HAL
open science

Diodes électroluminescentes hybrides organiques inorganiques : Mécanismes aux interfaces, courant et lumière.

Abdelmalek Ainsebaa

▶ To cite this version:

Abdelmalek Ainsebaa. Diodes électroluminescentes hybrides organiques inorganiques : Mécanismes aux interfaces, courant et lumière.. Matériaux. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2010. Français. NNT : . tel-00526529

HAL Id: tel-00526529
https://theses.hal.science/tel-00526529v1

Submitted on 14 Oct 2010

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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 7

Ecole doctorale : Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Spécialité : Science des matériaux

présentée par

Abdelmalek AINSEBAA

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 7

Sujet de la thèse :

Diodes électroluminescentes hybrides organiques inorganiques : Mécanismes aux interfaces, courant et lumière

---

soutenue le 18 juin 2010

devant le jury composé de :

Mr Jean-Christophe LACROIX, Professeur, Paris 7	Président du jury
Mr Adam PRON, Directeur de recherche, CEA-CNRS, UJF Grenoble	Rapporteur
Mr Lionel HIRSCH, Chargé de recherche, CNRS, IMS Bordeaux	Rapporteur
Mr Robert PANSU, Directeur de recherche, CNRS, ENS Cachan	Examinateur
Mr Jean-Louis FAVE, Chargé de recherche, CNRS, Paris 6	Co-directeur de thèse
Mr Abderrahim YASSAR, Directeur de recherche, CNRS, Paris 7	Directeur de thèse

Remerciements et Prologue

Cette page est dédiée aux remerciements. Je tiens à remercier Abderrahim YASSAR de l'Itodys (Université Paris 7), qui m'a accueilli et permis d'effectuer mes travaux de thèse avec un financement de la Région Ile de France, et Jean-Louis FAVE de l'INSP avec qui j'ai passé trois longues années bien remplies, au sein de sa toute petite équipe, et qui a donné lieu, Dieu soit loué, et à force de patience et d'opiniatreté, à la soutenance de thèse le vendredi 18 juin 2010, en présence de Messieurs Jean-Christophe LACROIX (président du Jury), de Adam PRON (rapporteur), Lionel HIRSCH (rapporteur), Robert PANSU (examinateur), Jean-Louis FAVE (co-directeur de thèse) et Abderrahim YASSAR (directeur de thèse). Que les membres du Jury soient ici remerciés !
Je remercie ma chère famille, en particulier mon père pour leur soutien indéfectible et encouragements pendant mes années d'étude.

Que bien des années mémorables, avons-nous passé au campus Boucicaut, au sous-sol du bâtiment 14 à réaliser des échantillons, et les caractériser, pour lequel Jean-Louis a fait tout son possible pour faire en sorte que les manips soient opérationnelles, en faisant montre d'une grande disponibilité, de patience et de générosité. Qu'il me soit permis de remercier amicalement Francis BRETON et Silbé MAJRAB, qui nous ont été d'une aide précieuse dans tout ce qui touche à l'électronique du bâti d'évaporation. Je les remercie très chaleureusement pour leurs conseils, ce qui n'a pas empêché des purs moments de gaité. Je salue Charlotte BOURGEOIS, Mélanie ESCUDIER, Roger GOHIER, ingénieurs que j'ai cotoyés en Salle Blanche de l'INSP, pour leur sympathie et leur dévouement. Ils déploient des efforts incommensurables pour s'assurer que les machines soient toujours en état de fonctionnement, avec les utilisateurs fréquents comme Sun, Abdelhak ou Laurent.

Je remercie les collaborations des personnes pour diverses mesures aux résultats fructueux ou plus problématiques : Ian VICKRIDGE et Emrick BRIAND pour les mesures RBS, Dominique DEMAILLE pour les images TEM, Carlos BARTHOU pour les mesures de Spectrofluorimétrie, Emmanuelle LACAZE pour l'AFM et Sarah HIDKI pour la XRD. Je pense également aux mécaniciens et ingénieurs Jules SILEMBO, Eric DESCARPRENTI et Michel MENANT.

Je remercie mes collègues et amis : Dorra ABIDI dont j'ai partagé le bureau, mon prédécesseur Fernand RODRIGUEZ, mes amis et collègues de travail en Salle de Chimie, Céline VION qui m'a donné le premier flacon de Quantum Dots, et Amaury AVOINE qui poursuit sur les Quantum Dots. Je cite Houda SELLAME, Habib AYEB avec qui j'ai passé de longs moments et pour les services rendus mutuellement, qu'ils trouvent ici toute mon amitié, et également les stagiaires de passage : Nejmeddine, Majed, Piotr et Benoit, et aussi les autres collègues Sergii, Said, Murat, Delphine, Khashayar, David .. pour leur compagnie. Le livre que m'a prêté Habib, m'a permis de me plonger dans les entrailles de la programmation LaTeX.

Je remercie avec un grand R, Mr Michel SCHOTT, chercheur émérite à l'INSP, pour qui j'ai un grand respect et à qui j'exprime ici ma reconnaissance. En effet nous avons partagé la manip d'évaporation, j'ai trouvé auprès de lui une connaissance étendue dans divers domaines. Au cours des discussions que nous avons eu ensemble avec Jean-Louis, Michel de par sa grande expérience nous a fait part de ses remarques, ses conseils et son approche rigoureuse, et aussi sa réactivité avec une facilité déconcertante aux questions posées.

Je remercie tous les membres de l'équipe bâtiment 14, Benoît EBLE et nos discussions, Laura THEVENARD pour sa grande gentillesse et son écoute, les chercheurs, postdocs, et thésitifs(ves) Florencia, Javier, François, Alexandre, Sanaz, Jérémie, Pascal, Peng, Laurent, Thierry, Marco, Valia, Monique, Odile, Catherine, Maria, Roger, Bernard, Christophe, Frédéric, Mathieu. Egalement les membres du Bâtiment 3 et nos voisins de bureau : Francis, Elisabeth, Annie, Didier, Ibrahim, Lionel, Vincent, Bachir, Geeta, Yves, Tristan, Dimitri, Geoffroy, Bernard, Christiane, Jurgen, Jean-Louis, Isabelle, Sebastien, Mehrnoush, Romain. Enfin je n'oublie pas Marie et Louis SAMPAIO, Natalia BONNET-BALABANOVA, Myriam MELOIS et Gerard VUYE au secrétariat, Claudine MAGDELEINE que je voyais au sous-sol du bâtiment 14, ainsi qu'Abderrahmane et Amadou à l'acceuil.

Le travail ci-présent n'est pas exempt de points discutables, cependant il se veut exhaustif, le lecteur y trouvera sans doute des renseignements forts utiles et intéressants. Nous avons en prologue, dans les premiers chapitres, exposés les notions élémentaires indispensables pour un novice qui veut mettre le pied à l'étrier, et fournit un état de l'art amplement détaillé agrémenté de tableaux, et ce délibérément pour situer le présent travail et montrer tous les efforts déployés pour les OLEDs au cours des dernières décennies. La partie expérimentale est expliquée avec minutie. Pour les chapitres consacrés à mes travaux, nous nous sommes efforcés de rendre les énoncés, les résultats et interprétations physiques, de la manière la plus intelligible qui soit, eu égard à la nature complexe du fonctionnement des OLEDs. On ne mesure pas à quel point il faut du temps pour pleinement réaliser qu'un trou qui se déplace n'est rien d'autre que la place laissée par un électron en mouvement ! Au fil des pages, le lecteur trouvera des schémas qui lui permettront d'appréhender les choses et d'illustrer des idées. Il nous a semblé également important de rappeler des définitions, et de donner des indications en bas de page. Enfin, il trouvera une bibliographie fournie, et une annexe où sont mises des informations techniques et calculatoires.

Je dois beaucoup à Jean-Louis, pour les tâches de relectures et corrections. Malgré tout le soin apporté à cette présente thèse, il peut subsister des imperfections, coquilles et erreurs commises par inadvertance. Toutes les remarques, suggestion et conseils sont utiles.

Abdelmalek.

« Le monde est un livre dont chaque pas nous ouvre une page »

Alphonse de Lamartine, *Voyage en Orient*

Résumé

Les diodes électroluminescentes hybrides organiques-inorganiques ou Quantum Dot-Light-Emitting Diodes (QD-LED) sont le parangon de dispositifs qui associeraient les propriétés semi-conductrices des matériaux organiques conjugués, ainsi que leur facilité de mise en œuvre en couche mince, aux propriétés exceptionnelles (couleur accordable par la taille, bon rendement quantique de photoluminescence) des nanoparticules nanométriques de semi-conducteurs inorganiques, telles que CdSe/ZnS (TOPO). Diverses approches ont été explorées pour optimiser les QD-LEDs ; elles reposent sur la réalisation d'architectures diverses (uni, bi, tri couches) combinant matériaux organiques et QDs (en couche compacte ou dispersés dans une matrice), obtenues par diverses méthodes de dépôt (spin coating, tampon, impression jet d'encre).

Dans ce travail de thèse, nous avons d'abord réalisé une structure originale sous forme de diodes comportant une couche hybride nanocomposite, obtenue en incorporant les QDs dans une matrice diélectrique de PMMA. Le but était de contrôler les flux de porteurs pour maximiser leur recombinaison sur les QDs. Les mesures des caractéristiques électriques, d'électro- et photoluminescence sont discutées, conjointement à des études de la morphologie des dépôts par AFM qui ont montré comment la microstructure dépendait des caractéristiques du, ou des, solvant(s) utilisé(s) pour le spin coating. D'une façon générale, les nanoparticules sont agrégées et la couche apparait inhomogène et rugueuse, ce qui permet des contacts entre les couches de transport. La faible électroluminescence résulterait de transferts d'excitation à partir d'états excités produits par les recombinaisons à ces endroits.

Dans une seconde partie, nous avons déposé les QDs par spin coating à partir de solutions dans l'heptane, un solvant qui ne perturbe pas les couches organiques préalablement déposées. Les morphologies observées sont celles d'ilots compacts, avec des taux de couverture allant de 0 à 100%. La diminution, puis la disparition, de l'électroluminescence aux fortes couvertures confirme que l'émission des QDs provient exclusivement de transferts d'excitation à partir d'espèces excitées générées à l'interface organique-organique, en fonction de la nature des matériaux organiques. Les mécanismes d'injection des porteurs à la cathode, dépendant de la nature de celle-ci et de la couche de transport d'électrons, sont variables eux-aussi.

Abstract

The hybrid organic-inorganic Quantum Dot Light-Emitting Diodes-(QD-LEDs) are devices intended to associate the semiconducting properties of conjugated organic materials and ease of implementation in a thin layer, to the unique properties (color tunable by the size, good luminescence quantum yield) of nanoparticles inorganic semiconductors such as CdSe/ZnS (TOPO). Various approaches have been explored to optimize the QD-LEDs and are based on the achievement of various architectures (uni, bi, tri-layer) combining organic materials with QDs (in compact layer or dispersed in a matrix), deposited by various methods (spin coating, stamp, ink jet printing).

In this thesis, we first devised an original structure in the form of diodes comprising a layer hybrid nanocomposite, obtained by incorporating QDs in a dielectric matrix of PMMA. The aim was to control the flow of carriers to maximize their recombination on QDs. Measurements of electrical, electro and photoluminescence are discussed, together with studies of the morphology of deposits by AFM, which have shown how the microstructure depended on the characteristics of solvents used for spin coating. In general, the nanoparticles are aggregated and inhomogeneous layer appears rough, allowing contact between the transport layers. The resulting low electroluminescence proceeds by transfer from excited states produced by recombination at these locations.

In a second part, we introduced QDs by spin coating from solutions in heptane, a solvent that does not disturb previously deposited organic layers. The morphologies observed are those of compact islands, with coverage rates ranging from 0 to 100 %. The reduction, and eventual disappearance, of electroluminescence at high coverages confirm that the emission of QDs originates exclusively from transfer of excitation from the excited species generated at the interface of organic-organic, depending on the type of organics. The mechanisms of carrier injection at the cathode, depending on its nature of and the electron transport layer, are variable as well.

Glossaire

ITO : Indium Tin Oxide, oxyde d'Indium Etain
OLED : Organic Light-Emitting Devices
PLED : Polymer Light-Emitting Devices
HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO : Lowest Occupied Molecular Orbital
BC : Bande de Conduction
BV : Bande de Valence
W : Travail de sortie
AFM : Atomic Force Microscopy
TEM : Transmission Electron Microscopy
RBS : Rutherford BackScattering
QD : Quantum Dot
NC : NanoCristal
NP : NanoParticule
SCLC : Space Charge Limited Current
TCLC : Trap-Charge Limited Current
R : Résistance
ρ : Résistivité
σ : Conduction électrique
μ : Mobilité électrique
N : Densité de charge
J_T : Courant total
J_R : Courant de recombinaison
J_e, $J_e^{'}$: Courant d'électrons, courant de fuite d'électrons
J_h, $J_h^{'}$: Courant de trous, courant de fuite de trous
RQE : Rendement Quantique Externe
RQI : Rendement Quantique Interne
η_{rec} : Probabilité de recombinaisons des électrons-trous
η_{exc} : Taux de production des excitons radiatifs
η_{PL} : Rendement quantique de photoluminescence
η_C : Rendement en courant
η_C : Rendement lumineux E_G : Gap électrique
ϵ_0 : Permittivité électrique du vide 8,854.10^{-12}F.m
e=charge élementaire 1,6.10^{-19}C
MEC : MéthylEthylCétone
MiBC : MéthylisoButylCétone

Introduction

Les diodes organiques électroluminescentes (OLEDs) ont considérablement évolué depuis leur apparition, amenant des progrès constants en efficacité, durabilité et gamme spectrale. Ces progrès résultent entre autres d'un meilleur contrôle des flux de porteurs et de l'émission, suite à l'adoption généralisée d'architectures multicouches qui séparent spatialement les zones de transport de la zone d'émission. Le fait que ces zones soient bien distinctes permet d'optimiser séparément les matériaux des différentes couches. Un exemple caractéristique est la démonstration récente de dalles lumineuses pour l'éclairage, relativement efficaces, mais pour l'instant se prêtant assez mal à une fabrication économique, en raison du mode de dépôt par évaporation thermique qui permet un bon contrôle des épaisseurs, mais sur des surfaces trop réduites. Cette séparation nette de la couche émissive permet d'envisager des structures où le luminophore n'est plus un semiconducteur organique, mais est de nature inorganique. Encore faudra-t-il qu'il puisse être déposé en couche mince. C'est exactement le cas pour les nanocristaux semiconducteur inorganique colloidaux ou Quantum Dots (QD) ; leur incorporation au sein d'OLEDs a permis la démonstration récente de diodes électroluminescentes hybrides organiques inorganiques, appelées logiquement Quantum Dots-LEDs (QD-LEDs). Les QDs présentent en effet un certain nombre d'avantages comme luminophores : couleur d'émission accordable par la taille du nanocristal, qu'on sait par ailleurs bien contrôler, bon rendement de photoluminescence, stabilité chimique. Utilisés en combinaison avec les matériaux organiques (petites molécules ou polymères) dans des architectures très différentes (monocouche ou dispersés dans une matrice polymère), ils ont permis la fabrication de dispositifs monochromes ou blancs dont certains offrent un rendement appréciable. Une certaine attention a été portée aux différents moyens d'incorporer les QDs au sein d'une structure OLED. L'idéal, par sa simplicité, serait un dépôt à partir de la suspension colloidale, mais au risque de se heurter à des problèmes de compatibilité des solvants utilisés avec les couches organiques précédemment déposées. Une méthode de transfert à sec par tampon (contact printing) évite cet écueil et a permis d'établir un lien entre la morphologie de la couche et les rendements ; c'est actuellement le travail le plus cohérent et le plus abouti présenté dans la littérature.

