 (a). Dès que l'on dépose la solution, les disques de liquides ioniques les plus petits sont absorbés par leurs voisins plus gros qui sont à leur tour absorbés par des disques plus volumineux. Ce phénomène pourrait se poursuivre jusqu'à la formation d'une phase contenant tout le liquide ionique et d'une autre phase contenant uniquement le polymère. Cependant, lorsque le solvant est totalement évaporé, la phase polymère se solidifie et stoppe la réorganisation des domaines de liquide ionique. Ainsi, au début de la réorganisation, les disques sont très nombreux et très proches les uns des autres. Ils peuvent alors coalescer pour former des disques plus gros. Au fur et à mesure que les disques se réorganisent, leur nombre diminue et la distance moyenne entre les disques augmente. Un temps plus long serait alors nécessaire pour qu'un gros disque absorbe ses plus proches « petits voisins ». Dès lors, au moment où la solidification du polymère stoppe la réorganisation, chaque gros disque a créé autour de lui un espace dépourvu de liquide ionique et laisse ses plus proches voisins à une distance plus ou moins constante, trop importante pour qu'il ait eu le temps de les absorber.

Sur la Figure V- 5 (b), il est probable que les domaines soient trop peu nombreux et trop éloignés pour qu'une telle réorganisation s'effectue. La forte disparité entre ces deux mélanges est d'autant plus frappante que les deux sels utilisés sont très proches, ne différant que par la longueur des chaînes alkyles greffées sur le cation.

Etant donné la taille des domaines de sel fondu (de l'ordre du micron) comparée à l'épaisseur de la couche active (100 nm), il est probable que les domaines de sel traversent la couche active d'une électrode à l'autre. Dans la suite de ce chapitre nous appellerons par commodité les domaines de sel « disques », même s'ils adoptent plus probablement une géométrie à trois dimensions.

Nous présentons ensuite les images obtenues pour les mélanges constitués du copolymère C14 – C8 et de trois sels utilisés lors de cette thèse.

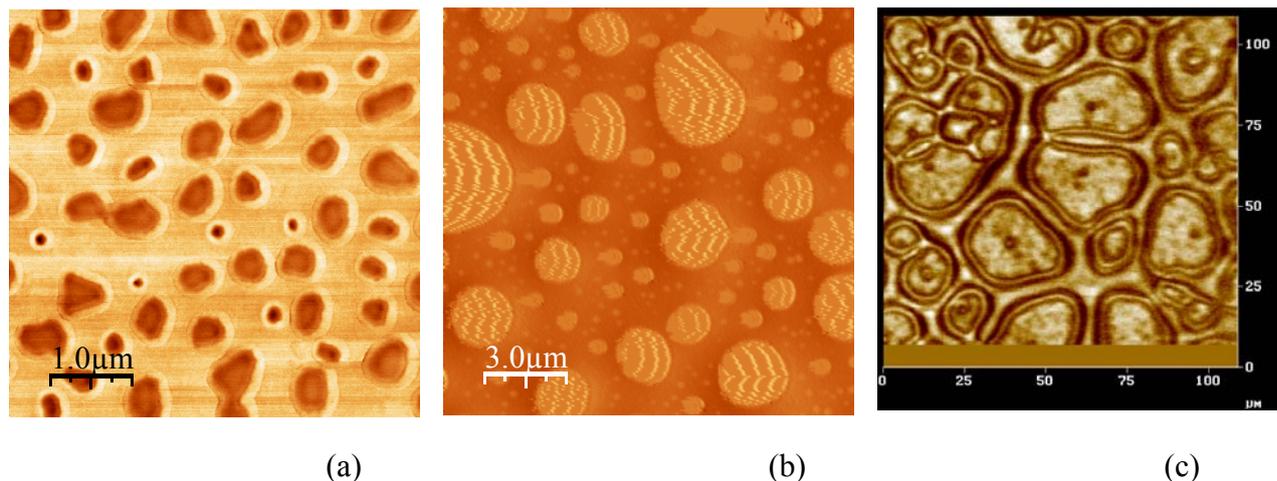


Figure V- 7 Morphologie des mélanges copolymère fluorène C14-C8 (20 g/l) – (a) TOA-TFSI (10 g/l) (b) – THA-TFSI (10 g/l) (c) – THTDP - TMPP (10 g/l)

Ici aussi, on peut noter une forte dépendance de la morphologie des mélanges à la nature du sel utilisé. Le mélange C14-C8 – TOA-TFSI présente des domaines de sels de taille relativement constante autour de 0.5 – 1 µm, sans auto-organisation. En revanche, le mélange C14-C8 – THA-TFSI engendre des domaines de sels répartis autour de trois tailles avec les plus petits domaines d'un diamètre de 0.25 µ qui semblent entourer des disques plus gros (0.7 µm) eux-mêmes répartis autour des plus gros domaines (2 à 3 µm). Le comportement de ces deux sels avec le copolymère C14-C8 est proche de celui observé précédemment avec l'homopolymère fluorène C14. Ils semblent que le THA-TFSI ait tendance à former des domaines répartis autour de plusieurs tailles qui s'auto-organisent. En revanche, le TOA-TFSI forme des domaines de taille plus constante sans auto-organisation.

On peut voir sur la Figure V- 7 (b) des ondulations sur les domaines de TOA-TFSI. Ces ondulations ne sont pas réelles mais sont dues à une instabilité de la mesure. Nous présentons sur la figure suivante, des courbes dites d'approche-retrait réalisées sur ce mélange qui permettent de comprendre l'origine de ces ondulations.

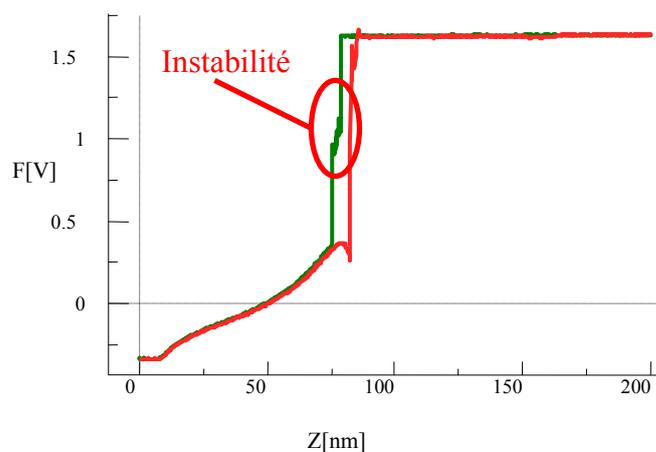


Figure V- 8 Courbes d'approche (—) – retrait (—) réalisées sur le mélange copolymère fluorène C14-C8 (20 g/L) – TOA-TFSI (10 g/L)

Les courbes d'approche-retrait (ou courbes de forces) permettent de mesurer en un point les interactions pointe-surface en fonction de la distance entre la pointe et la surface. Elles permettent par exemple de se positionner à une distance adéquate de la surface afin d'être sensible aux variations de topographie de l'échantillon.

Sur la courbe d'approche, on note une instabilité de la pointe lorsqu'on commence à ressentir les interactions de surface. C'est cette instabilité qui est à l'origine des ondulations visibles sur la Figure V- 7 (b).

On peut également noter une hystérésis entre la courbe d'approche et celle de retrait qui témoigne de l'adhésion de la pointe sur la surface.

En ce qui concerne le sel de phosphonium, nous présentons simplement une image obtenue au microscope optique. En effet, la taille des domaines est si importante que l'utilisation du microscope à force atomique n'est pas nécessaire. La morphologie du mélange obtenu avec le THTDP-TMPP s'avère surprenante puisqu'elle est tout à fait différente de celle obtenue entre le polyfluorène C14 et l'autre sel de phosphonium. Même si le polymère et la concentration utilisés sont différents entre les deux images réalisées avec les sels de phosphonium, cela ne peut pas expliquer l'énorme différence entre les deux morphologies. Comme nous allons le voir par la suite, tous les autres mélanges ont donné des morphologies comparables en terme d'ordre de grandeur des domaines. Pour le mélange copolymère fluorène C14-C8 aucune comparaison n'est possible. Ceci semble indiquer que c'est l'anion TMPP qui n'est pas adapté au mélange polymère / liquide ionique.

Cette dernière image nous permet en tout cas de comprendre pour quelle raison l'utilisation d'une faible concentration en sel était indispensable pour le dispositif polyfluorène C14 – THTDP – TMPP (voir chapitre IV paragraphe 2.3.2.1.1). En effet, même si ici la Figure V- 7 (c) correspond au mélange entre le copolymère C14 – C8 et ce sel, il est fort probable que le mélange polyfluorène C14 – THTDP – TMPP soit proche de celui-ci. La forte séparation de phase entre le polymère et le sel fondu se traduit par la présence de très gros domaines de liquide ionique, qui expliquent que les couches réalisées avec ce sel sont très molles et provoquent la pénétration du métal dans la couche active lors du dépôt de la cathode. La pénétration du métal provoque alors des courts-circuits dans le dispositif qui augmentent artificiellement le courant traversant un dispositif sans que ces porteurs puissent participer à l'émission de lumière. Ceci explique le niveau de courant relativement important que nous avons enregistré dans ce dispositif mais qui ne se traduisait pas par l'émission de lumière. Cette émission ayant lieu beaucoup plus tard. Cette hypothèse nous permet

également d'expliquer le faible rendement quantique (0.024 %) que nous avons obtenu avec ce sel fondu.

V.2.2 Influence des groupements fonctionnels

Nous présentons ici la morphologie de trois mélanges réalisés à base de trois polymères dont la seule différence réside dans la nature des groupements fonctionnels greffés en position 9 de l'unité fluorène. Les deux premiers polymères ne diffèrent que par la longueur des chaînes alkyles. Le premier est doté de chaînes à 9 atomes de carbone tandis que le second polymère supporte des chaînes à 14 atomes de carbone. Enfin, le troisième polymère est le polyfluorène PEO. Le sel fondu et les concentrations utilisés sont identiques.

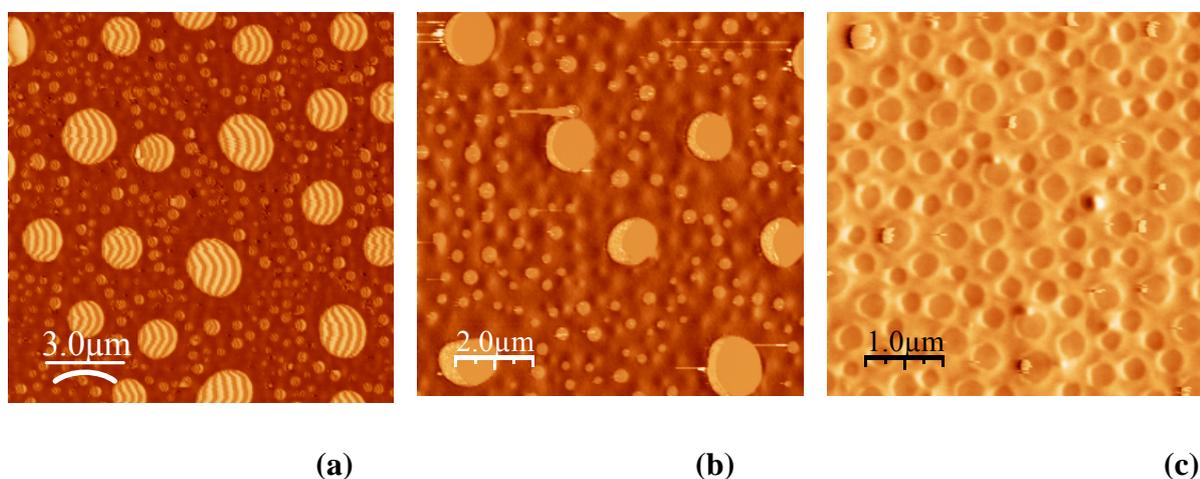


Figure V- 9 Morphologie des mélanges (a) polyfluorène C9 (20 g/L) – THA-TFSI (10 g/L), (b) polyfluorène C14 (20 g/L) – THA-TFSI (10 g/L) et (c) polyfluorène PEO (20 g/L) – THA-TFSI (10 g/L)

On peut s'apercevoir que les deux polyfluorènes dialkylés produisent des mélanges très proches avec deux tailles de disques et une grande auto-organisation des petits domaines autour des gros. Il semble donc que la longueur des chaînes alkyles n'a pas d'influence sur la morphologie des mélanges.

En revanche, le mélange polyfluorène PEO – THA-TFSI est très différent des deux mélanges précédents. On observe de petits disques de taille quasi-constante (0.25 – 0.5 μm) uniformément répartis dans le polymère. Il semble donc que les groupements PEO qui ont souvent été utilisés pour complexer les sels dans les OLEC interagissent avec le THA-TFSI en modifiant la répartition du liquide ionique dans le polymère. L'absence de domaine de grande taille et leur plus grande densité indique une meilleure miscibilité du sel dans le polymère. Ce résultat est parfaitement en accord avec les propriétés du PEO qui comme nous l'avons vu au chapitre II paragraphe 1.4 a souvent été utilisé pour faciliter le déplacement des ions dans les polymères conjugués.