Cette thèse s'adresse au problème du contrôle du dépôt de Quantum Dots, soit dispersés dans une couche mince de diélectrique (le PMMA), soit déposés directement à partir de la suspension colloidale, et des conséquences de leur présence sur les mécanismes de l'émission lumineuse. Leur présence en effet donne lieu à des transferts d'excitation ou de charge, ce qui est étudié par le biais de mesures spectroscopiques et électriques et relié à l'étude de la morphologie de l'interface.

Le manuscrit est subdivisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre expose de manière exhaustive les notions touchant à l'optoélectronique organique (propriétés semi-conductrices, fonctionnement d'une OLED), ainsi que la physique des QDs. Ce chapitre s'achève par une partie état de l'art des QD-

LEDs qui est agrémentée par des tableaux résumant les rendements et les différentes architectures trouvés dans la littérature.

Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentation, qui comprend non seulement le descriptif de l'élaboration des dispositifs électroluminescents mais aussi des diverses techniques expérimentales employées pour caractériser ces derniers (EL, PL, AFM, TEM, RBS)

Le troisième chapitre expose le premier pan de ce travail de thèse, où nous nous sommes appliqués à réaliser des OLEDs dont la couche émissive est constituée de QDs dispersés dans une matrice diélectrique de polyméthylméthacrylate (PMMA). Ce travail a nécessité une étude préalable concernant la réalisation des couches de polymères par spin coating, puis nous avons exploré deux voies de fabrication de la couche nano composite PMMA-QDs : le cas « deux solvants » (le PMMA et les QDs sont dispersés en solution dans un mélange de leurs solvants respectifs), et le cas « même solvant » (le PMMA et les QDs sont dispersés en solution dans un solvant unique). Dans ces différents cas, nous avons analysé le fonctionnement des OLEDs et QD-LEDs ainsi produites, en procédant à une étude des propriétés électriques et optiques (électro- et photo-luminescence), ainsi qu'en établissant un lien avec la microstructure obtenue par AFM et l'émission en microscopie de fluorescence, et enfin en tentant d'expliquer de manière qualitative l'influence du ou des solvants sur la morphologie obtenue.

Dans le quatrième et dernier chapitre, qui consiste en la deuxième partie du travail de thèse, nous avons entrepris de réaliser une monocouche compacte de QDs déposée par spin-coating à partir du solvant heptane au sein d'une structure tricouche, et constaté une variation du taux de couverture avec la concentration de QDs dont nous allons apporter une explication pertinente. Ensuite nous avons préparé une série d'OLEDs incorporant une monocouche de QDs avec les différents taux de couverture obtenus. L'analyse des résultats suggère que l'émission des QDs provient de façon prépondérante d'un transfert de Förster des excitons créés dans la couche organique d'AlQ_3 adjacente, et peu ou pas de recombinaisons dans les QDs, bien que le diagramme d'énergie laisse supposer que les électrons y sont facilement piégés. Pour le vérifier nous avons poursuivi l'examen du fonctionnement des OLEDs (caractéristique J-V, spectre d'électroluminescence) en introduisant ou en substituant une couche bloqueuse de trous de BCP et également en remplaçant la cathode en Aluminium par une cathode en calcium-aluminium. Enfin nous complétons cette étude par des mesures de photoluminescence résolue en temps et des mesures de performance des différentes structures réalisées.

Sommaire

Remerciements et Prologue **i**

Résumé **v**

Abstract **vii**

Glossaire **ix**

Introduction **xi**

Généralité sur l'optoélectronique organique et la photophysique sur les Quantum Dots **3**

1.1 Historique 3
1.2 Propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs organiques . 6
1.3 Principe de fonctionnement des OLEDs 11
1.3.1 Limitation du courant par l'injection ou le transport 11
1.3.2 La diode unicouche 13
1.3.3 La diode multicouche 13
1.3.4 Evaluation des performances 14
1.3.5 Optimisation des diodes 16
1.3.6 Couleur des OLEDs 18
1.3.7 Limitation du courant par l'injection 18
1.3.8 Limitation du courant par le transport 20
1.4 Les Quantum Dots 21
1.4.1 Du semiconducteur massif au puits quantique 21
1.4.2 Structure de Bande du CdSe massif 21
1.4.3 Propriétés optiques du CdSe massif 23
1.4.4 Niveaux électroniques des QDs CdSe. 25
1.4.5 Structure fine (Band-edge structure) 28
1.5 Evolution des OLEDs hybrides 29
1.5.1 Etat de l'art des QD-LEDs 31
1.5.2 Conclusion 39
1.5.3 Tableaux des performances des différentes QD-LEDs de la littérature 39
1.5.4 Tableaux de la composition des différentes architectures des QD-LEDs de la littérature 42

Techniques de fabrication et de caractérisation **49**
2.1 Introduction 49
2.2 Procédés de fabrication 49
2.2.1 Architecture des diodes 49
2.2.2 Préparation du substrat 51
2.2.3 Dépôt des films minces 53
2.3 Techniques expérimentales de caractérisation des films minces et des diodes 59
2.3.1 Electroluminescence transitoire 59
2.3.2 Spectroscopie de Photoluminescence 62
2.3.3 Spectroscopie d'Absorption UV-Visible 65
2.3.4 SpectroFluorimétrie 66
2.3.5 Microscopie de fluorescence 67
2.3.6 Microscopie à force atomique 68
2.3.7 Microscopie électronique en transmission (MET) 70
2.3.8 Spectroscopie de diffusion Rutherford 71

OLEDs avec couche hybride nanocomposite **77**
3.1 Introduction 77
3.2 Préparation et caractérisation des différentes couches 78
3.2.1 Généralités sur le spin-coating 80
3.2.2 Dépôt du PEDOT-PSS 81
3.2.3 Dépôt du PVK 81
3.2.4 Dépôt du PMMA 83
3.2.5 Quantum Dots (QDs) 85
3.2.6 Couches mixtes PMMA-QDs 88
3.2.7 Couches évaporées pour terminer la diode : BCP et Aluminium 91
3.3 Fluorescence 92
3.3.1 Spectres de PL des diodes avec PMMA sans QDs 92
3.3.2 Spectres de PL des diodes avec PMMA et QDs 92
3.4 Diodes ElectroLuminescentes 95
3.4.1 Diodes avec PMMA sans QDs 95
3.4.2 Diodes avec PMMA et QDs 102
3.4.3 Discussion d'ensemble et conclusion 117
3.5 Conclusion 128

Influence du taux de couverture des QDs de la couche emissive sur le fonctionnement des diodes hybrides organiques inorganiques **133**
4.1 Introduction 133
4.2 Réalisation d'une couche compacte de Quantum Dots 135
4.2.1 Taille des Quantum Dots 135
4.2.2 Composition des Quantum Dots 137
4.2.3 Réalisation de la couche de Quantum Dots 139
4.2.4 Préparation des OLEDs 144
4.3 Résultats et discussion 148
4.3.1 Photoluminescence 148
4.3.2 Caractéristiques courant-tension 150
4.3.3 Electroluminescence 161
4.3.4 Discussion 166
4.4 Performances 172

4.4.1 Diodes avec Cathode en aluminium 172
4.4.2 Diodes avec cathode en calcium 172
4.5 Conclusion 175

Conclusion et perspectives **179**

A Plate-forme Evaporation thermique **207**

B Montage d'Electroluminescence transitoire **209**

C Grandeurs et calculs en Electroluminescence **213**
C.1 Tableau des grandeurs radiométriques et photométriques 213

D Calculs en électroluminescence **215**
D.1 Formules des grandeurs physiques 215
D.2 Calibration avec la photodiode 217
D.3 Calcul de chromaticité (x,y) de la Commission Internationale de l'Eclairage219

Chapitre 1

Généralités sur l'optoélectronique organique et la photophysique des Quantum Dots

Généralités sur l'optoélectronique organique et la photophysique des Quantum Dots

1.1 Historique

L'Optoélectronique Organique (ou l'Electronique Organique) est un domaine en plein essor depuis la fin du XX^{e}siècle dans le développement des Nouvelles Technologies de l'Information et des Communications (NTIC), à tel point que l'Electronique Plastique pourrait modifier nos habitudes de vie.

Les propriétés des matériaux semi-conducteurs organiques conjugués ont été l'objet d'un intérêt en recherche fondamentale dans les années 50, avec l'étude de la conduction (ou de la photoconduction, car la densité de porteurs thermiques est faible) des cristaux moléculaires d'hydrocarbures aromatiques. Le déclic a été dans les années 60 la mesure de la mobilité des porteurs dans l'anthracène [1, 2]. L'activité s'est poursuivie jusque dans les années 70, où les bases ont été rassemblées dans le livre de Pope et Swenberg [3]. La découverte de l'électroluminescence dans les matériaux organiques a renouvellé le domaine et donné l'idée d'applications [4, 5]. Les premiers travaux sur l'émission de lumière ou électroluminescence d'un monocristal moléculaire d'anthracène [6, 7], montrait qu'elle résultait de l'injection d'électrons et de trous, suivie de la capture coulombienne de ces deux porteurs pour former un exciton radiatif [3] ; Cependant l'épaisseur importante (quelques μm) du cristal conduisait à une tension de fonctionnement élevée. Ce problème a été surmonté en 1987 par Tang et Van Slyke [8] de Eastman-Kodak, avec la fabrication d'une OLED [1] à hétérojonction à base d'amine aromatique et de complexe métallique, un chélate AlQ_3 [2], en couches minces obtenues par évaporation thermique, cette idée ayant permis de découpler les conditions aux électrodes. Ce tournant a marqué le début de la progression des technologies en couches minces appliquées aux matériaux organiques (*Organic thin-film technology*). En parallèle, les matériaux organiques comme le PVK [3] dotés de propriétés photoconductrices ont été utilisés dans les années 70, dans des dispositifs électrophotographiques (xérographie) tels que les photocopieurs ou imprimantes, en remplaçant les photorécepteurs comme le Sélénium ou le Silicium amorphe [9]. Un regain d'intérêt est dû à la découverte inopinée en 1977 des propriétés conductrices (ou quasi-métalliques) d'un polymère dopé, le polyacétylène, par Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa

1. OLED est l'acronyme de Organic Light-Emitting Device ou Diode=Diode électroluminescente organique
2. 8-hydroxyquinoline aluminium
3. PolyvinylCarbazole

[10] et al., qui a entamé l'ère de l'électronique plastique couronnée par le prix Nobel de Chimie en 2000. La découverte du dopage a donné lieu à une importante activité sur les polymères conjugués, d'abord dopés (fils métalliques, plastiques, batteries), puis sur les polymères non-dopés avec la première PLED [4], ou OLED à base du polymère conjugué Poly(p-phénylènevinylène), démontrée accidentellement en 1989 par l'équipe de Friend au Cavendish Laboratory de l'Université de Cambridge [11]. Les polymères électroluminescents (*Light-emitting Polymers*, LEP) présentent l'avantage, par rapport aux petites molécules ou oligomères organiques, de ne pas avoir recours dans le procédé de réalisation de films, à des techniques de dépôt sous vide (sauf pour le dépôt des électrodes) (VTE, OPVD, OPJD [5]), car les polymères solubles peuvent être déposés par des voies simples (dépôt par centrifugation ou spin-coating, impression jet-d'encre ou inkjet printing). Les industriels ont très vite compris les potentialités offertes par cette innovation, car non seulement elle impliquerait une technique de production à bas coût (low-cost processing), mais en plus la fabrication sur des substrats de grandes dimensions, flexibles et souples, permet des applications prometteuses comme les écrans plats (*Flat-panel Displays*) ou l'éclairage. L'invention des PLEDs a fait l'objet d'un brevet en 1991, et une société Cambridge Display Technology (CDT) a été créée pour commercialiser l'innovation. La licence a été achetée par des sociétés comme Philips ou Uniax. En 1987, le premier transistor organique (OFET [6]) a été créé par Koezuka et al. [12] à partir de polythiophène et aussi à base de sexithiophène (6T).

Les OLEDs vont peu à peu être utilisées pour les écrans plats des téléviseurs (TV-OLEDs), en remplacement des TV LCD ou Plasma qui ont eux-mêmes supplanté les écrans à tube cathodique (CRT [7]), car les TV-OLEDs qui utilisent des pixels organiques auto émissifs, n'ont pas besoin du système de rétro éclairage indispensable dans les écrans LCD, et donc permettent des écrans plus fins et légers, tout en présentant des qualités en terme de couleurs (meilleur rendu des couleurs que les LCD en couvrant 100% du diagramme NTSC), de luminosité, de contraste, d'angle de vue, de consommation d'énergie, et d'environnement (recyclage) [13]. Une application envisagée des OLEDs est l'éclairage par l'arrière (backlight) des écrans LCD qui diminuerait la consommation de l'énergie. En plus des téléviseurs, nombre d'appareils domestiques portatifs utilisent maintenant des écrans à base d'OLEDs : ordinateur, caméra numérique, téléphone portable, autoradio, baladeur mp3, rasoir électrique, et même des dispositifs à écrans flexibles, le papier électronique (e book)...[14] (Fig. 1.2). Sony a ainsi commercialisé en septembre 2008 le premier écran OLED (Fig. 1.1), dénommé le XEL-1 [15] de 11", de 3mm d'épaisseur et de taille $287 \times 253 \times 140mm^3$, avec une résolution 960×540, et un prix de 3 600,00 EUR, et dont la commercialisation a été interrompue récemment.

Selon la société de consulting et d'étude de marché i-Supply Corp. [16], la production de téléviseurs OLED va connaitre une progression importante à partir des années 2010 avec un marché estimé à 600 millions de dollars.

Une autre opportunité des OLEDs est leur utilisation en tant que sources lumineuses pour l'éclairage général, et d'importants efforts ont été consentis pour réaliser des OLEDs émettant dans le blanc. Pour l'instant l'efficacité lumineuse record d'une OLED

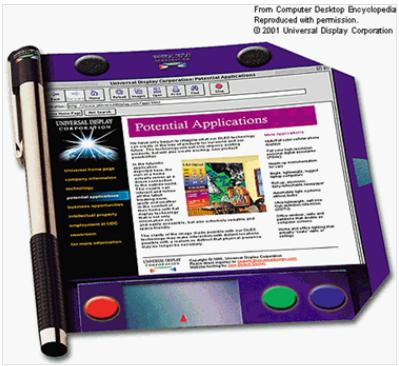
4. Polymer Light-Emitting Devices
5. *Vacuum Thermal Evaporation*, *Organic Phase Vapor Deposition*, *Organic Phase Jet Deposition*
6. *Oganic Field Effect Transistor*
7. *Cathode Ray Tube*

FIGURE 1.1 – Premiere TV à écran OLED XEL-1 de Sony commercialisée fin 2008

Mobile Samsung I7500 (écran OLED tactile)

Ordinateur portable (Rolltop)

Bluetrade - Montre video (couleur noire) avec ecran Oled 1,8pouces (4096Mo)



Smartphone avec stylo et écran OLED enroulable
Commercialisable dans quelques années
(Universal Display Corporation)

FIGURE 1.2 – Quelques appareils domestiques utilisant des écrans OLED

blanche[8] est de 50lm/W alors qu'elle est de 13-20lm/W pour une lampe à incandescence (ampoule) appelée à disparaître pour des raisons de préservation de l'environnement, et

8. White OLED, WOLED

de $90lm/W$ pour un tube fluorescent [17]. Novaled [9] a annoncé une OLED blanche avec une efficacité de 90lm/W (à $1000Cd/m^2$) [18] et UDC [10] un record de 102 lm/W [19]. Le projet européen OLLA qui a impliqué les grands groupes OSRAM, Phillips, Novaled, Siemens ... a conclu à la faisabilité de fabrication d'OLEDs blanches pour l'éclairage [20]. L'avantage des OLEDs blanches sur les dispositifs d'éclairages récents comme les LEDs inorganiques est que ce sont des sources étendues et diffuses, idéales pour faire des dalles lumineuses souples à poser sur des murs ou des plafonds (Fig. 1.3).