Nous ne présentons ici aucune image obtenue avec le polyfluorène cyano. En effet nous ne sommes jamais parvenus à réaliser une image des mélanges entre ce polymère et un liquide ionique, que ce soit avec le TOA –TFSI ou avec le THA – TFSI. En revanche, nous

avons observé au microscope optique un comportement très particulier des mélanges polyfluorène cyano – THA-TFSI que nous présentons au paragraphe 0.

V.2.3 Influence de la concentration en liquide ionique

Nous présentons ici l'influence de la concentration relative des deux composés sur la morphologie du mélange. En doublant la concentration en sel dans le mélange et en conservant une concentration en polymère identique, on peut s'apercevoir que la densité des domaines de liquide ionique dans la matrice de polymère augmente et entraîne la coalescence de certains disques et leur déformation. Cette déformation pourrait s'expliquer par le fait qu'au moment où les disques coalescent, le solvant s'étant évaporé, le polymère s'est solidifié et ne peut plus se déformer empêchant les disques de reprendre une forme circulaire.

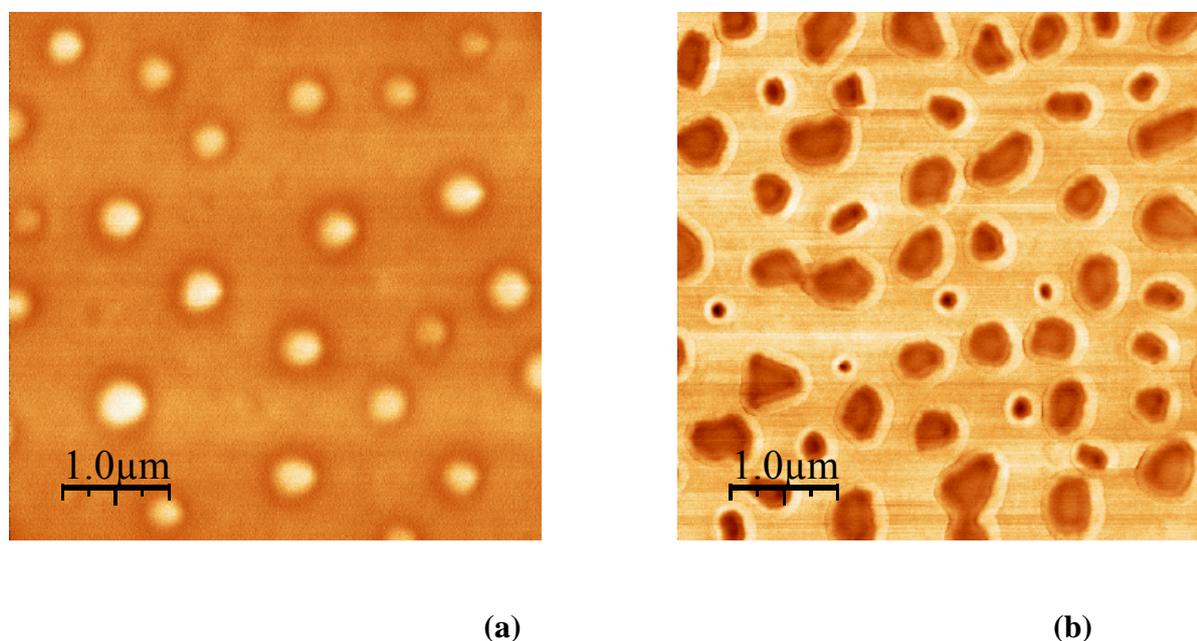


Figure V- 10 Morphologie des mélanges (a) copolymère fluorène C14-C8 (20 g/L) – TOA-TFSI (5 g/L) et (b) C14-C8 (20 g/L) – TOA-TFSI (10 g/L)

V.2.4 Influence de la masse moléculaire du polymère

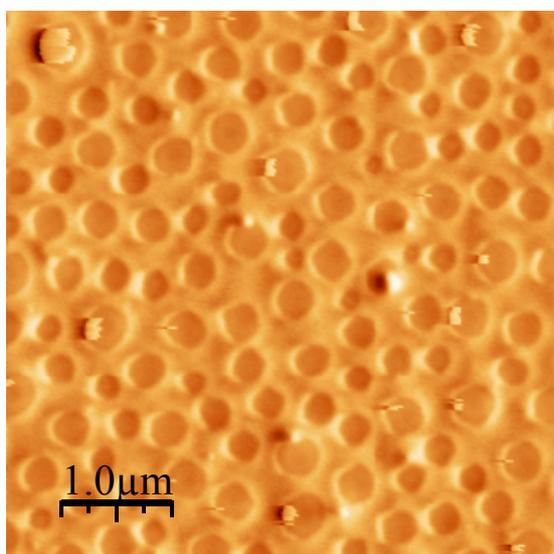
Nous avons également pu nous apercevoir que la masse moléculaire du polymère utilisé influait sur la morphologie du mélange. Lorsque la masse moléculaire augmente c'est à dire lorsque la longueur des chaînes augmente, le mélange tend à se dégrader. En effet, nous

avons observé le mélange polyfluorène C14 – THA-TFSI réalisé avec deux polyfluorènes présentant des masses moléculaires moyennes en nombre très différentes ($M_n = 15\ 000$ et $M_n = 30\ 000$) et nous nous sommes aperçus que le mélange était de meilleure qualité lorsque la masse moléculaire du polymère était plus faible [Habrard 2004]. Une masse moléculaire plus faible indique la présence de chaînes polymères plus courtes facilitant peut-être le mélange entre le polymère et le liquide ionique.

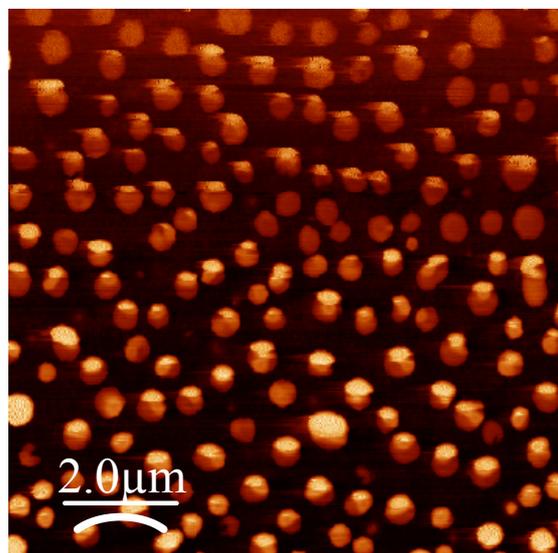
En revanche, des chaînes polymères plus longues présentent une meilleure résistance à la restructuration.

V.2.5 Influence du solvant

Nous présentons ici la morphologie du mélange polyfluorène PEO 20 g/L – THA 10 g/L déposé après avoir été dissout dans quatre solvants différents : le chloroforme, le chlorobenzène, la cyclohexanone et le tétrahydrofurane.



(a)



(b)

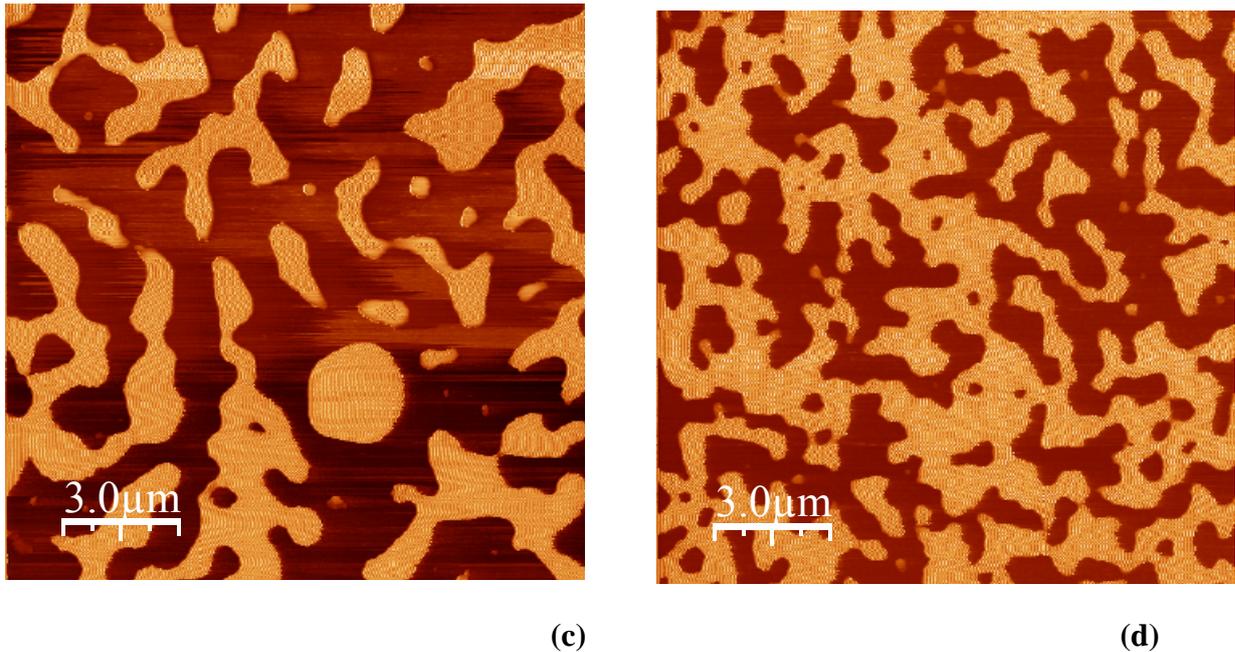


Figure V- 11 Morphologie des mélanges PEO (20 g/L) – THA (10 g/L) dissout dans (a) le chloroforme (b) le chlorobenzène (c) la cyclohexanone et (d) le tétrahydrofurane

Les mélanges fluorène PEO – THA sont identiques dans le chlorobenzène et le chloroforme. Le sel fondu forme des disques d'environ $0.5 \mu\text{m}$ de diamètre uniformément répartis dans la matrice de polymère. En revanche dans la cyclohexanone et le tétrahydrofurane le sel forme un réseau. Cette morphologie du mélange tend à réduire l'interface polymère – sel fondu comparée à l'interface obtenue dans le chloroforme ou le chlorobenzène.

La morphologie de ces mélanges n'a pas pu être corrélée à différentes propriétés des solvants telles que la polarité ou la température d'ébullition. Le choix du solvant semble donc devoir se faire de manière empirique.

V.3 Relation entre la morphologie des mélanges et les performances des dispositifs

V.3.1 L'interface polymère / domaines de sel

Les différentes morphologies des mélanges obtenus suivant la nature des polymères et des sels utilisés nous ont amenés à penser qu'il était possible d'établir un lien entre ces morphologies et les performances des dispositifs.

Afin d'évaluer la séparation de phase entre les polymères et les liquides ioniques, le critère qui nous a semblé le plus pertinent était la taille des domaines de sels. Pour quantifier cela nous avons mesuré la longueur de l'interface entre les deux phases par unité de surface, c'est-à-dire le périmètre total des disques par unité de surface. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre III paragraphe 1.3.2 lorsque nous avons présenté le principe de fonctionnement des OLEC, l'injection des porteurs dans le polymère est provoquée par la réduction des barrières

d'énergie aux électrodes sous l'influence des doubles couches ioniques. Il est donc indispensable pour qu'ait lieu l'injection que le polymère et le liquide ionique soient en contact. Or d'après la morphologie des mélanges, ce contact se situe à l'interface entre les disques de sel et la matrice de polymère. Nous sommes ainsi parvenus à établir que quel que soit le polymère et le sel fondu utilisés, le courant dans un dispositif est directement fonction de cette interface [Habrad 2004].