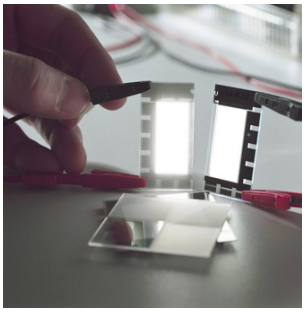


FIGURE 1.3 – OLED blanche utilisée comme dalle lumineuse

1.2 Propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs organiques

La modélisation des propriétés électroniques et optiques des matériaux fait appel aux principes généraux de la physique du solide. Elle décrit 3 classes de matériaux : les conducteurs, les isolants et les semi-conducteurs. Toutes les substances qui nous entourent sont constituées de l'assemblage d'atomes dont tous les éléments connus sont classés dans le tableau périodique des éléments. Chaque atome est constitué d'un noyau autour duquel gravitent un certain nombre d'électrons, fonction de l'élément et qui occupent des niveaux discrets d'énergie ; on dit que les niveaux électroniques sont quantifiés. Dans le nuage électronique, seuls les électrons les plus éloignés et les moins liés (les électrons périphériques ou de valence) participent à des liaisons interatomiques plus ou moins fortes (fortes : covalents, métallique, ioniques ; faibles : hydrogène, Van der Waals) avec d'autres éléments identiques (corps simples : Fer, Tungstène, diamant) ou différents (corps composés : eau, dioxyde de carbone). A plus grande échelle, ces atomes s'assemblent pour former des molécules et macromolécules (Fig. 1.4).

On convient de distinguer 2 types de substances : les substances organiques qui contiennent des atomes de C, H, N, O et qui sont présentes dans la nature (origine animale ou végétale) ou sont obtenues par synthèse (plastiques, ...) (Fig. 1.5), et les substances non organiques (inorganiques ou minérales) qui, elles, ne contiennent généralement pas d'atomes de carbone.

Les molécules organiques sont en nombre quasi-infini dans la nature : elles sont caractérisées par l'enchainement d'atomes de carbone sous diverses formes (chaînes linéaire ou branchée, cycle..), éventuellement avec d'autres atomes C, N, O en particulier mais pas seulement, formant des groupes fonctionnels (amine, alcool..) responsables des propriétés chimiques.

9. Leader mondial du secteur des diodes électroluminescentes organiques (OLED)
10. Universal Display Corporation

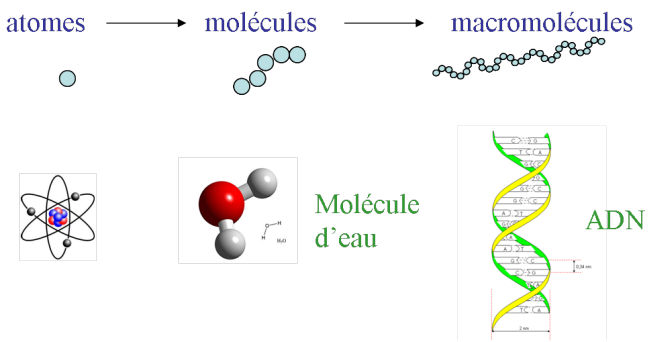


FIGURE 1.4 – Différentes échelles de la matière

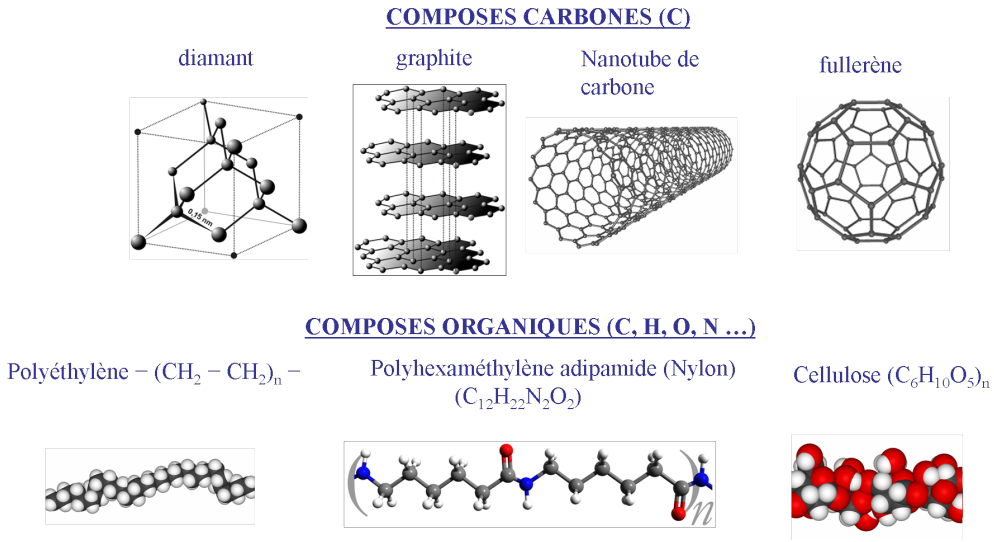


FIGURE 1.5 – Quelques composés carbonés et organiques

La plupart des solides organiques sont isolants ; cependant certaines molécules organiques présentent des liaisons conjuguées doubles ou triples (insaturées par opposition aux molécules saturées). Il en est ainsi pour les oligo-acènes, les complexes organométalliques ou les composés de coordination, pour les petites molécules et les polymères π-conjugués, dans le cas des grandes molécules (Fig. 1.6).

De même que les électrons libres du solide inorganique sont responsables du caractère semi-conducteur du solide, c'est la délocalisation des électrons π (phénomène de résonance) qui est à l'œuvre dans les molécules organiques conjuguées. La théorie des Orbitales Moléculaires explique l'origine de l'apparition des liaisons multiples. En effet, le carbone de configuration électroniques $1s^2 2s^2 2p^2$, (Fig. 1.8) peut se lier à quatre éléments (C tétravalent : alcane, diamant), à trois éléments (C trivalent : alcène, graphite, polymères π-conjuguées comme le polyacetylène) ou à 2 éléments (C divalent : alcynes), par un mécanisme d'hybridation de ses orbitales atomiques 2s et 2p pour former respectivement des orbitales moléculaires sp^3, sp^2 et sp. Ainsi dans le cas de la liaison carbone-carbone, ces orbitales moléculaires sp^3, sp^2 et sp se lient suivant l'axe C-C. Les orbitales p qui ne sont pas impliquées dans les liaisons sp^2 et sp se recouvrent latéralement pour former des doubles et triples liaisons liantes (π) de plus basse énergie et anti liantes (π^*) de plus haute énergie (Fig. 1.7). Dans la pratique la plupart des semi conducteurs organiques contiennent des carbones sp^2 ou sp. (Fig. 1.8).

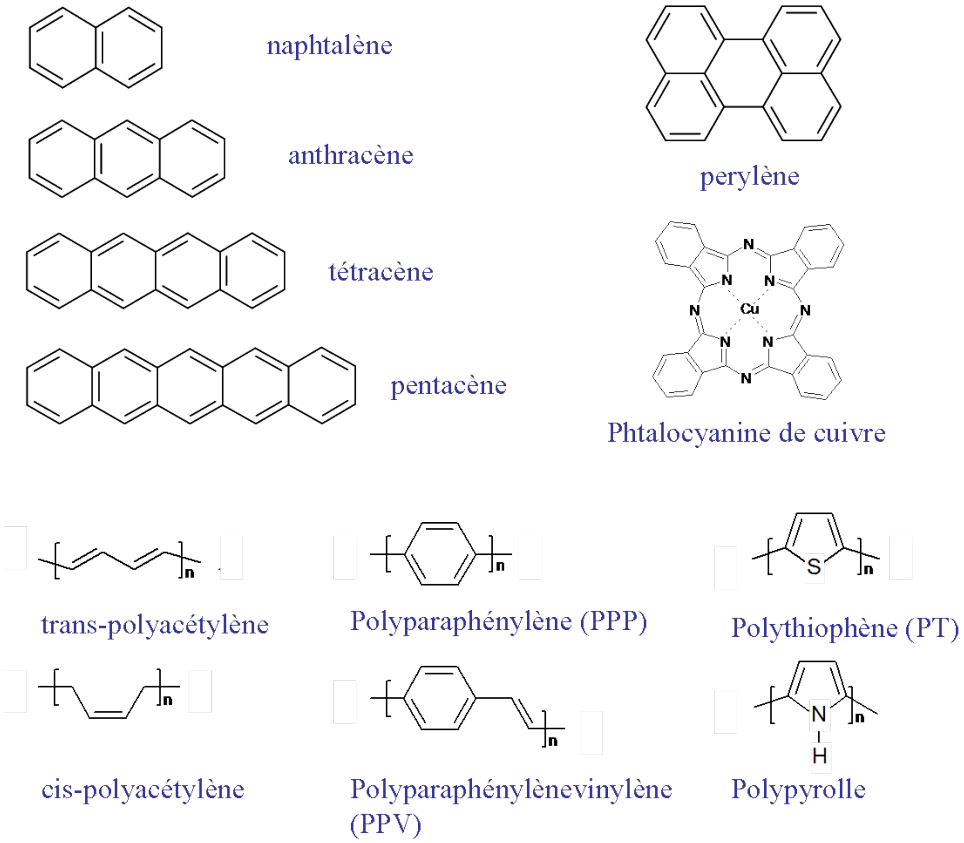


FIGURE 1.6 – Formules chimiques de quelques molécules organiques

Tout comme pour les semi-conducteurs inorganiques, on a un élargissement des niveaux causé par les interactions, en Bande de Valence (BV) liante π appelée LUMO [11] et en Bande de Conduction (BC) antiliante π^* appelée HOMO [12], séparés par une bande interdite, qui est le gap électronique en première approximation. En définitive, la structure électronique donne naissance à des liaisons σ fortes et à des liaisons π de plus faibles énergies. La bande interdite des polymères et des petites molécules conjuguées est assez grande (2-3eV), ce qui fait que la plupart des molécules organiques conjuguées en phase condensée sont des isolants ou du moins des semiconducteurs à grand gap (peu de porteurs excités thermiquement) (cis-PAC=10^{-7}-$10^{-8} S.m^{-1}$ et trans-PAC=10^{-3}-$10^{-2} S.m^{-1}$). Les propriétés conductrices d'un matériau sont caractérisées par la conductivité électrique $\sigma(S/cm)$) qui donne l'aptitude du matériau à conduire l'électricité, définie comme étant l'inverse de la résistance électrique $\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{J}{E}$ où $\rho(\Omega.cm)$ est la résistivité électrique [13], $J(A/cm^2)$ la densité de courant, et $E(V/cm)$ le champ électrique. La conductivité des métaux (conducteurs) va de 4.10^4 (Plomb) à 6.10^5 (Argent), alors qu'elle est seulement de quelques S/cm pour les semi-conducteurs organiques (Fig. 1.9), jusqu'à ce que Heeger, MacDiarmid et Shirakawa obtiennent sur un trans-PAC dopé par de la vapeur d'iode une conductivité de 3000S/cm [10], à tel point qu'on qualifie ces semi-conducteurs organiques dopés de Polymères Conducteurs ou même de métaux organiques, ou semi-conducteurs dégénérés (Polyaniline, PEDOT-

11. LUMO=*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*
12. HOMO=*Highest Occupied Molecular Orbital*
13. La relation entre la résistance et la résistivité électrique est $R(\Omega) = \rho(\Omega.cm) \times \frac{l(cm)}{S(cm^2)}$ où l et S sont respectivement la longueur et la surface du conducteur électrique

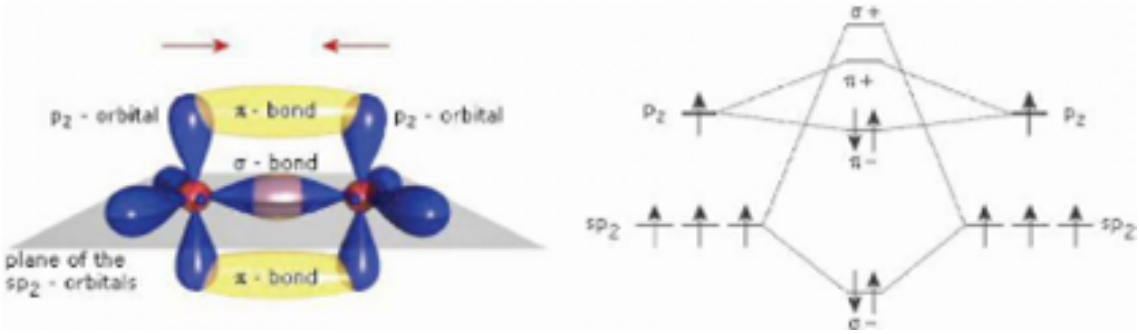


FIGURE 1.7 – Orbitales sp^2 et doubles liaisons

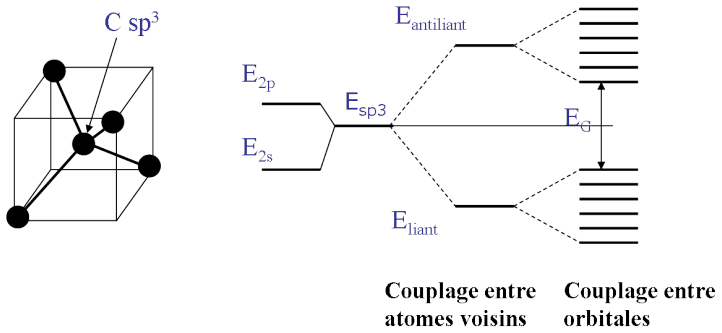


FIGURE 1.8 – Structure de bande du solide organique parfait

PSS [14]).

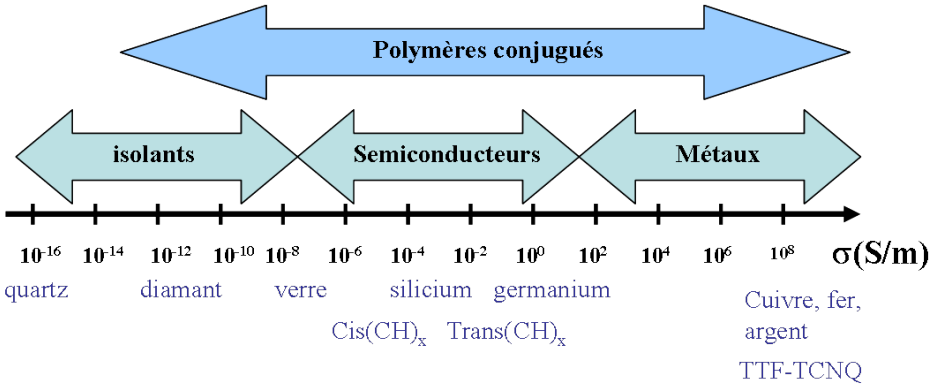


FIGURE 1.9 – Echelle de conductivité électrique

D'une façon générale, le caractère conducteur des matériaux organiques peut être obtenu par :

- dopage par réaction d'oxydation (type p), ou par réaction de réduction (type n), plus rare ;
- injection électrique sous champ électrique à l'aide d'électrodes métalliques
- création de porteurs dans le matériau par excitation lumineuse

Cependant à la différence des semi-conducteurs inorganiques où le dopage conduit

14. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate) est un polymère dopé non pas par un accepteur d'électrons tel que I_2 comme dans le PAC, mais électrochimiquement par insertion de contre-ions qui sont des petits ions ou des polyélectrolytes

simplement à l'ajout d'un trou dans la BC (n) ou l'ajout d'un électron dans la BV (p), le dopage par réaction d'oxydation (p) dans les polymères se fait par « pompage » d'un électron de la chaîne. Ce déficit localisé en électron affaiblit considérablement les liaisons carbone-carbone et provoque un réarrangement des positions des carbones, conduisant à la formation d'une charge positive qui se propage le long de la chaine, en introduisant une déformation locale du réseau et en déplaçant un niveau d'énergie dans le gap.