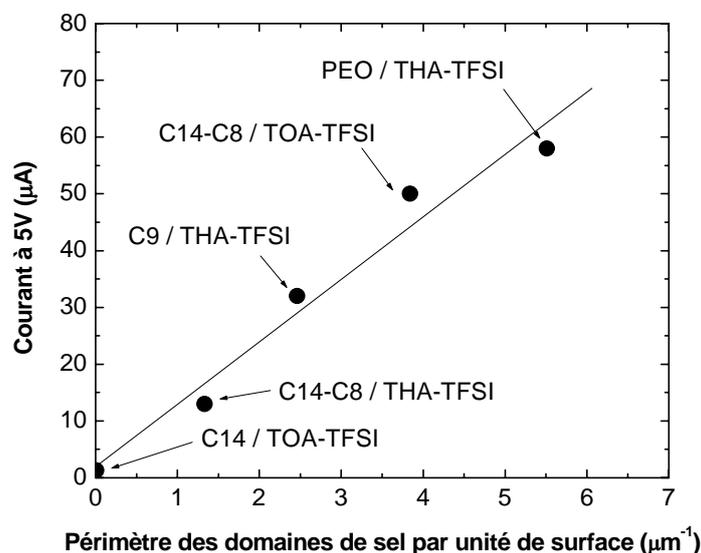


Figure V- 12 Courant à 5 V en fonction du périmètre des domaines de sel par unité de surface

Les niveaux de courant présentés ici ne sont pas forcément identiques à ceux que l'on peut relever sur les graphes du chapitre IV. En effet, les niveaux de courant utilisés pour la réalisation de ce graphe correspondent systématiquement à ceux mesurés sur les dispositifs réalisés avec le même polymère que celui utilisé pour la réalisation des images AFM. Comme nous l'avons vu la masse moléculaire du polymère a une influence sur la morphologie des mélanges ainsi deux lots d'un polymère ayant la même structure peuvent donner lieu à des performances et à des morphologies de mélange différentes. Il était donc indispensable pour réaliser ce graphe d'utiliser le même lot de polymère pour réaliser les caractéristiques électriques et les images AFM.

La relation de proportionnalité (approximative) entre le périmètre des domaines de sel par unité de surface et le courant dans un dispositif nous permet d'expliquer en grande partie les résultats obtenus au chapitre précédent.

En effet, nous avons tout d'abord comparé les performances des différents sels associés au polyfluorène C14. Nous ne revenons pas sur le cas du THTDP – TMPP pour lequel nous avons déjà pu expliquer les résultats obtenus par la très mauvaise qualité du mélange entre le polymère et ce sel (voir Figure V- 7 (c)). En revanche nous avons observé des performances très proches entre le THTDP-TFSI et le THA-TFSI. Or nous avons vu sur la Figure V- 5 et la Figure V- 6 que la morphologie des mélanges était très proches. Le mélange C14 / TOA – TFSI est en revanche moins bon (voir Figure V- 5 (b)), ce qui est cohérent avec les performances plus faibles obtenues avec ce liquide ionique.

Nous avons ensuite comparé les différents polymères entre eux en utilisant toujours le même liquide ionique. Nous avons ainsi montré que les dispositifs réalisés à partir du copolymère C14-C8 présentait une tension de seuil supérieure et un niveau de courant inférieur aux dispositifs réalisés à partir de l'homopolymère fluorène C14. Or si l'on mesure l'interface polymère – sel fondu de ces deux mélanges, on s'aperçoit qu'elle est plus importante dans le cas du mélange C14 – THA-TFSI avec $1.57 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ contre $1.2 \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ pour le mélange C14-C8 – THA-TFSI. La morphologie du mélange C14 – THA-TFSI est donc favorable comparée à celle du mélange C14-C8 – THA-TFSI, elle comporte des domaines plus petits qui augmentent l'interface polymère / sel fondu.

De même nous avons vu que le polyfluorène PEO présentait le plus haut niveau de courant et des tensions de seuil inférieures à celles des autres polymères. Ce résultat est dû au fait que le mélange PEO – THA-TFSI présente l'interface polymère – sel la plus importante entraînant une amélioration de l'injection des porteurs.

Le cas des copolymères fluorène – silole est un peu particulier. Nous présentons ci-dessous les résultats des caractérisations AFM obtenues pour les mélanges copolymères – THA-TFSI.

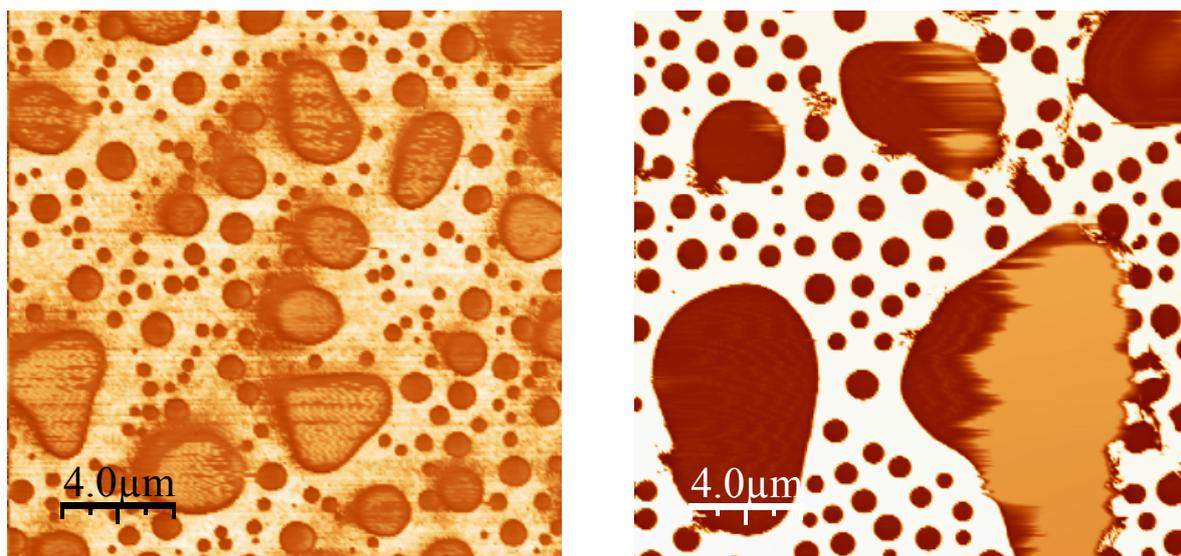


Figure V- 13 Morphologie des mélanges (a) Copolymère fluorène silole méthyl (20 g/L) – THA-TFSI (10 g/L) et (b) Copolymère fluorène silole hexyl (20 g/L) – THA-TFSI (10 g/L)

Ces mélanges contiennent des domaines extrêmement volumineux en particulier dans le cas du siloles hexyl. Comme on l'a vu, les groupements siloles ont permis d'améliorer l'affinité électronique du polyfluorène mais cette amélioration est contre balancée par la piètre qualité des mélanges obtenus avec le liquide ionique, ce qui pourrait expliquer pourquoi le niveaux de courant dans les dispositifs à base de copolymère fluorène – silole sont quasiment identiques à celui à base de l'homopolymère fluorène pour des tensions supérieures à 5 V.

Il nous est en revanche difficile d'expliquer pour quelle raison le dispositif à base du copolymère fluorène – silole méthyl présente une durée de vie largement supérieure à celles des autres dispositifs.

Nous avons vu qu'afin d'améliorer les caractéristiques électriques des dispositifs, c'est-à-dire les niveaux de courant et de luminescence et les tensions de seuil, il est indispensable d'avoir une interface polymère / sel fondu maximale puisque nous avons montré que le courant dans un dispositif était proportionnel à cette interface. La morphologie du mélange la plus favorable est donc celle qui présente un grand nombre de domaines de petite taille, assurant une interface polymère / sel importante. Dans cette optique, l'utilisation des groupements PEO greffés sur le polyfluorène a donné les meilleurs résultats avec des domaines de sel d'une taille relativement constante proche de 0.5 μm répartis uniformément dans la matrice de polymère. Ce résultat est conforme à celui auquel nous nous attendions en raison des propriétés du polyfluorène PEO qui a souvent été utilisé pour complexer les espèces ioniques, facilitant leur déplacement dans les films de polymères [Pei 1996] [Sun 2002].

Nous avons pas exposé ici le cas du polyfluorène cyano qui a pourtant donné des résultats intéressants au niveau des tensions de seuil en courant et en luminescence ainsi que pour la vitesse de formation des couches ioniques aux interfaces couche active | électrode. Le polymère cyano présente en effet un comportement original qui fera l'objet du paragraphe 0.

V.3.2 Vieillessement des dispositifs

La relation approximative de proportionnalité existant entre l'interface polymère – sel fondu et le niveau de courant dans un dispositif nous permet d'apporter une explication quant au vieillissement prématuré dont souffrent ces dispositifs. En effet, l'altération des performances des dispositifs a d'abord été attribuée à la dégradation électrochimique des sels fondus. Des mesures de voltammétrie cyclique ont montré que le THA-TFSI et le TOA-TFSI possédaient une plage de stabilité électrochimique dépassant 6 V. Cependant il nous est impossible de savoir comment cette plage est ajustée par rapport au potentiel interne de la couche active. Il est donc possible que des tensions de quelques volts induisent une dégradation du sel responsable de la faible durée de vie des dispositifs.

La figure suivante nous permet pourtant de démontrer le contraire.

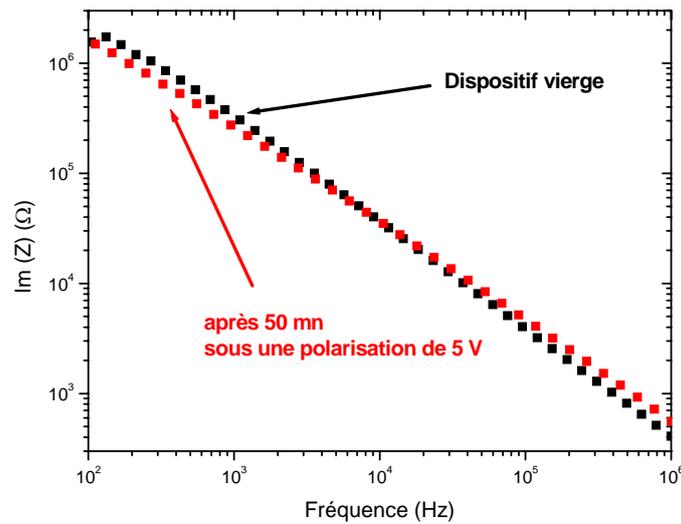


Figure V- 14 Evolution de la partie imaginaire de l'impédance complexe d'un dispositif polyfluorène C14 – phosphonium amide en fonction de la fréquence du signal d'alimentation avant et après un vieillissement d'une heure à 5 V.

Cette figure présente les variations en fonction de la fréquence du signal d'alimentation de la partie imaginaire de l'impédance complexe d'un dispositif polyfluorène C14 – phosphonium amide. La première courbe a été obtenue sur un dispositif vierge tandis que la seconde correspond à celle du même dispositif après un vieillissement d'une heure sous une polarisation de 5 V. Ce vieillissement induit une forte diminution des performances du dispositif. En revanche comme on peut le voir sur la Figure V-14, la partie imaginaire de l'impédance n'est pas modifiée par ce traitement. Cette valeur étant proportionnelle à la capacité des doubles couches créées aux interfaces [Ouisse 2003], on peut en déduire que la dégradation du sel n'est pas responsable de la faible durée de vie des dispositifs. Ce résultat peut être observé quel que soit le sel utilisé.

L'autre hypothèse émise pour expliquer l'altération des performances des OLEC est la dégradation du polymère. Sur la figure suivante nous présentons les caractéristiques I (V) d'un dispositif polyfluorène PEO – THA-TFSI vierge et après des durées de polarisation croissantes à 5,5 V.

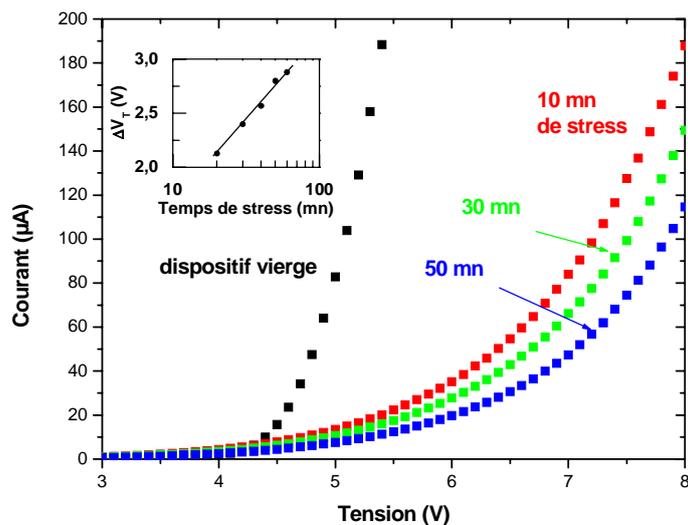


Figure V- 15 Caractéristiques $I (V)$ d'une OLEC polyfluorène PEO – THA-TFSI en fonction du temps de stress à 5.5 V

On peut s'apercevoir qu'en polarisant le dispositif à cette tension, on ne détruit pas totalement les propriétés de conduction du polymère puisque le dispositif présente toujours la caractéristique d'une diode. En revanche, la tension de seuil est repoussée vers de plus hautes tensions après chaque polarisation. Il est en fait possible d'atteindre les mêmes performances qu'avec le dispositif vierge mais à de plus fortes tensions. Nous avons d'ailleurs inséré dans le graphe de la Figure V- 15, l'évolution du décalage de la tension de seuil en fonction du temps de stress. Celui-ci semble augmenter de manière logarithmique avec le temps de stress.

Notre hypothèse permettant d'expliquer ce comportement est que l'injection ayant lieu à l'interface entre le polymère et les domaines de sel, seule la région interfaciale est altérée par le passage de courant. En effet, en injectant les porteurs dans une zone de polymère aussi limitée que l'interface entre le polymère et les domaines de sel, on crée une forte densité de courant qui provoque probablement un vieillissement rapide du polymère dans cette zone. En revanche, si l'on s'éloigne de l'interface polymère / domaines de sel, le polymère n'est pas endommagé puisqu'il n'a pas subi le passage du courant. Ainsi, en appliquant une plus forte tension on augmente la charge contenue dans les doubles couches, qui a pour effet d'augmenter le volume de polymère sujet à l'influence du sel fondu. Il est alors possible d'injecter les porteurs de charges dans une région du polymère non dégradée par le vieillissement.

L'émission lumineuse peut d'ailleurs également être à nouveau provoquée par l'application de plus fortes tensions.

L'altération du polymère induite par une forte densité de courant traversant un volume de polymère très limité est cohérente avec une étude réalisée précédemment au laboratoire qui montrait que l'oxydation du polymère est proportionnelle au nombre de charges ayant traversé le dispositif [Ouisse 2003]².

Cette explication peut cependant sembler contradictoire avec les faibles durées de vie obtenue avec le polyfluorène PEO. En effet, celui présentant le meilleur mélange polymère / liquide ionique, cela devrait se traduire par une durée de vie améliorée comparée aux autres polymères. Selon nous l'origine de la durée de vie limitée du polyfluorène PEO est liée à son

caractère hydrophile alors que tous les autres produits utilisés lors de cette thèse sont hydrophobes. Comme on peut le voir sur l'image suivante, le PEO a tendance à absorber l'humidité ambiante formant des gouttes sur la surface de la couche de polymère. La présence de cette eau est sans doute responsable de l'oxydation du polyfluorène PEO et de la baisse rapide de ses propriétés optiques et électriques.

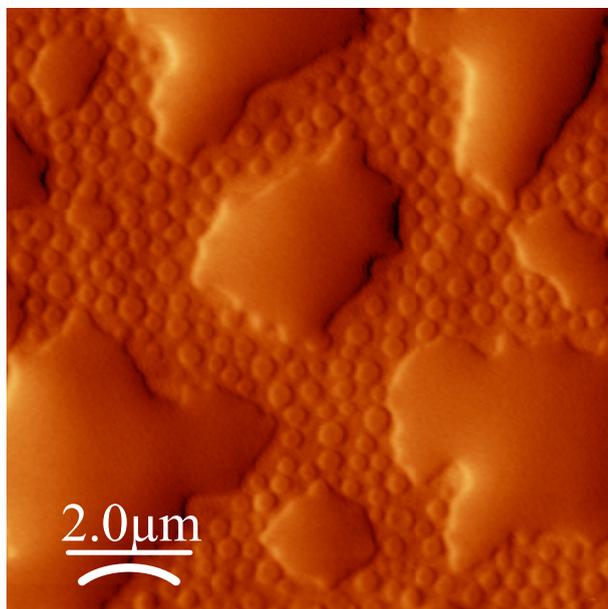


Figure V- 16 Morphologie du mélange PEO (20 g/L) – THA (10 g/L) sur lequel on observe des gouttes d'eau

Ces amas sont à n'en pas douter des gouttes d'eau puisque nous nous sommes rendus compte qu'il était possible de modifier leur forme (contraction ou étalement) en jouant sur la tension appliquée sur la pointe (phénomène d'électromouillage).

V.3.3 Influence de la concentration en sel fondu pour un même couple polymère / sel

D'après ces résultats, **un moyen d'améliorer la durée de vie des dispositifs résiderait dans l'amélioration du mélange, c'est-à-dire l'obtention d'un grand nombre de domaines d'une dimension la plus faible possible.** Ainsi, l'interface polymère – sel serait maximisée, réduisant ainsi la densité de courant injecté dans cette zone du polymère et ralentissant donc la dégradation du polymère. Dans cette optique l'utilisation des groupements PEO semble particulièrement efficace puisque comme on a pu le voir le mélange polyfluorène PEO – THA-TFSI est celui qui présente la morphologie la plus proche de la morphologie idéale que nous venons de décrire, même si comme on l'a vu au chapitre précédent les OLEC à base de PEO souffrent d'une durée de vie limitée liée à la présence d'eau sur les couches de polyfluorène PEO.

Nous nous sommes donc intéressés plus particulièrement à ce mélange [Habard 2006]. Ayant déjà mis en évidence l'influence de la concentration en sel fondu sur la morphologie du mélange, nous avons balayé une large gamme de concentration en sel en conservant la même concentration en polymère. Pour chaque concentration en sel utilisée nous avons réalisé une image AFM du mélange puis nous avons mesuré l'interface polymère – liquide ionique par unité de surface pour chaque image. Nous présentons donc ci-dessous la morphologie de plusieurs mélanges.

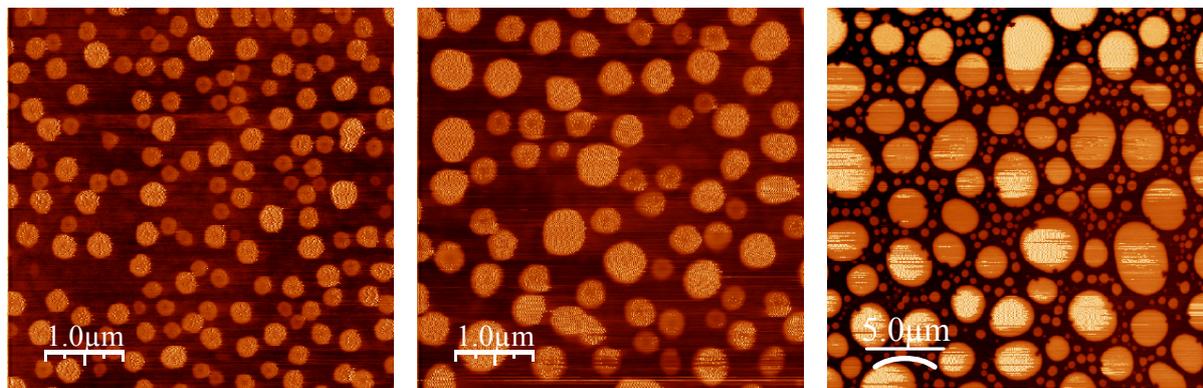


Figure V- 17 Morphologie des mélanges polyfluorène PEO – THA-TFSI avec les concentrations respectives 20 – 5 g/L, 20 – 12,5 g/L et 20 – 30 g/L

Comme présenté précédemment, le mélange PEO – THA-TFSI forme une multitude de disques de sel d'une taille relativement constante mis à part pour la plus forte concentration en sel où la taille des domaines suit une distribution bimodale où les petits domaines s'auto-organisent autour des plus gros comme cela a déjà été observé pour d'autres mélanges.

La vaste gamme de concentrations en sel utilisées nous a permis d'observer certaines tendances au niveau de la formation des domaines de sel.

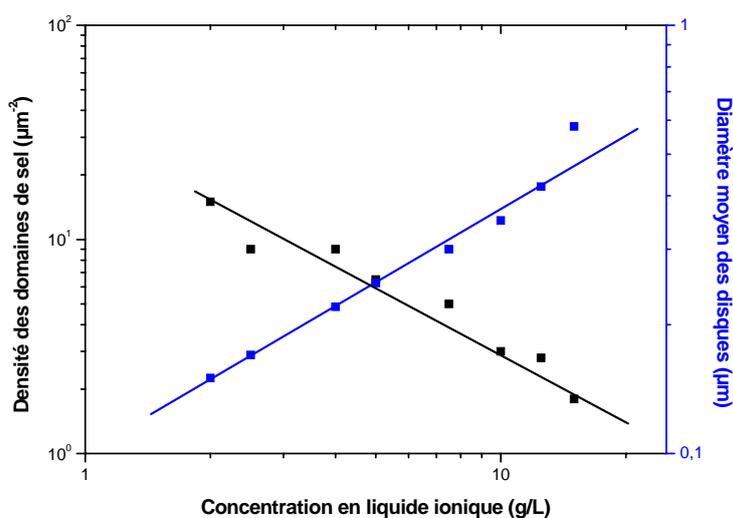


Figure V- 18 Diamètre moyen et densité des domaines de sel en fonction de la concentration en sel fondu

La densité de domaines est inversement proportionnelle à la concentration tandis que leur diamètre augmente en loi de puissance avec la concentration. Ces lois restant valables tant que la concentration reste inférieure à 15 g/l, après quoi la distribution des tailles de domaine devient bimodale et modifie le comportement du mélange.

La compétition entre ces deux tendances implique l'existence d'une concentration optimale correspondant à une interface polymère – sel par unité de surface maximale comme illustré sur la figure suivante.

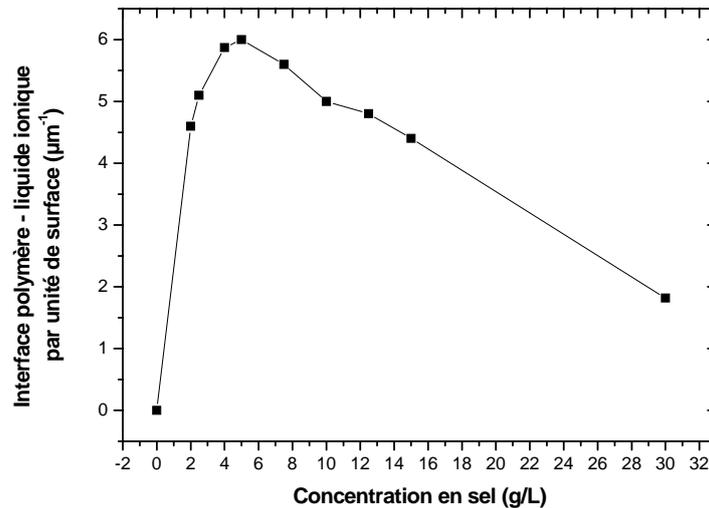


Figure V- 19 Interface PEO – THA-TFSI par unité de surface en fonction de la concentration en sel fondu

Afin de confirmer la relation entre morphologie des mélanges et performances électriques des dispositifs, nous avons fabriqué trois OLEC avec trois concentrations en sel fondu différentes. La concentration en polyfluorène PEO restant constante à 20 g/l, les concentrations en liquide ionique utilisées sont 2,5, 5 et 10 g/l. 5 g/l correspondant à la concentration optimale du point de vue de l'interface polymère – sel (maximum de la *Figure V- 19*), les deux autres concentrations étant disposées de chaque côté de ce maximum. Nous présentons sur la figure suivante les caractéristiques I (V) et L (V) de ces trois dispositifs.

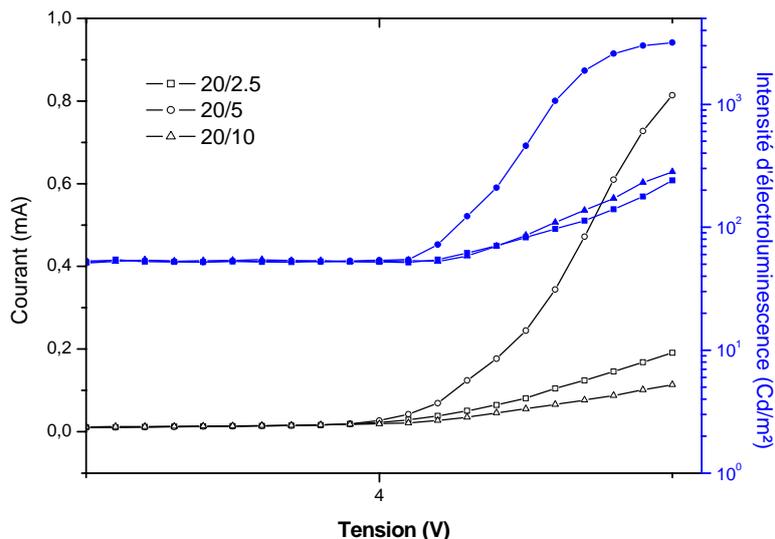


Figure V- 20 Caractéristiques $I (V)$ et $L (V)$ des trois dispositifs polyfluorène PEO – THA-TFSI

D'après la figure ci-dessus, on peut s'apercevoir que le dispositif contenant 5 g/l de liquide ionique présente bien le niveau de courant le plus élevé des trois dispositifs. De plus, les deux autres OLEC présentent des niveaux de courant quasiment identiques comme pouvait le laisser prévoir les interfaces de longueur très proches mesurées sur ces deux dispositifs. Ce niveau de courant maximum obtenu avec le dispositif à 5 g/l de sel s'accompagne d'un niveau de luminescence largement supérieur aux deux autres dispositifs.