Dans le polymère π-conjugué, le défaut (charge positive) introduit une permutation des doubles et simples liaisons. Cette déformation peut conduire à deux types de structures (Fig. 1.10) :

- une structure à énergies différentes. On parle de système non-dégénéré, comme dans le cas du PPP [15] ou du polythiophène qui présente deux formes résonnantes (aromatique et quinonique) (Fig.1.10). La charge positive de spin 1/2, plus la déformation, est l'espèce transporteuse de charge, une quasi-particule de type polaron. Un second polaron peut apparaitre sur un autre segment de chaîne, ou bien une seconde charge de même signe conduit à l'association sous forme d'un bipolaron plus stable et sans spin.
- une structure à même énergie, qu'on appelle système dégénéré, et dont le prototype est le trans-PAC, où la charge positive donne une quasi particule de type soliton.

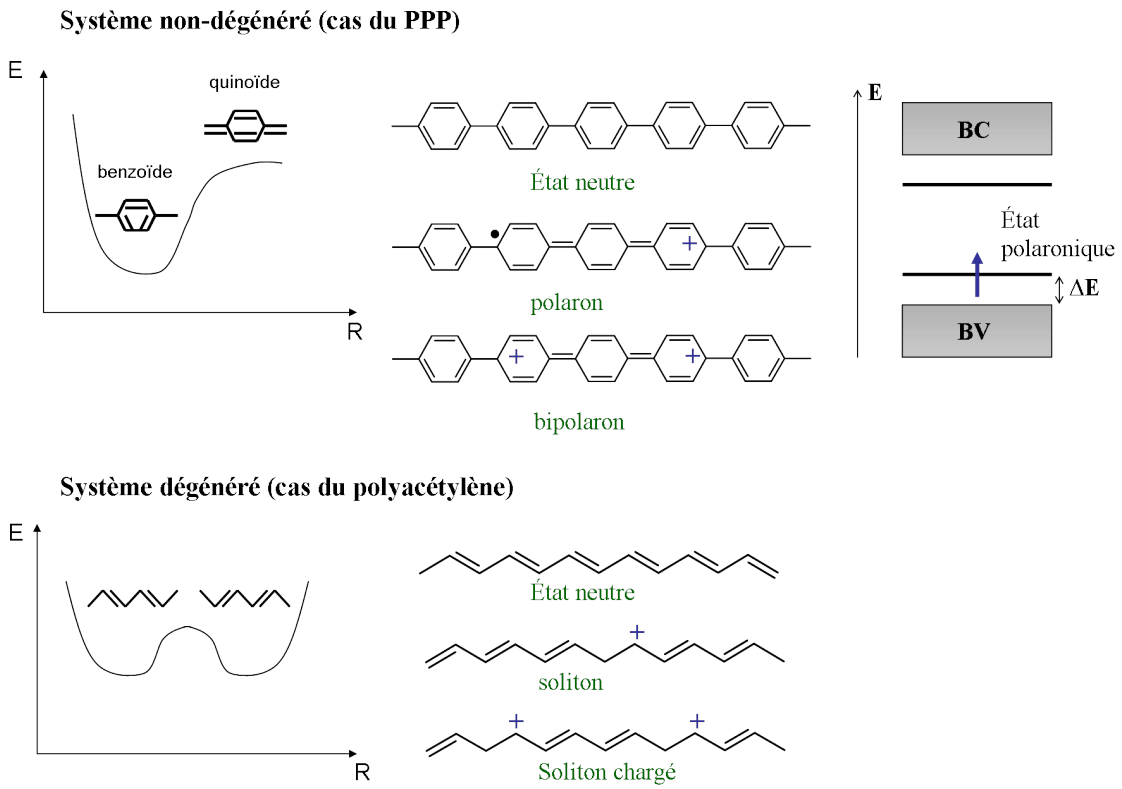


FIGURE 1.10 – Formation de polaron et soliton

Alors que dans les cristaux semi-conducteurs inorganiques (Silicium, Germanium) le transport des charges s'effectue dans des bandes d'états délocalisés (dues aux fortes liaisons covalentes entre atomes et à l'existence d'un ordre à grande distance), dans les semi-conducteurs organiques les liaisons covalentes intramoléculaires et les liaisons

15. polyparaphenylène

faibles intermoléculaires (Van der Waals) contraignent les porteurs de charge, ou plutôt les polarons, à se localiser fortement sur les molécules, et ce même dans les cristaux organiques (pentacène). Le transport des charges est assuré par un mécanisme de saut (« hopping »), qui est en fait un mécanisme d'effet tunnel assisté par les vibrations du réseau (les phonons) [16], comme à l'œuvre dans les inorganiques lorsque les porteurs sont piégés dans les défauts structuraux ou chimiques. Ce mécanisme introduit, dans les cristaux organiques, des états d'énergie localisés dans la bande interdite. Ce modèle proposé par Conwell et Mott est caractérisé par le taux de transition entre sites localisés i et j séparés de r_{ij} et d'énergies E_i et E_j (Miller et Abrahams) [21] : $\gamma_{ij} = \nu_0.e^{-2\gamma r_{ij}} e^{\frac{-(E_i - E_j)}{kT}}$

Un autre paramètre décrit mieux les propriétés électriques que la conductivité : la mobilité qui intervient dans l'expression de la conductivité $\sigma = nq\mu$. Cette grandeur en $cm^2V^{-1}s^{-1}$ est intrinsèque car la conductivité dépend de la concentration en porteurs libres qui est faible dans les organiques à l'état non dopé ($\approx 10^{-10}cm^{-3}$). Dans le mécanisme de saut, la mobilité est censée augmenter avec la température, ce qui n'est pas le cas pour des matériaux monocristallins de grande mobilité comme le pentacène ou le sexithiophène utilisés dans les OFETs. Le PPV a une mobilité de $10^{-4}cm^2V^{-1}s^{-1}$, le pentacène $1,5cm^2V^{-1}s^{-1}$, équivalent du Silicium amorphe, le polysilicium $50 - 100cm^2V^{-1}s^{-1}$ et le Silicium cristallin $300 - 900cm^2V^{-1}s^{-1}$. La mobilité dans les semi-conducteurs organiques est difficile à corréler avec le type de cristallinité car il existe des régions amorphes et cristallines. La mobilité peut être déterminée par la technique temps de vol [17], et est donnée par la loi empirique $\mu = \mu_0 \exp\left[-\frac{\Delta}{kT} + B\left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0}\right)\sqrt{E}\right]$ observée dans le PVK [22].

1.3 Principe de fonctionnement des OLEDs

1.3.1 Limitation du courant par l'injection ou le transport

Alors que dans les dispositifs électroluminescents à semi-conducteurs inorganiques l'électroluminescence résulte de la recombinaison de porteurs (électrons et trous) issus de deux zones dopées différemment (jonction pn des LEDs inorganiques), dans les dispositifs électroluminescents utilisant des matériaux organiques (OLEDs), l'électroluminescence trouve son origine dans la recombinaison de porteurs qui proviennent de l'injection au niveau des contacts électrode-organique, autrement dit elle peut refléter la dissymétrie entre les travaux de sortie des électrodes (Fig. 1.11). Quand on intercale un matériau organique entre une cathode et une anode, c'est la différence d'énergie entre respectivement le travail de sortie [18] de l'anode et le niveau HOMO, et le travail de sortie de la cathode et le niveau LUMO qui sera déterminante pour les barrières d'injection, mais selon que le matériau est isolant (MIM [19]) ou conducteur par dopage (MSM [20]), la forme des bandes à l'interface ne sera pas la même. Dans le dispositif MSM il y a présence d'une charge d'espace. Cette charge d'espace est absente dans le dispositif MIM, pour autant que l'injection soit limitante ; la configuration du schéma d'énergie est alors à bande rigide. Afin d'optimiser le fonctionnement, le choix des élec-

16. *Phonons assisted tunneling*
17. *Time of Flight*, temps de vol
18. niveau de Fermi du métal
19. Métal Isolant Métal
20. Métal Semiconducteur Métal

trodes est déterminant pour minimiser les barrières énergétiques aux contacts. Mais une fois les porteurs injectés, il subsistera un déséquilibre dans le courant des trous et des électrons du fait de la différence des mobilités entre les électrons et les trous. Une stratégie améliorée consiste à adopter une structure bicouche ou multicouche qui permet d'obtenir un meilleur équilibre en optimisant les barrières à l'injection et permet de séparer le transport des électrons et trous [8].

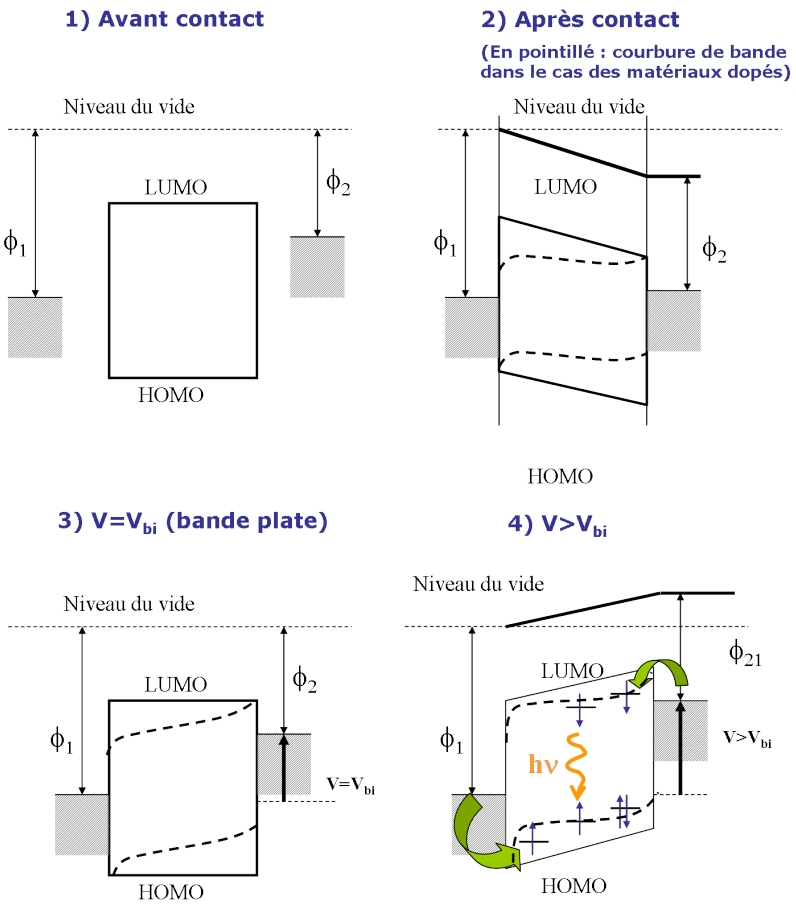


FIGURE 1.11 – Diagrammes d'énergie montrant différentes étapes dans le fonctionnement d'une OLED unicouche

Dans le cas des OLEDs, il convient de distinguer plusieurs cas pour décrire le diagramme d'énergie [23]. Tout d'abord la nature des électrodes : le cas où les 2 électrodes ont le même travail de sortie (W) que l'un des niveaux du SC organique (Affinité électronique AE ou potentiel d'ionisation PI) (contacts neutres). Si ce n'est pas le cas on parle de contacts non neutres. On distingue encore le cas où les électrodes sont identiques, du cas où elles sont différentes. Un autre facteur est la nature du semi-conducteur : si le SC est dopé (cas des polymères conducteurs), au moment du contact il se produit des courbures de bandes aux interface électrodes-SC (Fig. 1.11) car les charges diffusent, alors que dans le cas des SC non dopés (isolants), il n'y a pas de charges donc pas de diffusion et pas de courbure de bande (on parle de bande rigide cf. équation de Poisson avec $\Delta V = -\frac{\rho}{\epsilon_0} = 0$). C'est dans cette situation qu'on considère les OLEDs car les dopants joueraient le rôle de centre d'extinction de Luminescence.

1.3.2 La diode unicouche

Si l'on considère une simple couche avec 2 électrodes différentes après contact, le mécanisme d'électroluminescence se comprend par l'injection des porteurs au niveau des contacts, leur transport dans le SC et puis leur recombinaison suivie d'émission.

Ainsi pour qu'il y ait émission il faut injecter des électrons et des trous. Ceci nécessite que les électrodes soient différentes, soit une cathode de faible travail de sortie (ex. Al) et une anode avec un grand travail de sortie (ex. ITO) pour s'accorder aux niveaux d'énergie BC et BV du matériau. On parle d'injection bipolaire. Dans le cas où les électrodes sont identiques on aura simplement de l'injection unipolaire (hole-only device avec l'anode en Au, electron-only device avec une électrode en Ca). Ces situations ne permettent pas l'électroluminescence, mais sont utiles pour étudier les mécanismes d'injection. Dans une situation idéale, il devrait y avoir injection du même nombre d'électrons et de trous, transport et recombinaison, cependant la réalité est toute autre. En effet, tout d'abord, la barrière vue par les trous ($|W_{anode} - E_{HOMO}|$) est généralement différente de la barrière vue par les électrons ($|W_{cathode} - E_{LUMO}|$). On obtient donc un premier temps un deséquilibre au niveau de l'injection. Puis ensuite le transport des porteurs est régi par la mobilité (et non pas de la conductivité qui dépend de n et de la densité des porteurs selon $\sigma = nq\mu$) et est différente pour les électrons et les trous sauf dans le cas des matériaux ambipolaires [21]. Ces deux écarts à l'idéalité dûs à la nature du matériau générent un déséquilibre manifeste entre les flux des porteurs et donc inévitablement des pertes dans le rendement. Dans le cas du couple ITO ($W_{ITO} = 5eV$)/Al ($W_{Al} = 4.1eV$), il y un déficit d'électrons. Pour remédier à ce problème, on peut changer le type d'électrode. Pour l'anode, le matériau le plus généralement utilisé est l'ITO, et la cathode en Aluminium peut être remplacée par le calcium ($W_{Ca} = 2.9eV$) qui présente un travail de sortie plus faible, donc une injection améliorée d'électrons ; toutefois ce métal est très réactif.