Cette étude nous a donc permis de confirmer l'influence de la morphologie du mélange sur les performances des OLEC (en particulier les niveaux de courant et de luminescence) et plus précisément la nécessité de maximiser l'interface polymère – sel en trouvant la concentration en liquide ionique adéquate. Comme nous l'avons sur la Figure V-18, ce mélange correspond au meilleur compromis entre la densité des domaines de sel et leur diamètre. Si la concentration en sel fondu est inférieure à cet optimum, la densité des domaines va augmenter et s'accompagner d'une diminution du diamètre moyen. Si la concentration en liquide ionique est supérieure à l'optimum, le diamètre des domaines va augmenter mais leur densité diminuer. Pour ces deux cas, on obtient une diminution de l'interface polymère / sel. Pour chaque couple polymère / liquide ionique, il faut ainsi rechercher l'optimum de la concentration en sel fondu pour se placer dans les conditions d'obtention des meilleures performances pour un couple donné. L'AFM est donc un outil indispensable pour l'amélioration des mélanges et des performances des OLEC.

V.4 Comportement du mélange polyfluorène cyano – THA-TFSI

Comme nous l'avons écrit au paragraphe 0, nous ne sommes pas parvenus à imager en microscopie à force atomique un mélange polyfluorène cyano – sel fondu. Comme on peut le voir sur la figure suivante qui illustre le mélange polyfluorène cyano – THA-TFSI, obtenu avec le microscope optique de réglage de l'AFM, ceci s'explique par la très mauvaise qualité du mélange entre le polymère et le liquide ionique.

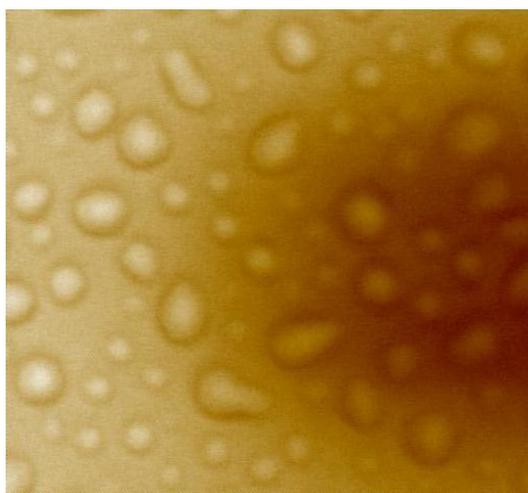


Figure V- 21 Mélange polyfluorène cyano (20 g/L) – THA-TFSI (10 g/L) vu au microscope optique de réglage de l'AFM

L'image fait ici 100 μm x 100 μm , on observe donc des domaines de liquide ionique dont le diamètre varie entre 5 et 20 μm . Ceci explique pourquoi nous ne sommes pas parvenus à imager ce mélange.

Cependant, il y a une contradiction évidente entre la morphologie de ce mélange et les bonnes performances obtenues avec ce polymère présentées au chapitre IV. Nous nous sommes donc intéressés de plus près à ce copolymère et nous avons entrepris d'étudier les mélanges polyfluorène cyano – THA-TFSI à l'aide d'un microscope optique présent au laboratoire. L'observation du premier échantillon a donné un résultat surprenant puisque nous n'avons rien pu observer sur cet échantillon. Aucune trace de domaines de sel ionique. L'observation des autres échantillons aboutit au même résultat. Ne parvenant pas à expliquer ces observations, nous avons placé les échantillons dans le sas de la boîte à gants qui est maintenu en permanence sous vide par une pompe primaire. Nous précisons ici que c'est une manipulation que nous réalisons systématiquement avant de caractériser des échantillons en microscopie à force atomique. Une fois les échantillons fabriqués, nous les plaçons dans le sas de la boîte à gants pour une nuit ou un week-end afin d'éliminer toute trace de solvant mais également pour les protéger de l'humidité et de l'oxygène.

Nous avons donc décidé de fabriquer de nouveaux échantillons polyfluorène cyano – THA-TFSI, pensant que les premiers échantillons étaient faussés par une erreur de fabrication. Ces nouveaux échantillons ont été placés dans le sas de la boîte à gants avant observation.

Contrairement à ce que nous avons obtenu avec les échantillons précédents, nous avons observé avec ceux-ci la présence de domaines de sel dans le mélange.

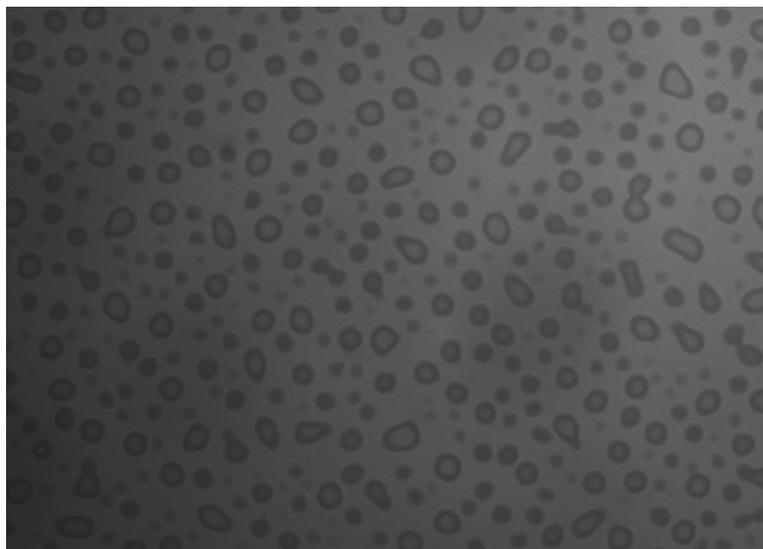


Figure V- 22 Image en microscopie optique ($\times 200$) du mélange polyfluorène cyano (20 g/L) – THA-TFSI (10 g/L)

A l'aide d'un échantillon gradué calibré, nous avons pu évaluer le diamètre de ces domaines entre 5 et 20 μm environ, correspondant exactement à la taille des domaines observés avec le microscope de réglage de l'AFM. En observant à nouveau les premiers échantillons nous avons pu nous apercevoir qu'ils présentaient une morphologie identique. Il semble donc que lorsqu'on dépose le mélange polyfluorène cyano – THA-TFSI, le mélange soit de très bonne qualité, expliquant le fait que l'on n'observe aucune séparation de phase au microscope optique sur les échantillons qui viennent d'être réalisés. En revanche lorsqu'on place ces échantillons sous vide, les domaines grossissent jusqu'à atteindre une taille de plusieurs microns qui les rend observables au microscope optique.

Nous avons ensuite soumis ces échantillons à un recuit à une température de 150°C pour des durées croissantes. Nous avons alors observé une réduction de la taille et du nombre de ces domaines en augmentant le temps de recuit. Après deux heures de recuit on aboutit à une quasi-disparition des domaines de sel.

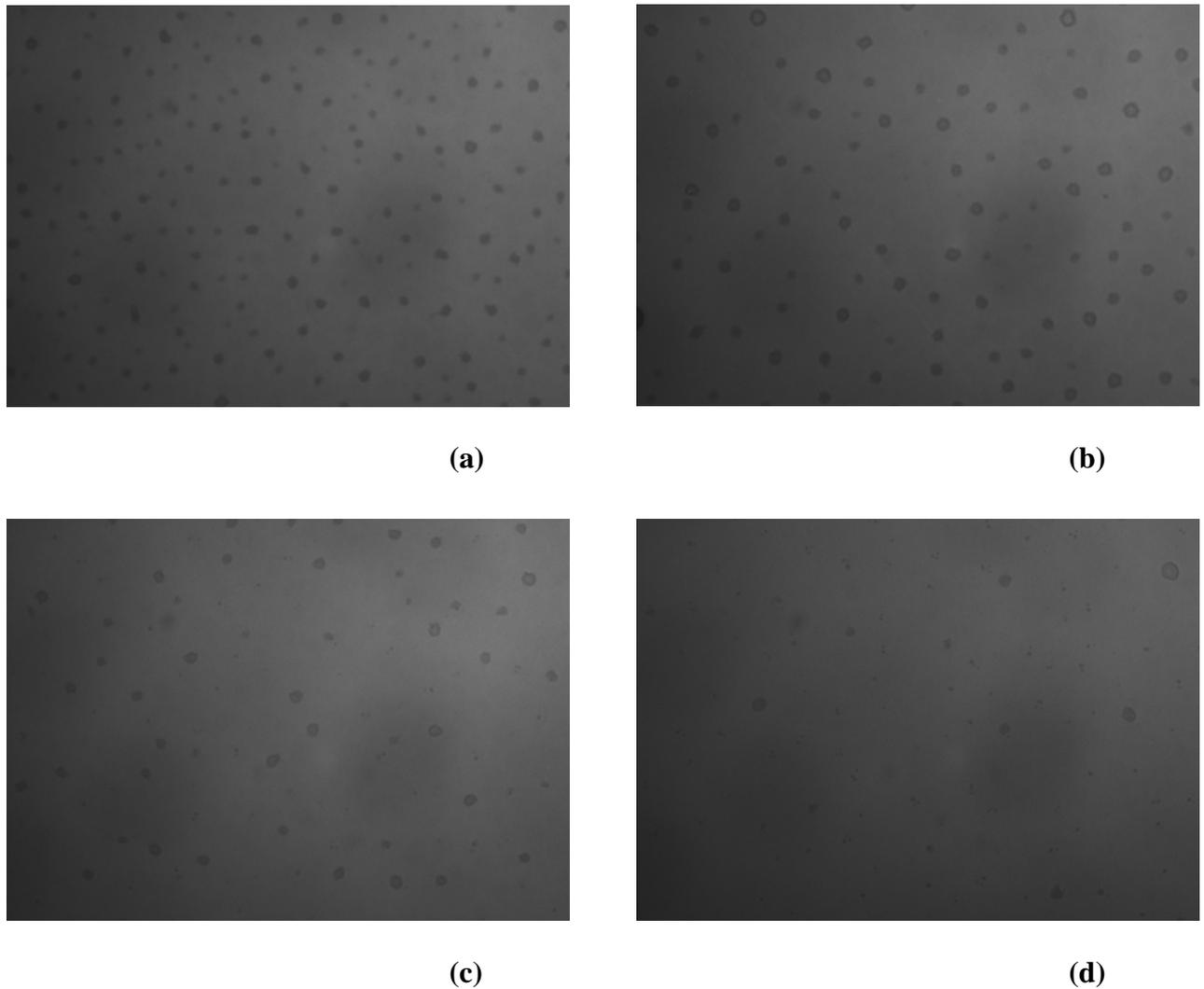


Figure V- 23 Image en microscopie optique ($\times 200$) du mélange polyfluorène cyano (20 g/L) – THA-TFSI (10 g/L) après (a) 5 minutes (b) 45 minutes (c) 1 heure et (d) 2 heures de recuit à 150 °C

Il semble donc que les domaines de sel soit sensibles à la pression du milieu dans lequel ils sont placés puisqu'ils grossissent – probablement en s'agglomérant – lorsqu'ils sont placés sous vide mais également à la température du milieu puisqu'on peut les faire disparaître avec un recuit à une température élevée.

Afin d'étudier la réversibilité de ce phénomène nous avons alors tenté de placer à nouveau les échantillons dans le sas de la boîte à gants sous vide pendant 48 heures. En observant l'échantillon au microscope optique nous avons pu nous apercevoir que les domaines de sel étaient réapparus.

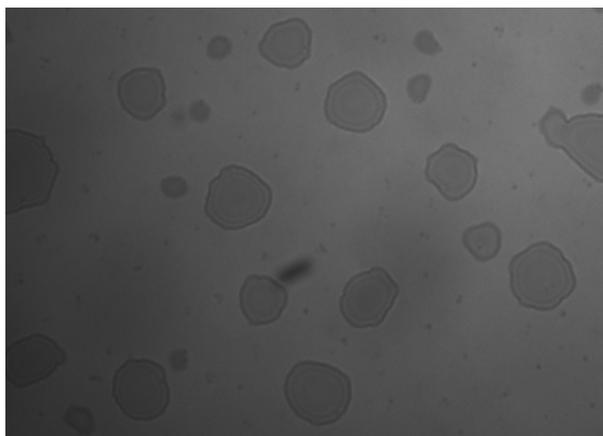
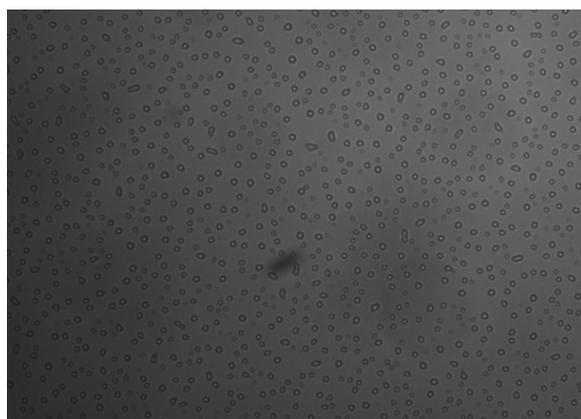


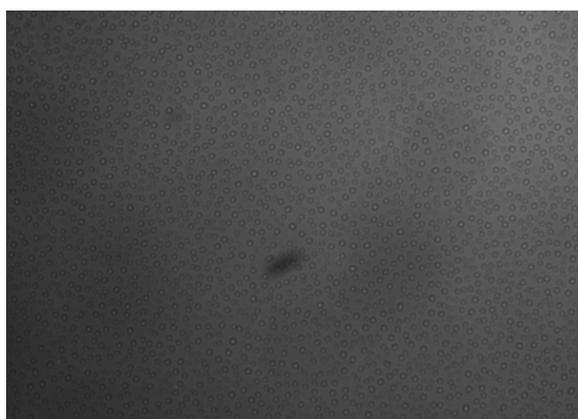
Figure V- 24 Image en microscopie optique (x 200) du mélange polyfluorène cyano (20 g/L) – THA-TFSI (10 g/L) laissé un week-end sous vide après un recuit de deux heures à 150°C

Les domaines sont donc de nouveau visibles, ils sont d'une taille très importante avec un diamètre proche de 80 μm pour les plus gros. L'augmentation de la taille des domaines (par rapport à leur taille après le premier passage dans le sas de la boîte à gants) n'est pas liée au fait que les échantillons ont passé 48 heures sous vide puisqu'un échantillon ayant subit le même traitement thermique puis mis une nuit sous vide présente également des domaines de très grande taille. En revanche, le fait que le premier traitement thermique n'est pas fait disparaître totalement les domaines pourrait expliquer que lorsque ces domaines s'agrègent ils forment des domaines aussi gros.

Nous avons à nouveau soumis l'échantillon à un traitement thermique mais à une température de 200 °C cette fois. Nous avons alors observé dans un premier temps une forte diminution de la taille des domaines de sel couplée à une forte augmentation de leur nombre. Puis progressivement en augmentant le temps de recuit nous avons observé leur totale disparition.



(a)



(b)

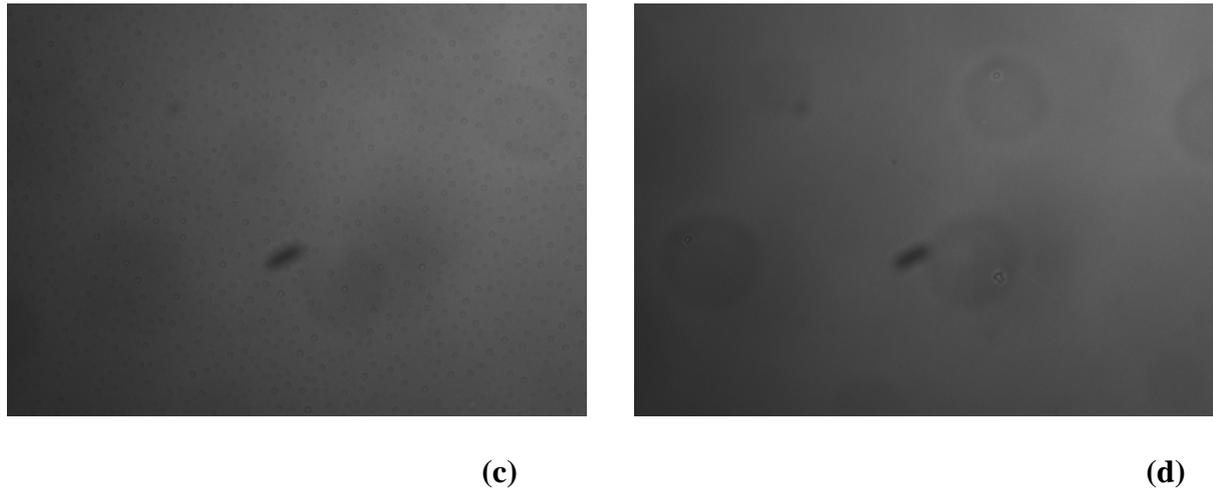


Figure V- 25 Image en microscopie optique ($\times 200$) du mélange polyfluorène cyano (20 g/L) – THA-TFSI (10 g/L) après (a) 30 minutes (b) 60 minutes (c) 90 minutes et (d) 2 heures de recuit à 200 °C

Ce phénomène est donc tout à fait réversible et peut être reproduit un grand nombre de fois. Il est en revanche important de noter que nous ne l'avons observé qu'avec le polyfluorène cyano. Nous avons essayé de faire subir le même traitement au polyfluorène C14 et au copolymère fluorène C14-C8 sans observer la moindre modification de la morphologie des mélanges.

Pour résumer, nous avons observé qu'immédiatement après le dépôt, le mélange polyfluorène cyano – THA-TFSI était de très bonne qualité puisque nous n'observons aucune séparation de phase au microscope optique. Etant donné que l'on peut observer des domaines d'un diamètre de l'ordre du micron, le microscope optique permet en revanche d'observer – bien qu'approximativement – la séparation de phase entre le polyfluorène C14 et le THA-TFSI ou entre le copolymère fluorène C14-C8 et le THA-TFSI. Ceci indique que le mélange polyfluorène cyano – THA-TFSI est de meilleure qualité que ces deux mélanges.

D'autre part, lorsque l'échantillon est placé sous vide pendant quelques heures, les domaines de sel apparaissent comme si nous provoquions une agrégation des minuscules domaines invisibles au microscope optique. Il est ensuite possible de faire disparaître quasiment complètement ces domaines en les soumettant à un traitement thermique à une température de l'ordre de 150°C.

Enfin, ce phénomène est totalement réversible puisqu'on peut de nouveau faire apparaître les domaines en plaçant à nouveau l'échantillon sous vide puis les faire disparaître en effectuant un traitement thermique sur l'échantillon.

Il subsiste pourtant une contradiction quant à la relation entre la qualité du mélange et les performances des dispositifs à base de polyfluorène cyano. En effet, avant de caractériser nos échantillons dans la boîte à gants, nous les laissons toujours plusieurs heures sous vide dans le sas de la boîte à gants. D'après le phénomène que nous venons de présenter, cela signifie que les domaines de sel devraient être d'une taille importante, ce qui ne serait pas cohérent avec les bonnes performances des dispositifs. Nous présentons pourtant ci-dessous une image qui pourrait expliquer ce comportement.

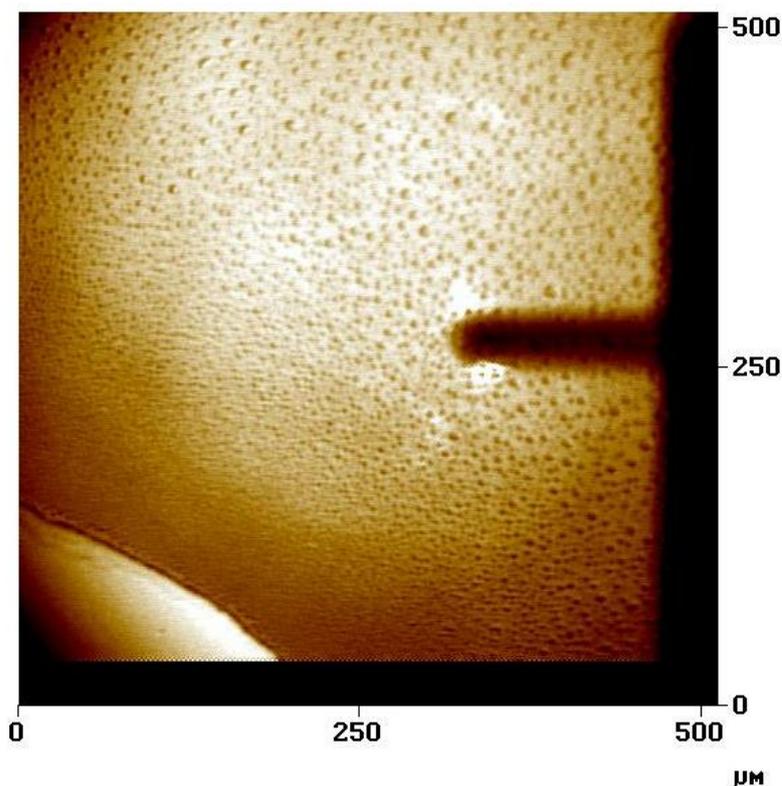


Figure V- 26 Image réalisée avec le microscope optique de réglage de l'AFM d'un échantillon composé d'une couche active polyfluorène cyano (20 g/L) – THA-TFSI (10 g/L) sur lequel nous avons déposé des plots d'aluminium

Cette image réalisée avec le microscope optique de réglage de l'AFM présente la morphologie d'une couche polyfluorène cyano (20 g/L) – THA-TFSI (10 g/L) sur lequel nous avons déposé des plots d'aluminium par évaporation sous vide. On peut distinguer une partie d'un plot en bas à gauche de l'image. Avant d'être imager l'échantillon a été placé plusieurs heures sous vide dans le sas de la boîte à gants.

On peut voir sur cette image que les disques de sel deviennent de plus en plus petits et de plus en plus nombreux lorsqu'on se rapproche du plot. Pour déposer le métal, il est nécessaire de le porter à haute température. On peut donc imaginer que la chaleur du métal déposé peut modifier localement la morphologie du mélange polyfluorène cyano – sel fondu.

La morphologie du mélange qui influence les performances des dispositifs est celle qui se situe sous le plot. Malheureusement il est impossible de l'observer à cet endroit. Les performances des dispositifs réalisés avec le mélange polyfluorène cyano – THA-TFSI nous laisse penser que le mélange est probablement de très bonne qualité sous un plot d'aluminium.

V.5 Conclusion

La Microscopie à force atomique (et occasionnellement la microscopie optique) s'est révélée être un outil très efficace pour étudier la morphologie des mélanges polymères – sels fondus. Le mode EFM et plus encore le mode KFM sont parfaitement adaptés à l'imagerie de ces mélanges de part la nature très différente des deux espèces qui les constituent. L'étude de la morphologie des mélanges nous a ainsi permis de mettre en évidence l'influence d'une grande variété de facteurs (nature des groupements fonctionnels greffés sur le polymère, nature du sel, concentrations respectives des deux constituants du mélange, solvant utilisé ...) sur la séparation de phase entre les polymères et les liquides ioniques.

Le résultat le plus intéressant en vue de l'amélioration des performances des OLEC est la relation que nous sommes parvenus à établir entre la longueur de l'interface polymère – liquide ionique et le courant traversant un dispositif. Plus cette interface est importante, plus le nombre de porteurs injectés est grand. On peut ainsi obtenir des niveaux de luminescence plus élevés. Dans cette optique, il s'est avéré que l'utilisation de groupements PEO greffés sur le polyfluorène permettait d'obtenir le mélange polymère – sel de meilleure qualité. Le mélange idéal qui permet de maximiser l'interface polymère / sel correspond à des domaines de petites tailles et très nombreux.

La relation entre l'interface polymère – sel fondu et le niveau de courant dans un dispositif indique que l'injection des porteurs s'effectue au niveau de cette frontière. Nous avons ainsi pu émettre l'hypothèse que la concentration de la densité de courant sur une zone de polymère aussi limitée pouvait être à l'origine du vieillissement rapide des dispositifs. Cette hypothèse est en partie étayée par le fait que le liquide ionique ne semble pas altéré par des temps de polarisation importants (voir Figure V-14) et également par le fait que le polymère n'est pas totalement dégradé par un vieillissement puisqu'il suffit d'appliquer de plus fortes tensions pour atteindre de nouveau des performances proches d'un dispositif vierge (voir Figure V- 15). Seule une zone de polymère située à l'interface des domaines de sel serait altérée par le passage d'une forte densité de courant. Le polymère plus éloigné des domaines de sel n'étant pas soumis au passage du courant, il ne subit pas de dégradation. En appliquant de plus fortes tensions, on augmente la capacité des doubles couches à l'interface polymère / sel, ce qui nous permet d'injecter des porteurs dans un volume de polymère plus important n'ayant pas été dégradé par le passage de courant. Ceci explique que l'on puisse atteindre de performances honorables avec un dispositif vieillit en augmentant les tensions de polarisation.

La qualité des mélanges obtenus avec le polyfluorène PEO nous a ensuite incité à nous intéresser plus en détail à ce polymère. Nous avons ainsi étudié l'évolution de la morphologie du mélange polyfluorène PEO – THA-TFSI en fonction de la concentration en liquide ionique. L'utilisation d'une large gamme de concentration pour laquelle nous avons calculé systématiquement la longueur de l'interface polymère – sel nous a permis d'observer une longueur d'interface optimale pour une concentration en sel de 5 g/L. Il s'est avéré que conformément à notre hypothèse sur l'injection des porteurs à l'interface polymère – sel, le dispositif réalisé avec une concentration en sel de 5 g/L présentait assez largement les meilleures performances électriques que ce soit au niveau du courant injecté ou de la lumière émise.