1.3.3 La diode multicouche

On pourrait penser à un autre matériau pour mieux placer les niveaux HOMO et LUMO, ce qui est plus difficile, ou encore choisir un matériau ambipolaire. Ces deux dernières contraintes peuvent être contournées, si on adopte une structure bicouche avec une couche transporteuse de trous (Hole Transporting Layer-HTL) et une couche transporteuse d'électrons (Electron Transporting Layer-ETL), soit l'équivalent d'une hétérojonction organique (Fig. 1.12). Par ce biais on optimise le dispositif, en agissant séparément sur l'injection et le transport de chacun des porteurs. Un des deux matériaux doit également être luminescent. Dans cette situation le déséquilibre sera régulé par l'hétérojonction, en particulier dans le cas ITO/Al, les trous majoritaires vont s'accumuler à l'interface organique-organique, cette accumulation va augmenter le champ électrique dans le compartiment cathodique, et améliorer l'injection des électrons. Cependant même dans cette situation, il peut encore subsister un courant de fuite. On peut compliquer encore la structure, comme par exemple différencier la zone où la recombinaison se produit (couche d'émission) et s'éloigner des électrodes. Pour confiner les porteurs, il est encore possible d'insérer des couches bloqueuses de trous ou d'électrons (Hole Blocking Layer -HBL, Electron Blocking Layer -EBL).

21. matériau transporteur à la fois des électrons et des trous. L'égalité ne peut être qu'approchée

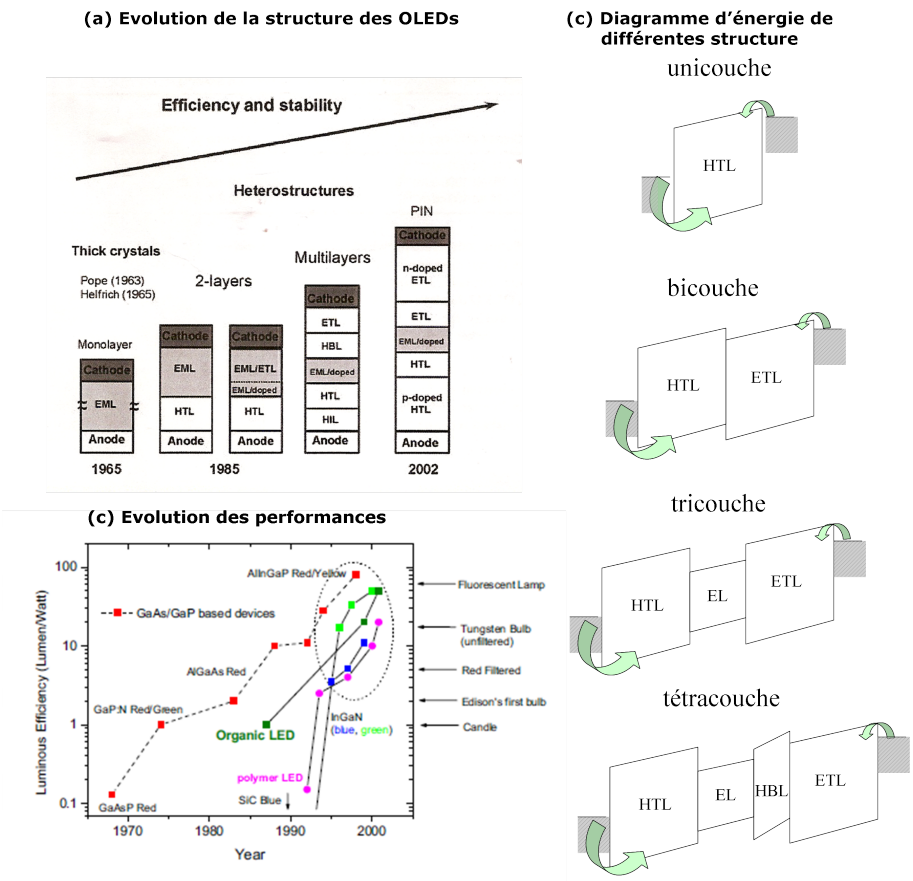


FIGURE 1.12 – Evolution de la structure des OLEDs (a), diagramme de bandes de différentes strutures (b) et évolution des performances (c) (HTL=Hole Transporting Layer, couche de transport d'électrons, ETL=Hole Transporting Layer, couche de transport de trous, EL=Emissive Layer, couche d'émission

En définitive, les propriétés des OLEDs dépendent de :
- la nature de la couche active ou des couches actives
- les électrodes et le niveau de Fermi
- la structure de la diode (uni, bi, multicouches)
- les méthodes mises en œuvre pour le dépôt

1.3.4 Evaluation des performances

L'effet de tous ces paramètres se retrouve dans une grandeur : le rendement quantique externe (RQE) défini comme le rapport en % du nombre de photons émis à l'extérieur de l'OLED sur le nombre de porteurs de charges injectés. Il est défini par $RQE(\%) = K_{coupl} \times RQI(\%)$ [24]

- K_{coupl} est le facteur de couplage optique (réflexion interne)
- $RQI(\%)$ est le Rendement Quantique Interne, qui est le nombre de photons émis à l'intérieur de l'OLED sur le nombre de charges injectées. Ce terme est le produit de trois termes $RQI = \eta_{rec} \times \eta_{exc} \times \eta_{PL}$

  1. La probabilité que les électrons et les trous se recombinent (Langevin) pour former des excitons est proche de 1 dans les matériaux organiques à cause

de leur faible mobilité. Le rendement η_{rec} est alors déterminé par l'efficacité de l'injection des électrons et trous, et donc l'optimisation de η_{rec} passe par un meilleur équilibre entre les 2 flux de porteurs $\eta_{rec} = \frac{J_R}{J_T}$ (Courant de recombinaison $J_R = J_e - J'_e = J_h - J'_h$, Courant total $J_T = J_e + J'_h = J_h + J'_e = J_R + J'_e + J'_h$ [22]).

2. η_{exc} est le taux de production des excitons radiatifs. Il est généralement inférieur à 1 à cause des recombinaisons non radiatives (Fig. 1.13). A cause de la statistique de spin, la fraction de singulet est $1/4 = 0.25$, et la fraction de triplet est de $3/4 = 0.75$. Comme c'est uniquement les états singulets qui sont radiatifs, $\eta_{exc} = 0.25$ pour les molécules fluorescentes. Cependant, il existe des molécules dites phosphorescentes où la présence d'atomes lourds permet de récupérer les états triplets par croisement intersystème (PhOLED [23]) et surtout de rendre non nulle leur force d'oscillateur d'où η_{exc} pouvant approcher 1 pour les molécules phosphorescentes.
3. η_{PL} rendement quantique de photoluminescence est la fraction des excitons produits qui se désexcitent de manière radiative. Il est généralement inférieur à 1.

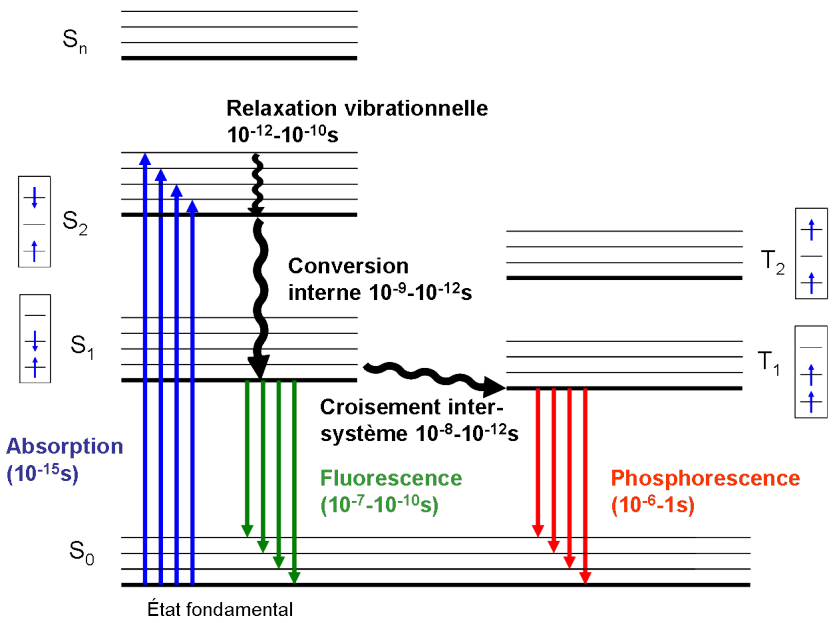


FIGURE 1.13 – Diagramme de Jablonski

Pour une molécule fluorescente (singulets) le Rendement Quantique Interne (RQI) est limité à 0.25. Si $n = 1.5$ (cas du verre), le Rendement Quantique Externe (RQE) maximum attendu est de $0.05 = 5\%$ dans le cas des OLEDs fluorescentes.
Deux autres grandeurs permettent d'évaluer les performances d'une OLED :

- le rendement en courant [24] en Cd/A qui est le rapport de la luminance (en Cd) sur le courant circulant dans la diode (A) $\eta_C = \frac{L}{I}$
- le rendement lumineux [25] (lm/W) qui est le rapport du flux optique sur la puissance électrique. $\eta_L = \frac{L \times \pi}{J \times V} = \eta_L \times \frac{\pi}{V}$; η_C et η_L dépendent de la sensibilité de l'œil

22. J'_h et J'_e sont les courants de fuite des trous et des électrons
23. Phosphorescent Organic Light-Emitting Diode
24. *Current efficiency*
25. *Luminous efficiency*

(réponse photopique), maximum dans la région verte, et les rendements sont bas dans le bleu et dans le rouge (cf. Annexe C).

Les différents paramètres sont schématisés sur la figure suivante (Fig. 1.14).

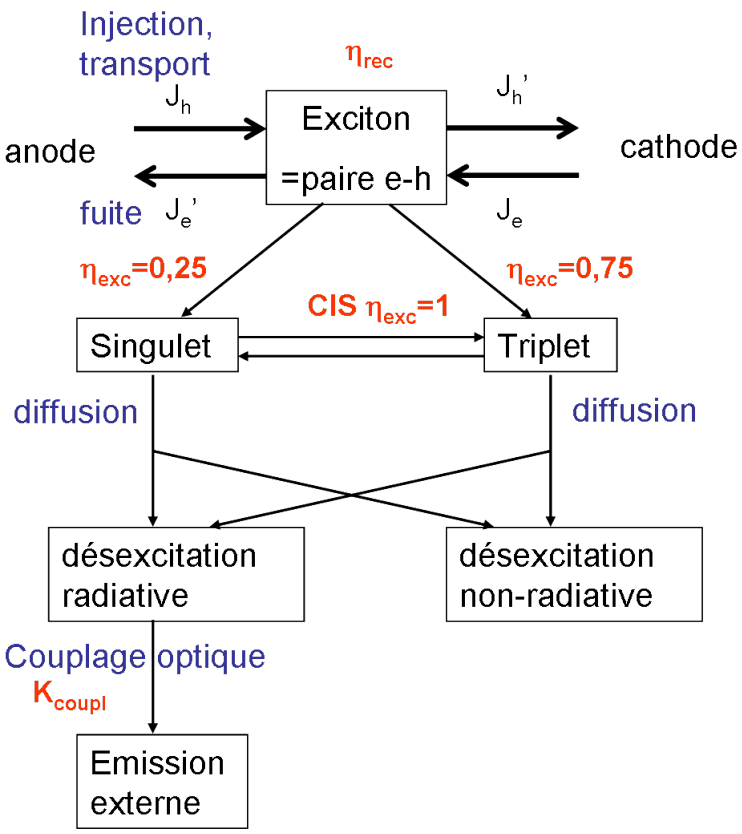


FIGURE 1.14 – Schéma des différents mécanismes

1.3.5 Optimisation des diodes

Chaque paramètre peut être optimisé de manière indépendante :

- l'optimisation de K_{coupl} passe par une meilleure extraction de la lumière à l'aide de structures qui minimisent les modes guidés
- l'optimisation de η_{rec} passe par un meilleur équilibrage des flux de porteurs. Comme pour une unicouche OLED, μ_e est différent de μ_h, la stratégie consiste à adopter un système multicouche avec des couches de différentes fonctionnalités HTL, ETL, EBL, HBL ..
- l'optimisation de η_{exc} est obtenue en utilisant différents matériaux phosphorescents bleus FIr(pic) (470nm), verts $Ir(ppy)_3$ (545nm), et rouge $Ir(btp)_2(acac)$ (612nm) [26].
- L'optimisation de η_{PL} passe par l'utilisation de matériaux à haut rendement de PL (rubrène jaune dopé dans AlQ_3).

Un autre aspect est l'évolution des excitons une fois formés :

- la désexcitation radiative vers l'état fondamental qui est ce que l'on cherche ;

26. FIr(pic)=bis(2-(4,6-difluorephenyl)pyridinato-N, C^2) picolinate
$Ir(ppy)_3$=fac tris(2-phenylpyridine) iridium
$Ir(btp)_2(acac)$=(bis(2-(2'-benzothienyl)-pyridinato-N,C3')iridium(acetylacetonate))

– le transfert résonnant à une autre molécule ;
– la diffusion des excitons, qui permet le transfert de leur énergie aux molécules voisines (avec pertes).

Les pertes peuvent être de plusieurs natures :

- la désexcitation non radiative vers l'état fondamental, avec en définitive production de chaleur
- la dissociation des excitons S : $S_1 \longrightarrow X^+ + X^-$
- l'interaction avec une charge : l'annihilation (quenching) exciton-polaron : S_1 ou $T_1 + X^\pm \longrightarrow S_0 + X^*$
- l'annihilation exciton-exciton : $T_1 + T_1 \longrightarrow S_1 + S_0$, particulièrement efficace pour les diodes phosphorescence en raison de la durée de vie des triplets
- le piégeage des excitons sur les centres non radiatifs.

Dans les semi-conducteurs inorganiques, l'exciton formé est, à cause de la délocalisation des niveaux électroniques et de l'effet d'écran, une paire électron-trou où l'interaction coulombienne est faible (gap optique ≈ gap éléctrique[27]). Il s'agit d'un état faiblement lié de type Wannier-Mott, tandis que dans les composés moléculaires, les excitons sont confinés sur les chromophores en raison de la faiblesse des interactions intermoléculaires des matériaux organiques (exciton de type Frenkel). Il s'agit d'une différence fondamentale : dans ce dernier cas les gaps électriques peuvent dépasser d'une fraction important d'électron-Volt (l'énergie de liaison de l'exciton) le gap optique. C'est une cause supplémentaire de perte de rendement énergétique (gap optique<gap électrique).