Enfin, nous avons présenté le comportement assez surprenant du mélange polyfluorène cyano – THA-TFSI. Immédiatement après le dépôt le mélange est probablement de très bonne qualité puisque nous n'avons observé aucune trace de séparation de phase au microscope optique, alors que pour le polyfluorène C14 ou le copolymère C14-C8 les domaines de sel sont visibles. En revanche, lorsque l'échantillon est placé sous vide pendant plusieurs heures, les domaines de sel apparaissent et atteignent une taille comprise entre 5 et 20 μm de diamètre. Il est ensuite possible de faire quasiment disparaître ces domaines en soumettant l'échantillon à un traitement thermique à 150 °C pendant plusieurs heures. Ce phénomène est d'ailleurs réversible puisqu'il est possible de faire à nouveau apparaître les domaines en plaçant l'échantillon sous vide pour plusieurs heures puis de les faire disparaître par un nouveau traitement thermique. Le mélange polyfluorène cyano – THA-TFSI est donc sensible aux conditions de pression et de température du milieu. Seul ce polymère présente un tel comportement qu'il nous est difficile d'expliquer. Il semble de plus que le dépôt de métal ait également une influence sur la morphologie du mélange polyfluorène cyano – THA-TFSI (voir Figure V- 26) et pourrait être à l'origine des très bonnes performances électriques que présente ce polymère. En effet comme nous l'avons vu au chapitre IV paragraphe 5, les dispositifs à base de polyfluorène cyano présente une tension de seuil d'injection des porteurs à 3 V, un niveau de courant élevé et comme nous l'avons vu sur les courbes de vieillissement, un temps de réponse très rapide cohérent avec un mélange polymère / sel de très bonne qualité.

Bibliographie

- [Binnig 1986] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
- [de Gennes] P-G de Gennes, F. Brochard-Wyart et D. Quéré, « Gouttes, bulles et ondes », Belin.
- [Dianoux 2004] Thèse de Raphaëlle Dianoux de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I intitulée : « Injection et détection de charges dans des nanostructures semiconductrices par Microscopie à Force Atomique » soutenue le 21 Décembre 2004.
- [Habard 2004] F. Habard, T. Ouisse, O. Stéphan, M. Armand, M. Stark, S. Huant, E. Dubard and J. Chevrier, *J. Appl. Phys.*, **96**, 7219 (2004).
- [Habard 2006] F. Habard, T. Ouisse and O. Stéphan, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 15049 (2006).
- [Jacobs 1998] H.O. Jacobs, P. Leuchtmann, O.J. Homan and A. Stemmer, *J. Appl. Phys.*, **84**, 1168 (1998).
- [Jacobs 1999] H.O. Jacobs, H.K. Knapp and A. Stemmer, *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, 1756 (1999).
- [Nonnen 1991] M. Nonnenmacher, M.P. O'Boyle and H.K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2921 (1991).
- [Nony 2000] Thèse de Laurent Nony de l'Université Bordeaux I intitulée : « Analyse de la microscopie à force dynamique : application à l'étude de l'A.D.N. » soutenue le 4 décembre 2000.
- [Ouisse 2003] T. Ouisse, M. Armand, Y. Kervella and O. Stéphan, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3131 (2003).
- [Ouisse 2003]² T. Ouisse, O. Stéphan and M. Armand, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **24**, 195 (2003).
- [Pei 1996] Q. Pei, Y. Yang, G. Yu, C. Zhang and A.J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3922 (1996).
- [Sun 2002] Q. Sun, C. Yang, H. Wang, G. He and Y. Li, *Polym. Adv. Technol.*, **13**, 663 (2002).

Conclusion et perspectives

Les travaux réalisés au cours de cette thèse étaient orientés vers l'élaboration de matériaux et de dispositifs électroluminescents à base de polymères conjugués. Notre équipement n'étant pas adapté à l'obtention de durées de vie compétitives, nous nous sommes dirigés plus précisément vers la synthèse de matériaux originaux et la compréhension des phénomènes de vieillissement des dispositifs électroluminescents organiques. Notre choix s'est préférentiellement porté vers les polymères conjugués plutôt que vers les petites molécules organiques en raison des avantages que présentent les polymères pour la réalisation, entre autres, d'écrans de grande taille mais également en raison du niveau de développement moins avancé de l'électronique organique à base de polymères comparée à celle à base de petites molécules organiques. Le principal retard de l'électronique organique à base de polymères conjugués se situe au niveau de l'émission dans le bleu qui souffre de durées de vie limitées pour des applications commerciales.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous avons décrit la structure électronique des polymères conjugués en nous intéressant en particulier au phénomène de conjugaison qui donne à cette classe de polymères ses propriétés de conduction électronique. Nous avons ensuite abordé la question de la nature et du transport des charges injectées dans les polymères conjugués en nous basant sur le modèle polaronique puis nous nous sommes intéressés aux propriétés de luminescence dont disposent les polymères conjugués. Dans la suite de ce chapitre nous avons étudié les applications possibles des dispositifs d'affichage à base de polymères conjugués en comparant leurs performances avec celles de la technologie concurrente : l'affichage à cristaux liquides. Enfin, nous avons clos ce premier chapitre par l'étude des performances actuelles des dispositifs à base de polymères (rendements de luminescence et durées de vie), puis en évoquant les perspectives de développement offertes à l'électronique organique.

Le deuxième chapitre était consacré à la présentation des matériaux utilisés lors de cette thèse. Nous avons commencé par décrire la famille de polymères choisie : les polyfluorènes en raison de leur émission dans le bleu, de leur bon rendement quantique et de la possibilité de modifier certaines propriétés par le greffage de groupements fonctionnels. Nous nous sommes ensuite intéressés à leurs propriétés d'émission en nous attachant particulièrement sur ce qui constitue la principale faiblesse des polyfluorènes : le manque de stabilité d'émission qui se traduit par la modification de la couleur d'émission virant au vert. Nous avons montré à l'aide d'une étude réalisée au laboratoire mettant en jeu l'utilisation

d'un antioxydant, que le phénomène d'oxydation du fluorène en fluorénone semblait responsable de l'évolution du spectre d'émission.

Nous avons ensuite présenté les différents polymères utilisés pendant cette thèse en commençant par le polyfluorène C14 choisi entre autres pour ses propriétés de solubilité. Ce polymère nous a servi de référence ; l'étude de ses caractéristiques a permis d'établir différentes stratégies pour améliorer les performances des dispositifs. Nous avons ainsi synthétisé un copolymère C14-C8 dont le but était de ralentir la restructuration du polyfluorène. Nous avons aussi synthétisé un polyfluorène fonctionnalisé par des groupements PEO censés améliorer le mélange entre le polymère et les liquides ioniques, un polyfluorène fonctionnalisé par des groupements cyano connus pour leurs propriétés d'attracteur d'électrons et enfin deux copolymères fluorène – siloles. Les molécules siloles ont une grande affinité électronique qui devrait permettre d'améliorer l'injection électronique dans le polyfluorène.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux liquides ioniques utilisés : les sels d'ammonium et de phosphonium. Leur introduction dans les diodes organiques électroluminescentes en association directe avec le polymère conjugué constituant une des originalités de ce travail.

Le troisième chapitre était consacré à la description du procédé de fabrication de nos échantillons et du dispositif expérimental. Nous avons mentionné que la fabrication des échantillons se faisait en grande partie à l'air libre provoquant inévitablement l'incorporation d'oxygène et d'humidité dans nos couches expliquant les durées de vie limitées de nos échantillons. Dans ce chapitre nous décrivons également le principe de fonctionnement des deux types de dispositif utilisés lors de cette thèse : les OLED et les OLEC en nous attachant sur le rôle des liquides ioniques qui sous l'effet de la polarisation appliquée à la structure forment des couches ioniques aux interfaces permettant de réduire les barrières énergétiques à l'injection des porteurs.

Nous avons également développé un modèle simple permettant de montrer que la tension minimale pour obtenir une émission lumineuse avec une OLEC correspond au gap du polymère comme observé empiriquement.

Dans le quatrième chapitre nous présentons les performances obtenues avec nos dispositifs. Dans un premier temps, nous avons réalisé des OLED à base de polyfluorène C14. Nous avons mis en évidence la dépendance de la tension de seuil des dispositifs à l'épaisseur de la couche active. En effet comme nous l'avons vu au chapitre III, l'injection des porteurs dépend du champ électrique appliqué à la structure. Ainsi plus la couche est épaisse, plus la tension nécessaire à l'injection des porteurs et à l'apparition de la luminescence est importante. Nous présentons ensuite les performances d'OLEC réalisées avec ce même polymère. Nous avons ainsi pu observer une forte amélioration du rendement quantique des dispositifs ainsi que l'abaissement des tensions de seuil pour un dispositif de même épaisseur liés à l'utilisation des liquides ioniques. Nous comparons ensuite les performances des différents liquides ioniques associés au polyfluorène C14. Ceci nous a permis de conclure que le THA – TFSI donnait les meilleurs résultats. Nous avons donc choisi d'utiliser ce sel en association avec les autres polymères.

Le copolymère C14-C8 dont l'objectif était de limiter la restructuration du polyfluorène par une structure moins régulière n'a pas donné les résultats attendus. En effet, d'après les mesures de chromatographie d'exclusion stérique, nous avons pu nous apercevoir que les chaînes de ce copolymère étaient très courtes, et donc particulièrement à même de former des agrégats. Ainsi, l'apparition de la bande parasite évoquée au chapitre II se produit aussi rapidement que pour le polyfluorène C14.

Le polyfluorène PEO a quant à lui permis d'améliorer l'injection dans le polymère et les tensions de seuil en courant et de luminescence. Ce polymère étant censé améliorer le mélange entre le polyfluorène et les liquides ioniques, nous avons attribué ces résultats à la qualité du mélange permettant une injection des porteurs plus efficace. En revanche, les caractéristiques de vieillissement effectuées avec le polyfluorène PEO se sont montrées décevantes puisque la durée de vie des dispositifs réalisés avec ce polymère est particulièrement courte.

Le polyfluorène cyano présente également des performances intéressantes puisque nous avons pu observer un seuil de luminescence à 3 V avec ce polymère. De plus, les vieillissements réalisés indiquent une réponse très rapide des espèces ioniques à une polarisation donnée. Ces performances semblent indiquer un mélange polymère – sel fondu de très bonne qualité pouvant être expliqué par le caractère polaire des groupements cyano. En revanche, nous avons également observé sur les spectres de photoluminescence que ce polymère était particulièrement sensible à l'oxydation avec l'apparition quasi-immédiate d'une bande parasite caractéristique de ce phénomène.

Les copolymères fluorènes - siloles se sont eux montrés plutôt décevants puisque le seuil de luminescence obtenu avec ces copolymères est relativement élevé contrairement à ce que nous pensions obtenir étant données les propriétés d'injecteur d'électrons des siloles. Pourtant, le copolymère fluorène – silole méthyl a montré une durée de vie importante comparé à l'homopolymère fluorène C14. Le nombre de charges injectées dans le polymère ainsi que le nombre de photons émis étant largement supérieurs à ce que l'on observe avec le polyfluorène C14.

Le cinquième et dernier chapitre est consacré à l'étude par Microscopie à Force Atomique de la morphologie des mélanges polymères – sels fondus. Après une première partie consacrée à la description du principe de la microscopie à force atomique, nous avons présenté les deux modes d'imagerie utilisés : l'Electrostatic Force Microscopy et un dérivé de la Kelvin Force Microscopy particulièrement adaptés à la constitution de nos échantillons. Grâce à cet outil de caractérisation, nous avons pu mettre en évidence l'influence de plusieurs critères sur la morphologie de ces mélanges, qu'il s'agisse du polymère ou du sel utilisé, de leur concentration respective ou du solvant choisi. Nous avons tenté d'expliquer la formation de ces mélanges et en particulier le phénomène d'auto-organisation que l'on a pu observer sur plusieurs échantillons.

Le résultat le plus important que nous ayons obtenu est la relation de proportionnalité existante entre l'interface polymère / sel fondu et le courant traversant un dispositif. Ceci nous a permis d'expliquer en grande partie les résultats obtenus, en particulier pour le polyfluorène PEO qui présente le mélange le plus adapté à l'obtention d'une injection efficace des porteurs avec un interface polymère / liquide ionique maximale.

Nous avons également pu en déduire un mode de vieillissement des dispositifs, lié à une injection concentrée à l'interface entre le polymère et les domaines de sel, entraînant une dégradation accélérée de cette zone de polymère. Cette hypothèse est corroborée par d'autres résultats montrant que le liquide ionique et le polymère ne sont pas altérés dans leur totalité même lorsqu'ils sont soumis à des durées de polarisation qui entraînent habituellement une baisse importante des propriétés électriques et de luminescence des dispositifs.