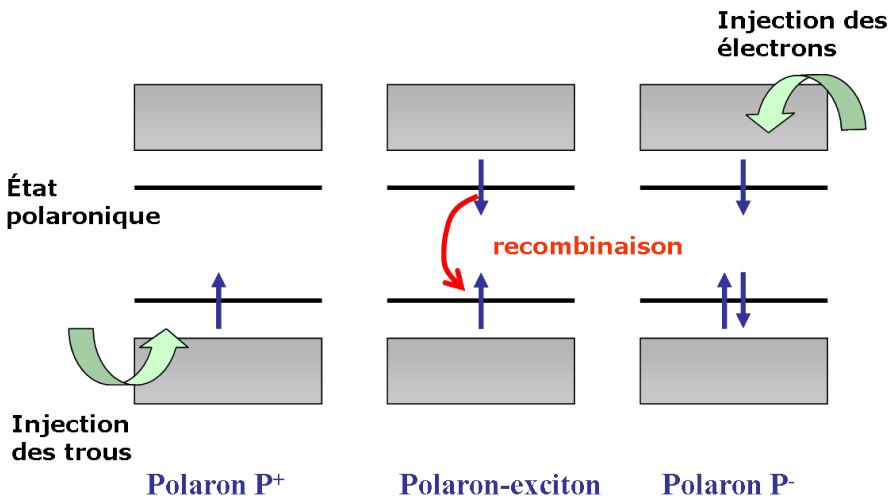


FIGURE 1.15 – Schématisation de l'injection et de la recombinaison (pour représenter les états polaronique sur ce schéma, on suppose qu'il existe dejà des charges présentes dans la matériau, qui relaxent pour donner un état polaronique)

27. La différence entre le gap optique et le gap électrique est due à deux effets : l'énergie d'interaction entre l'électron et le trous est forte (énergie de liaison de l'exciton) et la force d'oscillateur correpondant à la création directe d'une paire électron-trou est faible et correspond à la distance entre le haut de la BV et le bas de la BC (cf. 1.4.3 (Fig. 1.20))

1.3.6 Couleur des OLEDs

La couleur de la lumière émise par les OLEDs est évaluée à l'aide de différentes grandeurs : le spectre d'électroluminescence, le diagramme CIE(x,y) (Cf. Annexe), l'indice de rendu des couleurs (IRC), et la température de couleur dans le cas de la lumière blanche. Les exigences sont inverses selon qu'on envisage une utilisation de type écran (émission monochromatique bien saturée) ou de type éclairage (émission blanche). L'évolution des OLEDs la plus importante a eu lieu pour les OLEDs blanches ou White OLED (WOLED), où plusieurs approches ont été suivies :

1. Système dopé (système hôte-invité fluorescent ou phosphorescent), impliquant des transfert de Förster/Dexter [25, 26]
2. OLEDs blanches (White LEDs, WOLEDs) basées sur les émissions exciplexe/excimère [27, 28, 29, 30]
3. Structure à microcavités Fabry Perrot [31]
4. OLEDs avec des phosphores « down conversion » [32]
5. Molécule unique émettant dans le blanc [33, 34, 35]
6. Empilement d'OLEDs Rouges, Vertes, Bleues [36]
7. Juxtaposition d'OLEDs Rouges, Vertes, Bleues [37, 38]

1.3.7 Limitation du courant par l'injection

De nombreux paramètres sont interdépendants comme la mobilité qui dépend de la concentration d'impuretés. Parmi les paramètres, il y a :

- ceux qui influencent l'injection des porteurs : la position des niveaux d'énergie, la nature des interfaces
- ceux qui déterminent les propriétés de transport des charges injectées : la bande interdite, la morphologie, la mobilité des porteurs.

Dans les jonctions Métal-semi-conducteur, si on suppose que les métaux sont des conducteurs parfaits (ne donnant lieu à aucune chute de potentiel), il n'y a pas de courbure de bande dans le métal, mais uniquement dans le semi-conducteur. L'alignement des niveaux de Fermi se traduit par un flux de porteurs, (resp. d'électrons) depuis le SC vers le métal dans un contact rectifiant, et d'électrons depuis le métal vers le SC dans une jonction Ohmique (Fig. 1.16). Dans une jonction Schottky apparait une barrière de potentiel entre le métal et le SC : $\phi_B = \chi_m - \chi_s$. Cette barrière se trouve diminuée si on prend en compte l'effet de force image (Fig. 1.17). La barrière est diminuée de $\Delta\phi_B = \frac{-q^2}{\epsilon_S}\sqrt{\frac{Nd}{4\pi}}$

Si la barrière de potentiel à l'interface entre le contact rectifiant et le matériau organique est supérieure à 0.3eV [39], le courant est en général limité par l'injection (contact-limited current), et le mécanisme d'injection fait appel à l'émission thermoélectronique. Dans ce cas l'énergie cinétique d'un porteur de charge augmente avec T, ainsi la probabilité qu'un porteur franchisse la barrière de potentiel augmente avec T, et le courant induit thermiquement obéit à la Loi de Dushman-Richardson (1.1). Les charges injectées sont attirées dans le volume par le champ électrique.

$$J_0 = AT^2 e^{\frac{-\phi_B}{kT}} \tag{1.1}$$

Si le champ dans le matériau augmente, la barrière de potentiel vue par les électrons du métal diminue en relation avec la diminution de l'effet de la force image. Cette

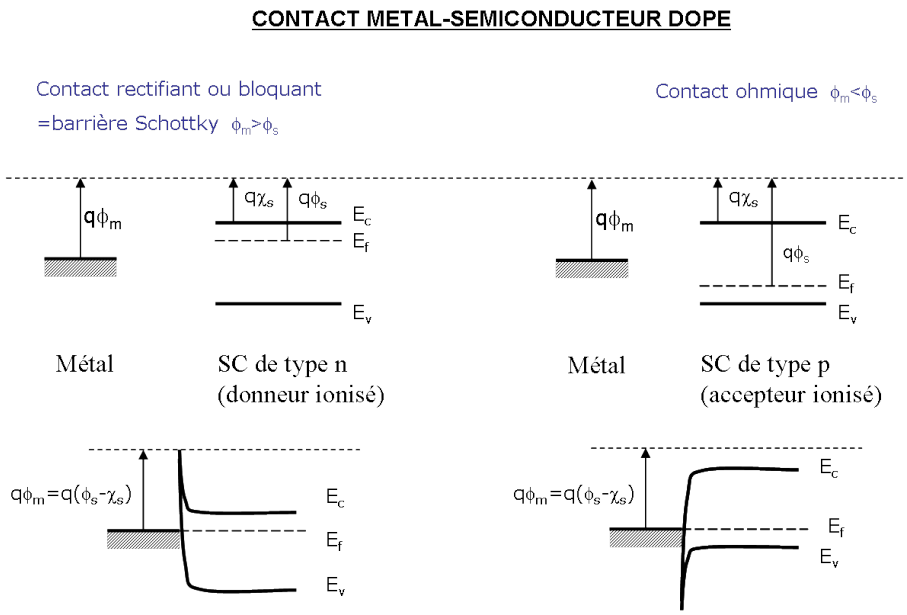


FIGURE 1.16 – Les deux types de contact métal-semiconducteur

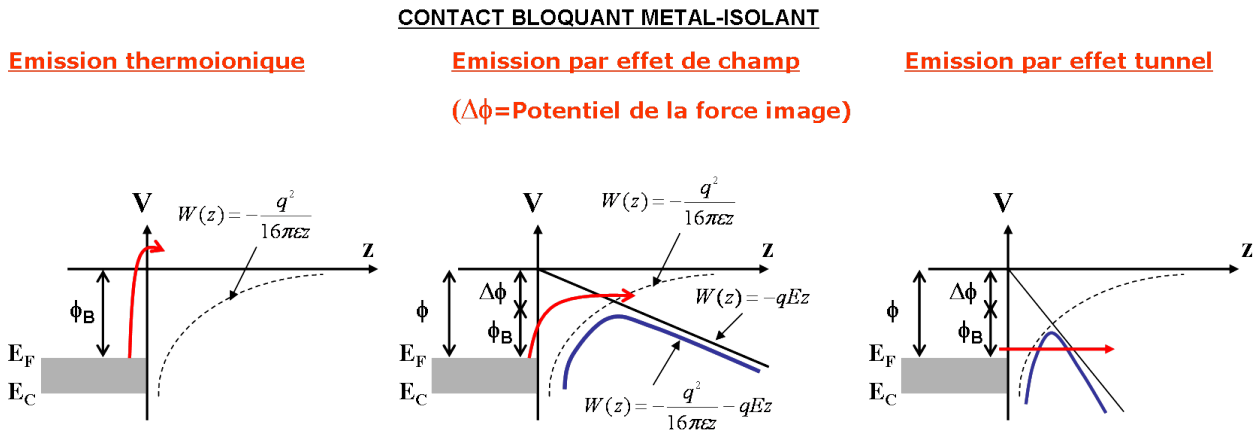


FIGURE 1.17 – Différentes émissions dans les contacts bloquants

émission thermoélectronique par effet de champ se nomme injection Schottky et suit la loi précédente (1.1) corrigée pour donner la loi de Richardson-Schottky (4.23).

$$J_0 = AT^2 e^{\frac{-\phi_B - \sqrt{\frac{q^3 E}{4\pi\epsilon}}}{kT}} \tag{1.2}$$

A des champs encore plus élevés, la barrière se déforme et devient triangulaire. La vision classique est remplacée par une vision quantique, où la probabilité de présence de l'électron de l'autre coté de la barrière est augmentée. Il apparait un courant par effet tunnel qui augmente avec le champ. L'effet tunnel dépend de la hauteur ainsi que de la barrière de potentiel et l'équation est du type Fowler-Nordheim (4.24). Dans l'expression, le pré facteur comporte un terme en E^2 et l'argument dans l'exponentielle comporte une puissance 3/2 du potentiel de la barrière.

$$J_0 = \frac{q^3 E^2}{8\pi h \phi_B} e^{-\frac{4}{3}\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}\frac{\phi_B^{3/2}}{qE}} \tag{1.3}$$

L'équation Fowler-Nordheim fait intervenir le champ électrique E à la fois dans le préfacteur et dans l'argument de l'exponentielle : $J_0 = BE^2 e^{-\frac{b}{E}}$ avec $B = \frac{e^2}{8\pi h \phi_B}$ et $b = \frac{8\pi\sqrt{2m^*}\phi_B^{\frac{3}{2}}}{3hq}$

Toutes ces expressions précédentes donnent la valeur du courant de saturation J_0 dans l'expression de l'équation de Shockley (1.4) pour la diode :

$$J = J_0 \left(e^{qV/kT} - 1\right) \tag{1.4}$$

1.3.8 Limitation du courant par le transport

En revanche si la barrière de potentiel est inférieure approximativement à 0.3eV, ou dans le cas d'un contact ohmique, l'électrode agit comme un réservoir d'électrons facilement injectables. Il existe une quantité importante de charges dans la structure. Le courant limité par la charge d'espace, qui suit une loi carrée de Mott-Gurney (ou de Child), est $j = nq_{inj}v = \frac{q_{inj}v}{Sd}$, avec $q_{inj} = CV$,$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d}$, et $v = \mu E$, on obtient $j_{SCLC} \approx \epsilon\epsilon_0 \frac{\mu V^2}{d^3}$. La formule exacte s'obtient à l'aide des équations suivantes dans le cas d'un isolant sans pièges (Trap-free Insulator) :

- Equation de transport $j = nqv = nq\mu E$
- Equation de Poisson $\frac{\epsilon\epsilon_0}{q}\frac{\partial E}{\partial x} = n$
- Equation de continuité $\frac{\partial j}{\partial x} = 0$. Condition limite $E(x) = 0$ (milieu semi infini)

On aboutit à des profils de champs et de densité : $E(x) = \sqrt{\frac{2j}{\epsilon\epsilon_0}x}$ et $n(x) = \sqrt{\frac{j\epsilon\epsilon_0}{2q\mu}}\sqrt{\frac{1}{x}}$

Finalement l'équation (4.25) obtenue est en V^2 avec le facteur 9/8 [28] :

$$j_{SCLC} = \frac{9}{8}\epsilon\epsilon_0 \frac{\mu V^2}{d^3} \tag{1.5}$$

Dans les cas de présence de pièges (distribués de manière discrète, profonds et peu profonds, ou distribution continue), s'ajoutent à la densité des porteurs générés thermiquement à l'équilibre n_{0t}, des porteurs n_t, qui donne au final une mobilité effective dans le cas de pièges distribués discrètement, alors que dans le cas continu (exponentiel ou gaussien), l'expression est bien plus compliquée et est $J \propto \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}}$. Dans la littérature, le courant est bien modélisé dans les systèmes unicouche et unipolaires [29] (électrons [40], trous [41, 42, 43, 44]). Par contre la modélisation dans un système bipolaire et unicouche [23, 45, 46, 47] devient compliquée. La modélisation du transport concerne aussi les systèmes bicouches [48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64]. La théorie de l'injection bipolaire de Parmenter et Ruppel conduit également à une loi en V^2 [65].

28. Bien souvent la mobilité intervenant dans l'expression est dépendante du champ et suit une loi de Poole-Frenkel $\mu(E,T) = \mu^* e^{\delta/kT} e^{\gamma\sqrt{E}} = \mu(E=0)e^{\gamma\sqrt{E}}$

29. injection d'un seul type de porteur, électrons ou trous

1.4 Les Quantum Dots

1.4.1 Du semiconducteur massif au puits quantique

Densité d'état En passant du semiconducteur inorganique massif à des matériaux où le mouvement d'un porteur de charge (electron ou trou) est restreint dans certaines directions de l'espace, les propriétés électroniques et optiques se trouvent modifiées. Dans le massif, il n'y a aucune restriction, alors que dans les systèmes 2D tels que les puits quantiques, une particule est confinée dans 1 direction de l'espace ; dans les systèmes 1D tels que les fils quantiques la particule est confinée dans 2 directions de l'espace, alors que dans les systèmes 0D tels que les Quantum Dots [30] la particule est confinée dans les 3 directions de l'espace. Dans une boite quantique, l'énergie est donnée par l'expression suivante :

$$E^{n,l,m} = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m}\left(\frac{l^2}{L_x^2} + \frac{n^2}{L_y^2} + \frac{m^2}{L_z^2}\right)$$

L'effet de taille quantique apparaît pour des distances inférieures à la longueur d'onde thermique de De Broglie $\lambda_{Broglie} = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{3m^*_{e,h}kT}}$. [31].

Ainsi en passant d'un semiconducteur massif au Quantum Dot les propriétés électroniques changent (Fig. 1.18) [66] ; en particulier les niveaux énergétiques, qui forment un quasi-continuum dans le massif, forment un spectre d'énergie discret comme dans les atomes. C'est pourquoi on qualifie quelquefois les QDs d' « atomes artificiels ».

Spectroscopiquement la caractérisation la plus évidente des Nanocristaux par rapport au massif est l'effet de décalage vers le bleu de l'absorption et de l'émission (« blue shift »). La quantité qui caractérise bien ce dernier point est la densité d'état (1.6) qui donne la distribution des états accessibles pour un porteur dans le système confiné correspondant :

$$N_{3D}(E) = \frac{\sqrt{2}m_e^{3/2}}{\pi^2\hbar^3}E^{1/2} \tag{1.6}$$

$$N_{2D}(E) = \frac{m_e}{\pi\hbar^3} \tag{1.7}$$

$$N_{1D}(E) = \frac{\sqrt{2}m_e^{1/2}}{\pi\hbar}E^{-1/2} \tag{1.8}$$

$$N_{0D}(E) = \delta(E) \tag{1.9}$$

Dans ce dernier cas, qui est celui des QDs, le spectre est donc discret et en particulier l'émission sera constituée d'une seule raie à une énergie bien spécifique de la taille du nanocristal.

1.4.2 Structure de Bande du CdSe massif

Avant de nous intéresser aux propriétés spectroscopiques et optiques des nanocristaux de Séléniure de Cadmium CdSe, il faut nous pencher sur le cas du massif.

La structure de bande des semi-conducteurs massifs est bien connue grâce aux outils de la mécanique quantique et de la physique du solide. Pour connaître les états

30. La traduction est *boite quantique* ou bien *point quantique*
31. m_e^* et m_h^*, sont la masse effective de l'électron et du trou

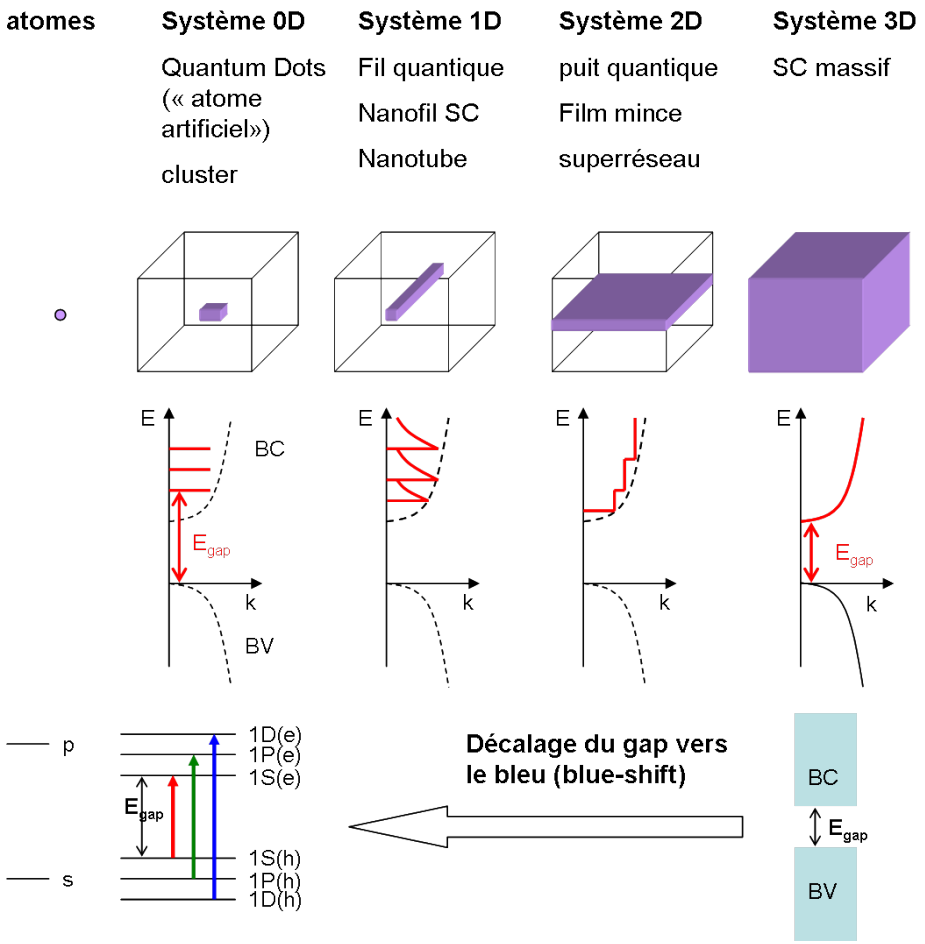


FIGURE 1.18 – Passage du semiconducteur massif au Quantum Dot

électroniques dans un cristal semi-conducteur, on résout l'équation de Schrödinger pour un électron soumis au potentiel des noyaux du réseau cristallin (si on suppose le cristal parfait) ainsi qu'au potentiel des autres électrons (interaction coulombienne électron-électron). La résolution analytique de l'équation de Schrödinger s'avère ardue. On obtient intuitivement une idée des niveaux d'énergie électronique si on considère une molécule simple telle que H_2. La résolution de l'équation de Schrödinger pour ce système mène à une levée de dégénérescence des niveaux de chaque atome d'hydrogène, soit à 2 états d'énergies couplées (Orbitales Moléculaires Liantes de basse énergie et anti-liante de haute énergie), résultat de l'hybridation des orbitales atomiques. Si on étend ce raisonnement à un système de N atomes (cas d'un cristal de silicium), on comprend aisément l'apparition de N niveaux formant des bandes d'énergie. Il n'existe pas d'états pour certaines énergies (Bande interdite ou Gap) (Fig. 1.18).

Un bon moyen pour obtenir les niveaux d'énergie d'un cristal semi-conducteur, consiste à exploiter les propriétés de symétrie du cristal. Le théorème de Bloch nous dit qu'un électron soumis à un potentiel ayant la périodicité du réseau possède des fonctions d'ondes dites de Bloch (1.10) dans l'approximation de la fonction enveloppe.

$$\Psi_{nk}(r) = \sum c_{nk} e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{nk}(r) = u_0(r) \sum c_{nk} e^{i\vec{k}\vec{r}} = u_0 \phi(r) \tag{1.10}$$

où $u_k(r+T) = u_k(r)$ est la partie ayant la périodicité du réseau et $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ est la partie onde plane (k=vecteur d'onde, n=indice de bande). Cette simplification permet

d'obtenir les états électroniques pour chaque valeur de k. C'est ce qu'on appelle le diagramme des bandes ou structure des bandes E(k) (méthode k.p). Les diagrammes de bande pour les semi-conducteurs classiques Si, Ge et GaAs sont en général réduits à la première bande (l'endroit où se passent les transitions optiques). On distingue les semi-conducteurs directs tels que GaAs où le gap est, au centre k=0, au minimun d'énergie entre la BC et la BV, et les semi-conducteurs indirects tels que le silicium. L'étude des électrons supposés libres évoluant dans le potentiel du réseau est caractérisée par une masse effective m^* telle que $\frac{1}{m^*} = \frac{\delta^2 E}{\delta k^2}$. Ainsi dans l'approximation de la masse effective (forme parabolique), l'hamiltonien $H = \frac{p^2}{2m} + V_{at}$ de l'équation de Schrödinger $H\left|\Psi_{nk}(r)\right\rangle = E_{nk}\left|\Psi_{nk}(r)\right\rangle$, devient $H = \frac{p^2}{2m^*}$, et les valeurs pour la BC et BV sont $E(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*}$ et $E(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*}$(valeurs propres). Pour le Séléniure de Cadmium CdSe, qui est un semi-conducteur II-VI à gap direct, la BV est constituée des orbitales p du Se ($[Se] = [Kr]3d^{10}4s^2 4p^4$) que complètent 2 électrons de l'orbitale s du Cd ($[Cd] = [Kr]4d^{10}5s^2$), tandis que la BC est formée à partir de l'orbitale s de Cd vidée de ses électrons [67].

- La courbe de dispersion pour la BC est parabolique, et est dégénérée 2 fois pour des raisons de spin (les électrons sont des fermions de moment de spin s_e=1/2 en unité h)
- La courbe de la BV est plus complexe [68]

Dans une structure de réseau cubique (Blende), le niveau de la BV est dégénéré 6 fois en k=0. Cette dégénérescence est levée par le fort couplage spin-orbite dans le Sélénium. En effet les électrons dans les états p, de moment de spin s=+1/2, interagissent avec le champ magnétique créé par le mouvement orbital des électrons (moment angulaire orbital l=1 $\times$ h). Les états sont décrits à l'aide de la technique de Clebsch-Gordan qui consiste en l'addition des moments angulaires et la définition du nombre quantique moment angulaire total J=m+l. On a deux états : J=1/2 et J=3/2. Ces 2 sous-bandes sont séparées par la constante de couplage spin-orbite (SO=420meV dans CdSe). L'état J=3/2 est dégénéré en 4 états différenciés par la projection sur l'axe du cristal du moment angulaire $J_z = 3/2, 1/2, -1/2, 3/2$. Ainsi l'état $J = 3/2$ est dédoublé en 2 bandes de courbures et donc de masses effectives différentes :
$\left|J = \frac{3}{2}; J_z = \pm\frac{3}{2}\right\rangle$: Bande de trous lourds (HH : Heavy Hole)
$\left|J = \frac{3}{2}; J_z = \pm\frac{1}{2}\right\rangle$: Bande de trous légers (LH : Light Hole)
L'état J=1/2 est quand à lui dégénéré 2 fois et séparé des 4 dernières bandes.
$\left|J = \frac{1}{2}; J_z = \pm\frac{1}{2}\right\rangle$: Bande Spin Orbit Split-Off (SO)

Dans une structure de réseau hexagonal (Wurtzite), la quadri-dégénérescence des états des trous est elle aussi partiellement levée par le champ cristallin (Crystal field splitting) donnant naissance aux doublets de Kramer A et B (Fig. 1.19).

1.4.3 Propriétés optiques du CdSe massif

Lorsqu'on excite optiquement un semi-conducteur intrinsèque de manière résonnante ($h\nu_{exc} = E_g$) ou non résonnante ($h\nu_{exc} \geq E_g$), on fait passer un électron du haut de la BV vers le bas de la BC créant une paire électron trou formant un état lié par interaction coulombienne (exciton de Wannier-Mott) (Fig. 1.20). Chaque porteur relaxe

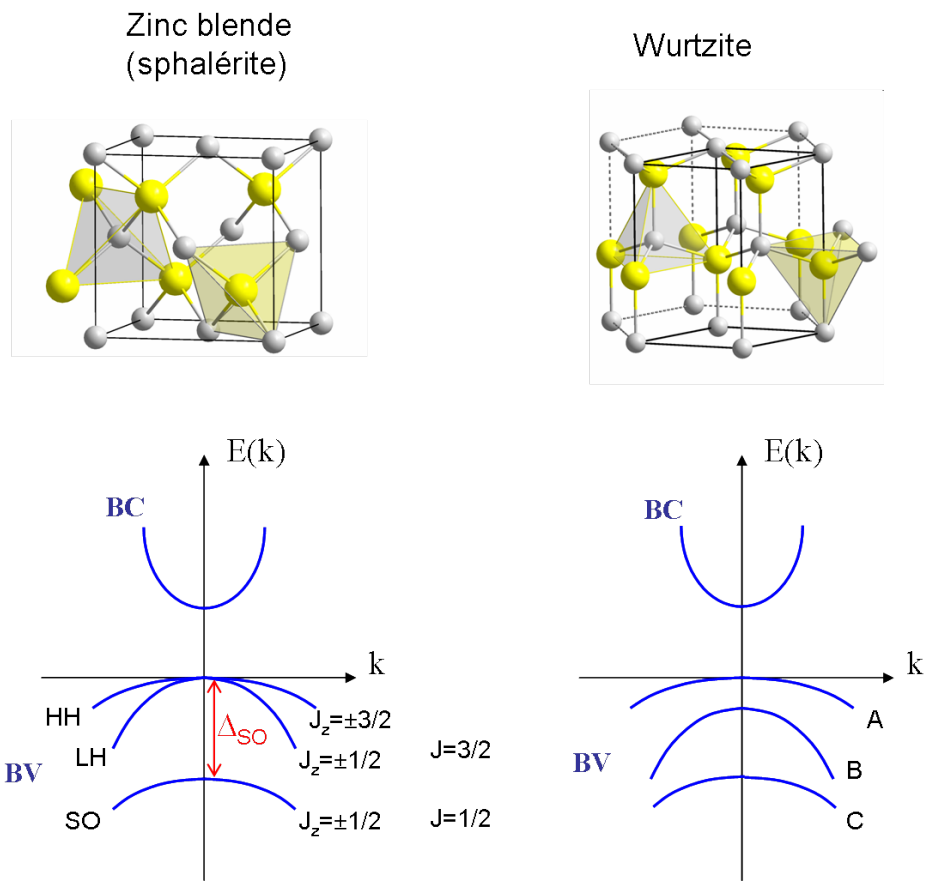


FIGURE 1.19 – Relation de dispersion des QDs CdSe Zinc blende et wurtzite

	atome d'hydrogène	**exciton**
énergie de liaison	$E_0 = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = -13.6eV$	$E_{B,exc} = -\frac{\mu e^4}{8\{\epsilon_0 \epsilon_r^2 h^2} = -\frac{\mu}{m_e \epsilon_r^2} E_0 = 16meV$
rayon de Bohr	$a_0 = \frac{\epsilon_e h^2}{\pi m_e e^2} = 0.529A$	$a_{B,exc} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_e h^2}{\pi \mu_e e^2} = \frac{m_e \epsilon_r}{\mu} a_0 = 56A \approx 100a_0$

TABLE 1.1 – Analogie entre l'exciton et l'atome d'hydrogène (a_0=rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène, $a_{B,exc}$=rayon de Bohr de l'exciton)

dans sa bande par émission de phonons (optique ou acoustique). La paire électron-trou se recombine de manière radiative (fluorescence) mais l'énergie du photon émis est abaissée de la valeur énergétique du Gap par une énergie correspondant à l'énergie de liaison de l'exciton $h_{em} = E_g + E_{exc}$ ($E_{exc} < 0$) qui est faible en raison de la permittivité élevée du matériau.

Les états excités des QDs s'obtiennent en faisant passer un électron de la BV vers la BC, en créant ainsi une paire électron trou relaxant vers l'exciton. Avant de décrire les différents niveaux d'énergie dans un quantum dot, on définit le rayon de Bohr de l'exciton et l'énergie de liaison de l'exciton par analogie avec l'atome d'hydrogène (interaction électron-proton) (Fig. 1.21). Dans l'atome d'hydrogène c'est la masse de l'électron qui compte car $m_p >> m_e$, alors que dans l'exciton intervient la masse effective m^* : $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$.

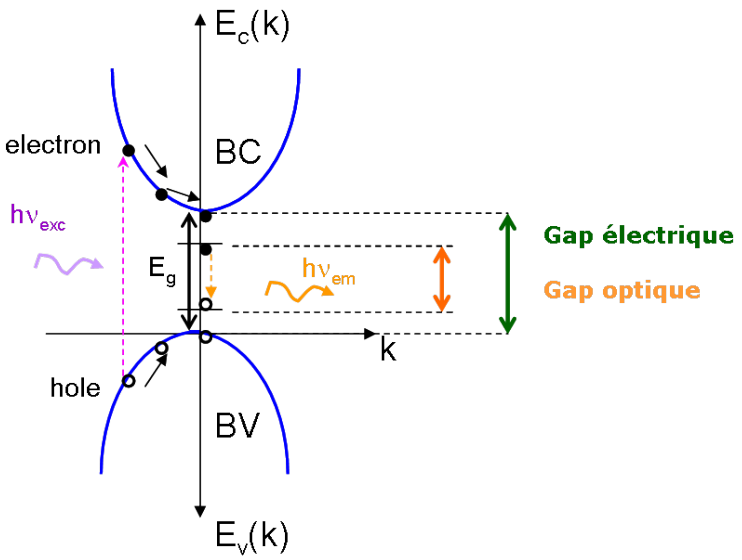


FIGURE 1.20 – Représentation de l'excitation optique sur la courbe de dispersion E(k)(E est l'énergie et k le vecteur d'onde)

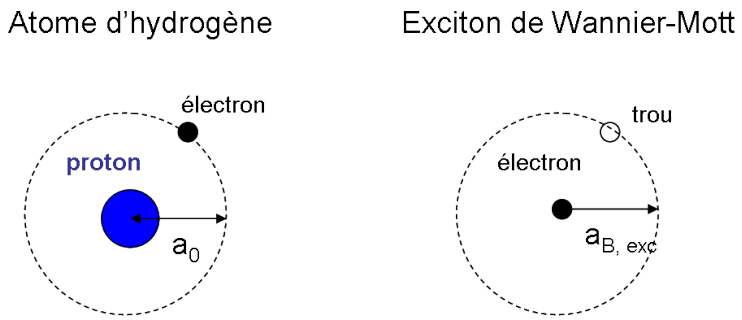


FIGURE 1.21 – Analogie entre l'exciton et l'atome d'hydrogène

1.4.4 Niveaux électroniques des QDs CdSe.

Lors de la création des excitons dans un nanocristal (NC), les deux échelles de taille pertinentes sont le rayon de Bohr de l'exciton $a_{B,exc}$ et le rayon R du nanocristal. Il convient de distinguer 3 régimes de confinement [69] (Fig. 1.22) :

- le régime de confinement fort dans lequel le rayon du NC est inférieur au rayon de Bohr de l'exciton $R < a_{B,exc}$
- le régime de confinement faible dans le cas contraire $R > a_{B,exc}$.
- un régime de confinement intermédiaire $R \approx a_{B,exc}$.