Les faibles durées de vie des dispositifs à base de polyfluorène PEO sont en apparente contradiction avec notre hypothèse décrivant le phénomène de vieillissement des dispositifs. Elle a cependant pu être expliquée grâce à l'observation AFM des mélanges puisque nous avons pu nous apercevoir que des gouttes d'eau pouvaient se former sur les échantillons réalisés à base de polyfluorène PEO. La présence de cette humidité peut s'expliquer par le caractère hydrophile du PEO, tous les autres polymères étant hydrophobes. Cette humidité

que l'on sait particulièrement néfaste au polyfluorène peut expliquer les faibles durées de vie obtenues avec le polyfluorène PEO.

La morphologie intéressante du mélange polyfluorène PEO – THA-TFSI nous a amené à étudier l'influence de la concentration en liquide ionique sur ce mélange. En imageant toute une gamme de mélanges pour lesquels nous ne faisons varier que la concentration en THA – TFSI et en mesurant l'interface polymère – sel pour tous ces échantillons, nous avons pu déterminer une concentration idéale permettant de maximiser l'interface polymère – sel. En accord avec notre interprétation, le dispositif fabriqué avec cette concentration présente les niveaux de courant et de luminescence les plus élevés.

Enfin, nous avons présenté le comportement du polyfluorène cyano associé au THA – TFSI. Ce mélange s'est montré sensible aux conditions de pression et de température dans lesquelles il est placé. Ce polymère est le seul pour lequel nous avons observé un tel comportement, qu'il nous a été difficile d'expliquer. Immédiatement après le dépôt par spin-coating de la couche active, les domaines de liquide ionique sont invisibles au microscope optique alors qu'on peut les observer avec les autres polymères. En revanche après un séjour sous vide, ces domaines grossissent et atteignent des tailles très importantes comprises entre 5 et 20 μm . Il est ensuite possible de faire disparaître ces domaines en plaçant les échantillons à des températures de l'ordre de 150 °C.

L'apparition de ces domaines à basse pression n'est cependant pas cohérente avec les bons résultats obtenus avec nos dispositifs puisque ceux-ci sont également entreposés sous vide avant d'être caractérisés. Cependant, il semble que la taille des domaines de sel sous la cathode soit très faible, peut-être en raison de la température élevée des atomes d'aluminium évaporés lorsqu'ils se déposent sur la couche active, ce qui expliquerait finalement les bonnes performances des dispositifs à base de polyfluorène cyano. Le seul bémol à apporter aux résultats obtenus avec ce polymère est sa sensibilité à l'oxydation générant une émission dans le blanc.

Le travail réalisé au cours de cette thèse a donc permis de mettre en évidence l'importance de la qualité du mélange polyfluorène – liquide ionique sur les performances des OLEC réalisées au laboratoire. La Microscopie à Force Atomique s'est ainsi révélée être un outil très bien adapté à l'observation des mélanges polymères – sels fondus.

Il est peut-être prématuré d'attribuer la même explication au processus de dégradation des OLEC fabriquées à partir de sel de Lithium et du polymère conducteur ionique PEO qu'utilisent plusieurs groupes de recherche puisque la structure de leur couche active est différente de la notre. Pourtant, ces dispositifs souffrent également d'une séparation de phase qui a été observée par microscopie à force atomique. Ces dispositifs présentant également un vieillissement rapide, il ne semble pas incohérent d'expliquer ce comportement par un phénomène identique à celui que nous avons proposé pour nos OLEC : la dégradation de la zone interfaciale entre les domaines de sel et le polymère conjugué. L'amélioration des performances des OLEC conventionnelles pourrait donc passer par une plus grande attention portée à la qualité du mélange entre le polymère conjugué, le polymère conducteur ionique et le liquide ionique. Dans cette optique le choix du solvant peut jouer un rôle comme nous l'avons montré au chapitre V, tout comme l'utilisation de groupements fonctionnels améliorant la compatibilité entre ces différentes espèces.

La voie que nous avons choisie au Laboratoire de Spectrométrie Physique où nous n'utilisons pas de polymère conducteur ionique peut également être poursuivie particulièrement avec l'utilisation des groupements PEO greffés directement sur le polymère. Il serait en effet intéressant d'étudier la durée de vie d'un dispositif polyfluorène PEO – THA-TFSI réalisé avec une chaîne de fabrication et de caractérisation entièrement sous atmosphère contrôlée.

On pourrait ainsi s'affranchir de la présence d'eau sur la couche active qui nuit aux performances des dispositifs réalisés à base de PEO.

De même, l'utilisation du polyfluorène cyano peut être intéressante si la fabrication des dispositifs sous atmosphère contrôlée permet de ralentir la restructuration de ce polymère afin de conserver une émission dans le bleu.

La recherche systématique de la concentration en liquide ionique optimale pour un polymère donné devrait également être effectuée afin de se placer dans les conditions d'obtention des performances maximales d'un dispositif.

D'un point de vue plus général, il semble donc indispensable de travailler à la compatibilité entre les différents constituants de la couche active des OLEC afin de réduire la séparation de phase entre ces différents éléments. Il deviendra ainsi possible d'obtenir des OLEC avec des temps de réponse réduits et des durées de vie satisfaisantes pour les standards commerciaux. Etant donné les nombreux avantages dont dispose déjà cette technologie, leur utilisation dans le marché de l'affichage passe probablement par ces améliorations.

Annexes

Température de transition vitreuse : la transition vitreuse est un changement d'état du polymère sous l'action de la température, entraînant des variations importantes de ses propriétés mécaniques. La transition vitreuse est caractérisée par une température de transition vitreuse. En dessous de cette température le polymère est dit vitreux (état solide) et présente le comportement d'un matériau solide élastique. Au dessus, il présente un comportement de solide plastique (état viscoélastique) suite à l'affaiblissement de liaisons intermoléculaires (forces de Van der Waals, ...). Ce changement d'état s'accompagne toujours d'une variation importante des propriétés physiques notamment des propriétés mécaniques (chute du module d'élasticité par exemple). La transition vitreuse est réversible.

Principe d'exclusion de Pauli : en 1925, Wolfgang Pauli proposa un principe selon lequel les fermions (particules de spin demi-entier telles que les électrons, protons ou neutrons) ne peuvent pas se trouver au même endroit dans le même état quantique.

L'état quantique d'une particule est défini par des nombres quantiques. Le principe d'exclusion interdit à tout fermion appartenant à un système de fermions d'avoir les mêmes nombres quantiques qu'un autre fermion du système. Par exemple, dans l'atome, les électrons sont caractérisés par les nombres correspondant aux lettres n , l , m et m_s : si un électron a la combinaison $(1, 0, 0, \frac{1}{2})$, il est nécessairement le seul. Cela limite donc le nombre d'électrons par couche : dans la première couche caractérisée par $n=1$, ($l=0$, donc $m=0$), il n'y a que 2 possibilités, correspondant aux états $m_s=\pm\frac{1}{2}$; cette couche ne peut donc accepter que deux électrons. De même, dans la seconde couche caractérisée par $n=2$, l vaut 0 ou 1 ; pour $l=0$, $m=0$ et pour $l=1$, $m=-1, 0$ ou 1 ; on a alors 4 possibilités et pour chacune, $m_s=\pm\frac{1}{2}$, donc la seconde couche peut accepter huit électrons. Et ainsi de suite.

Chromatographie d'exclusion stérique ou Gel Permeation Chromatography : un polymère est constituée de macromolécules de taille variable. Le principe de la chromatographie d'exclusion stérique est donc d'amener une solution de polymère à traverser une ou plusieurs colonnes chromatographiques remplies d'un gel extrêmement poreux. Le diamètre des pores est choisi dans des fourchettes qui vont permettre de sélectionner les macromolécules selon leur taille. En effet, le volume poreux accessible à des macromolécules d'un volume hydrodynamique donné dépend de la taille des pores : plus les macromolécules seront grosses, plus faible sera le volume poreux auquel elles auront accès, c'est-à-dire que leur temps de séjour sur le gel sera d'autant plus court. On constate effectivement que les macromolécules de masse élevée sortent les premières de la colonne et ainsi de suite jusqu'au plus légères qui ont le temps de rétention le plus grand.

La détection des fractions en sortie de colonnes se fait par l'intermédiaire d'un réfractomètre différentiel (mesure de la variation d'indice de réfraction entre le solvant pur et la solution) ou d'un détecteur spectroscopique (absorption dans l'ultra-violet par exemple de la fraction polymère) ou même par un détecteur viscosimétrique. Le temps d'élution ainsi obtenu doit être comparé avec celui des fractions d'un échantillon de référence de masses moléculaires moyennes connues, dans le même solvant et à la même température. On peut alors déterminer – entre autres - les masses moléculaires moyennes en nombre ou en masse des macromolécules.

La masse moléculaire moyenne en nombre est la masse totale de toutes les macromolécules d'un échantillon divisée par le nombre total de macromolécules de l'échantillon. C'est donc simplement la masse moyenne des macromolécules.

La masse moléculaire moyenne en masse est une masse moyenne pondérée, basée sur le fait qu'une macromolécule plus grosse contient davantage de la masse totale de l'échantillon de polymère qu'une macromolécule plus petite.

Publications

“Conjugated polymer/molten salt blends: The relationship between morphology and electrical aging”

F. Habrard, T. Ouisse, O. Stephan, M. Armand, M. Stark, S. Huant, E. Dubard and J. Chevrier
Journal of Applied Physics, **96**, 7219 (2004)

“Conjugated Polymer/Molten Salt Blend Optimization”

F. Habrard, T. Ouisse and O. Stephan
Journal of Physical Chemistry B, **110**, 15049 (2006)

“Organic light-emitting diodes and organic light-emitting electrochemical cells based on silole–fluorene derivatives”

F. Habrard, T. Ouisse, O. Stéphane, L. Aubouy, Ph. Gerbier, L. Hirsch, N. Huby and A. Van der Lee
Synthetic Metals, **156**, 1262 (2006)

Résumé :

Le sujet de cette thèse se situe dans le contexte de l'électronique organique à base de polymères conjugués. Nous avons choisi la famille des polyfluorènes principalement en raison de leur émission dans le bleu, leur bon rendement quantique ainsi que pour la facilité avec laquelle on peut modifier leurs propriétés en greffant différents groupements fonctionnels sur la structure de base du fluorène. L'originalité des recherches effectuées au laboratoire concerne la structure des dispositifs électroluminescents (cellules électrochimiques électroluminescentes ou OLEC) que nous réalisons. Leur principe de fonctionnement repose sur l'utilisation de liquides ioniques ajoutés directement au polymère conjugué sans l'intervention d'un polymère conducteur ionique. Le travail réalisé au cours de cette thèse a principalement consisté à tenter d'améliorer les performances du polyfluorène par l'utilisation de groupements fonctionnels permettant d'augmenter la compatibilité polymère / liquide ionique. Dans cette optique, nous avons mis en œuvre l'utilisation d'un outil de caractérisation particulièrement adapté à nos échantillons : la microscopie à force atomique en mode EFM ou KFM. Cela nous a permis de visualiser précisément la séparation de phase entre le polymère et le liquide ionique. Nous avons ainsi pu montrer que le courant dans un dispositif était grossièrement proportionnel à l'interface polymère / liquide ionique. Nous avons alors proposé une hypothèse expliquant le mode de vieillissement des OLEC. L'amélioration du mélange, c'est-à-dire la maximisation de l'interface polymère / liquide ionique devrait ainsi permettre d'améliorer la durée de vie des dispositifs. L'utilisation de groupements PEO et cyano greffés sur le polyfluorène semble une voie à explorer. Enfin, nous avons décrit le comportement particulier du mélange polyfluorène cyano – THA-TFSI dont la morphologie évolue suivant les conditions de température et de pression.

Abstract :

The subject of this thesis lies in the context of organic electronic based on conjugated polymers. We have chosen the class of polyfluorene mainly because of their blue emission, good quantum efficiency and possibility of modifying their properties by grafting side groups. The originality of our research relies upon the use of a peculiar devices structure (Organic Light-emitting Electrochemical Cells, OLEC). The working principle of OLEC is based on the use of a molten salt directly added to the conjugated polymer, without involving any ionic conducting polymer. We attempt to improve the polyfluorene performance by using side groups aimed at increasing the polymer / molten salt compatibility. For this, we developed a characterization tool particularly well-adapted to our samples: atomic force microscopy in an EFM or KFM mode. We have been able to visualize precisely the phase separation occurring between the polymer and the molten salt. We have shown that the current in a device is roughly proportional to the polymer / molten salt interface. This allowed us to explain the OLEC electrical aging. Improvement of the polymer / molten salt blend via an optimization of the polymer / molten salt interface should increase device lifetime. The use of PEO and cyano side groups seems to be a way to explore. Finally, we describe the particular behaviour of the blend between a polyfluorene derivative with cyano groups and THA-TFSI, whose morphology depends on temperature and pressure conditions.