Confinement fort. $R < a_{B,exc}$ (cas CdS). Dans cette situation, on peut considérer que les électrons et les trous sont indépendants ; l'électron et le trou sont confinés indépendamment. En effet l'énergie de confinement (en R^{-2}) devient supérieure à l'énergie d'interaction coulombienne (en R^{-1}) quand R est petit. Ceci revient dans la résolution de l'équation de Schrödinger à trouver les valeurs propres dans l'approximation de la masse effective et en supposant les bandes paraboliques :$H\psi = E\psi$, où ψ est la fonction enveloppe. Le terme d'énergie cinétique de confinement domine et on néglige le terme d'interaction coulombienne H_{e-h} dans l'hamiltonien :

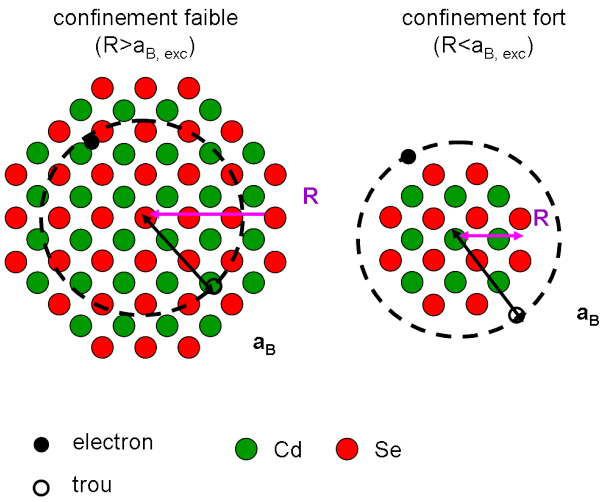


FIGURE 1.22 – Schématisation du confinement faible et fort

$$H = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 + V_e(r_e)}_{H_e} + \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m_h}\nabla_h^2 + V_h(r_h)}_{H_h} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\ \epsilon\,|r_e - r_h|}}_{H_{eh}}$$ avec $V_{e(h)} = 0$ si $r \geq R$ et $V_{e(h)} = \infty$ si $r \leq R$

Et la fonction d'onde est le simple produit des fonctions d'ondes du trou et de l'électron : $\psi = \psi_e \times \psi_h$. Les valeurs propres font apparaitre deux termes : un terme d'énergie cinétique de confinement en $\frac{1}{R^2}$, et un terme d'interaction coulombienne en $\frac{1}{R}$.

La Résolution analytique pour des électrons indépendants. Si on s'intéresse à l'électron on a : $H\psi_e = E_e\psi_e \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 + V_e(r_e)\right)\psi_e = E_e\psi_e$. Pour résoudre ces équations, on considère le cas de la particule dans une boite sphérique de rayon R (coordonnées r, θ, ϕ). Les fonctions d'ondes avec les 3 nombres quantiques n,l,m (n=1,2,3 ...; l=0,1,2 ...;-l<m<+l) sont du type : $\psi_{nlm}(r) = CY_{lm}(\theta,\phi)J_l\left(\alpha_{nl}, \frac{r}{R}\right)$. On a $\alpha_{1s} = \pi$, $\alpha_{1p} = 4.493$, $\alpha_{1d} = 5.782$, ... Les valeurs propres sont obtenues via les conditions aux limites : $J_l\left(\alpha_{nl}, \frac{r}{R} = 0\right) => E_{e,nl} = \frac{\hbar^2\alpha_{nl}^2}{2m_eR^2}$

L'énergie la plus basse est : $E_{e,10} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m_eR^2}$. Si le niveau 0 est le haut de la BV on a donc : $E_{e,nl} = E_g + \frac{\hbar^2\alpha_{nl}^2}{2m_eR^2}$. Le premier niveau électronique est : $E_{e,10} = E_g + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m_eR^2}$ (état de l'électron $1S_e$). Pour les trous, si on fait l'approximation des bandes non dégénérées : l'expression est la même : $E_{h,10} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m_hR^2}$ (Cas non dégénéré).
On a donc un gap effectif :

$$E_{gap}^{eff} = E_{1S_h \to 1S_e} = E_{1S_h} + E_g + E_{1S_e} = E_{h,10} + E_g + E_{e,10} \tag{1.11}$$

$$E_{gap}^{eff} = E_g + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m_eR^2} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m_hR^2} = E_g + \frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu R^2} \tag{1.12}$$

Avec la masse réduite : $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$.

Confinement faible ou intermédiaire. ($R > a_{B,exc}$) (bien étudié pour CuCl). Dans le cas de confinement faible, on décrit l'exciton comme une simple particule

non chargée de masse $M = m_e + m_h$. Le gap effectif devient : $E_{gap}^{eff} = E_g + \frac{\hbar^2\pi^2}{2MR^2}$. La probabilité de transition optique entre les états de trou $\psi_i(r) = u_{vi}\phi_i(r)$ vers les états des électrons $\psi_f(r) = u_{vi}\phi_f(r)$ permise pas les dipôles électriques est : $\alpha(\omega) \propto |\langle\psi_f|ep|\psi_i\rangle|^2 = \underbrace{|\langle u_{vf}|ep|u_{vi}\rangle|^2}_{Bloch}\underbrace{|\langle u_{vf}|u_{vi}\rangle|^2}_{enveloppe}$

Les règles de sélection pour les transitions inter-bandes sont obtenues en intégrant les fonctions enveloppes sur le volume du QD qui donne la fonction. Les transitions qui conservent n et l (n_f, n_i, $l_f - l_i = 0, \pm 1$ $m_f - m_i = 0, \pm 1$ sont : $1s_e \rightarrow 1s_h$, $1p_e \rightarrow 1p_h$, $1d_e \rightarrow 1d_h$ ...$\alpha(\omega) = |\langle u_{vf}|ep|u_{vi}\rangle|^2 \frac{1}{\frac{4}{3}\pi R^3}\sum_{nl}(2l+1)\delta(\hbar\omega - E_{nl,e} - E_{nl,h})$

Interaction coulombienne entre les électrons et les trous. En fait les porteurs ne sont pas totalement indépendants. L'énergie n'est plus simplement la somme des énergies des particules isolées :

$$E_{gapeffectif} = E_{1S_{3/2}\rightarrow 1S_e} = E_{1S_{3/2}} + E_g + E_{1S_e} = E_{e,10} + E_g + E_{e,10} \tag{1.13}$$

$$E_{gapeffectif} = E_{1S_{3/2}\rightarrow 1S_e} = E_g + \frac{\hbar^2\pi^2}{2\mu R^2} - \frac{Ry}{n^2} \tag{1.14}$$

Avec $Ry = \frac{e^2}{2\epsilon a_{exc}}$ (énergie d'excitation de Rydberg).

Mélange des états des trous. Mais si on prend en compte la présence des 3 bandes, on utilise l'hamiltonien de Luttinger [70]. La BV constituée des orbitales p est dégénérée 6 fois (avec le spin). Le couplage SO lève la dégénérescence (HH $J = 3/2$ et LH $J = 1/2$). Dans la symétrie sphérique, il y a couplage entre le moment cinétique J et L de la fonction d'onde. Il y a mélange entre les états J et L de la fonction d'onde enveloppe, en introduisant un nouveau nombre F=J+L. Pour le 1er niveau $F = 3/2$ si la fonction enveloppe est paire (l=0,2, ...) alors le niveau est $nS_{3/2}$; si la fonction enveloppe est impaire (l=1,3 ...), le niveau est $nP_{3/2}$. Les niveaux d'énergie issus des différents cas sont représentés sur le figure suivante (Fig. 1.23).

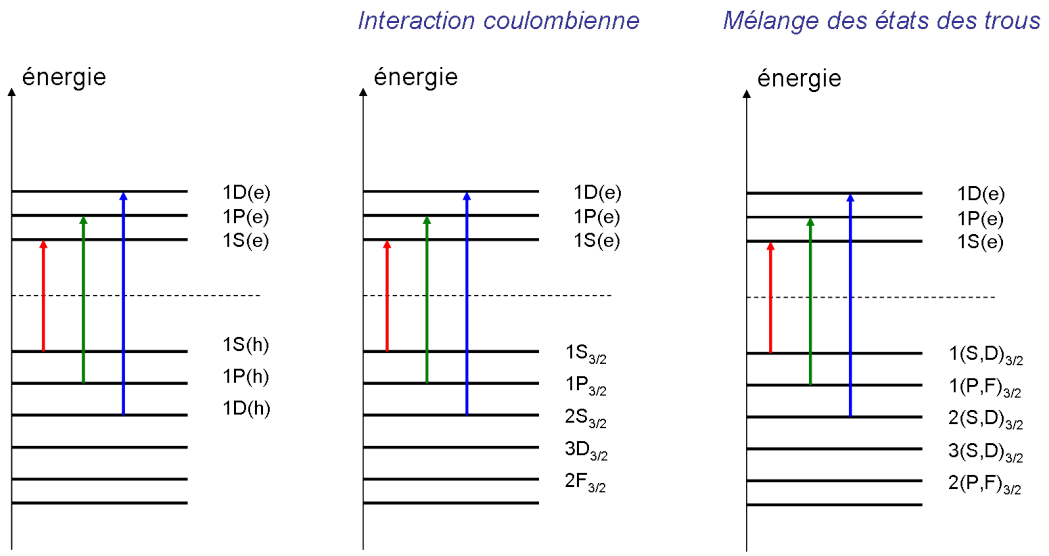


FIGURE 1.23 – Niveaux d'énergie dans un Quantum Dot CdSe dans les différents cas

1.4.5 Structure fine (Band-edge structure)

Dans un nanodot sphérique, la dégénérescence d'ordre 8 de l'exciton $1S_{3/2}1S_e$ est levée par 3 facteurs :

- l'anisotropie de la structure cristalline interne
- la forme de la particule
- l'interaction d'échange électron-trou

Anisotropie. On a vu que dans la structure hexagonale (wurtzite) (Fig. 1.19), l'état des trous dégénéré 4 fois se trouve splitté en un état dégénéré deux fois (Doublet de Kramer : A J=3/2 et B J=1/2) dont l'énergie de splitting est [71] : $\Delta_{int} = \Delta_{CC}\nu(\beta)$ où Δ_{int} est l'énergie de l'état excitonique AB. Δ_{CC} est le champ cristallin 25meV, avec $\beta = \frac{m_{LH}}{m_{HH}}$.

Forme. La forme non symétrique (prolate, oblate) est un facteur affectant le splitting de l'état des trous $1S_{3/2}$ dégénérés dont l'énergie est : $\Delta_{form} = 2\mu u_{(\beta)} E_{3/2}(\beta)$, où $u_{(\beta)}$ est un terme sans dimension, et $E_{3/2}(\beta) \propto \frac{1}{a^3}$ est le terme d'énergie. L'éclatement total (splitting) des états des trous est : $\Delta_{tot} = \Delta_{int} + \Delta_{forme}$, et augmente quand la taille diminue.

Eclatement (splitting) des niveaux dû à l'interaction d'échange. Du fait du mélange des états de spin des électrons et des trous, il y a interaction d'échange électron-trou, d'énergie [72, 73] : $\Delta_{ech} = -\frac{2}{3}\epsilon_{ech}^3 \delta\left(r_e - r_h\right) s_P J$, ϵ_{ech} est la constante de force d'échange, s_P est le spin de Pauli, J est le spin de l'électron Il est proportionnel au recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou. Il augmente fortement avec le confinement spatial (en a^{-3}). Le nouveau nombre quantique est le moment angulaire total N=F_h+F_e.

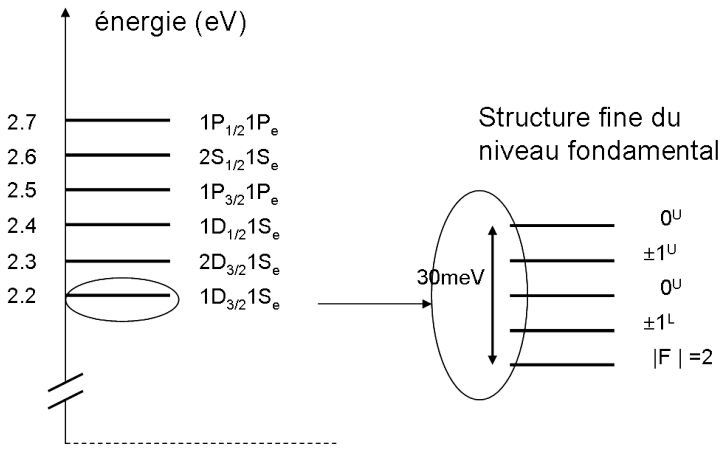


FIGURE 1.24 – Structure fine du premier état excité

Dans la pratique, nous travaillerons sur des ensembles de QD, où la dispersion de taille cache les détails de cette structure fine (Cf. Chapitre 3.2.5). Seule apparait dans le spectre d'absorption la succession des différentes transitions excitoniques.

1.5 Evolution des OLEDs hybrides

Les QD-LEDs sont un type récent d'OLEDs dont l'évolution a été significative. L'innovation provient incontestablement de l'emploi des NCs dans les OLEDs en tant que luminophore. Parmi les différentes variétés de QD-LEDs qui sont apparues, il est utile de dégager les grandes lignes énumérées ci-après :

Différents types de QDs Différents types de QDs ont été utilisés. Il s'agissait soit de produits synthétisés par des chimistes (ex. Méthode de Murray [74],Yu. [75]), soit de produits issus du commerce (Evident Technology, Nanoco., Quantum Dot Corp.).

Quant à leur nature, ils diffèrent :

- Par leurs tailles, qui conditionnent la couleur d'émission [76] ; elles varient de 2nm (bleu) à 6nm (rouges). Les plus courantes étant le rouge.

- Par leur composition qui dépend de la synthèse chimique. Les QDs les plus couramment employés sont de la structure simple cœur (CdSe, CdS), cœur/coquille [77] (CdSe/ZnS, CdS/ZnS, CdSe/CdS), ou bien cœur/coquille/coquille (CdSe/CdS/ZnS). Il n'est pas rare de rencontrer des QDs sous forme d'alliage ($Cd_xZn_{1-x}S$/ZnS). Bien souvent les produits commerciaux prétendûment Cœur/Coquille s'avèrent être des alliages, comme nous le verrons aux chapitres 3 et 4.

- La méthode de dépôt qui est dictée par le type d'architecture désirée dans l'OLED (Fig. 1.25), avec un contrôle sur l'épaisseur de la couche de QDs, la morphologie de surface, la composition et quelquefois la résolution spatiale des motifs déposés.

Méthodes de dépôt et architecture. De manière générale, les QDs sont déposés sous forme de :

- Monocouche (Monolayer) au sein d'une architecture bicouche (bilayer), où la monocouche de QDs joue le rôle de HTL/EL ou ETL/EL.

- Monocouche (Monolayer) au sein d'une architecture tri couche (trilayer), où les QDs jouent uniquement le rôle de couche émissive (EL). Pour ce faire, des méthodes par voie humide peuvent être le spin-coating d'une solution de QDs, ou d'une solution de mélange Polymère-QDs ou petites molécules-QDs suivie d'une ségrégation de phase, le dépôt à l'aide d'un spray (mist-deposition), ou plus rarement, l'impression par jet-d'encre (Inkjet printing), ou par voie sèche : le dépôt par tampon (contact printing).

- Multicouches (multilayer), qui peut se faire par spin coating d'une solution de QDs, ou via des méthodes d'auto assemblage couche par couche (Self-assembly method, layer by layer repetitive adsorption).

- Dispersion dans un film polymère (blend polymère-QDs), obtenue par spin-coating d'une solution blend polymères-QDs, dans une architecture unicouche (unilayer), bicouche (bilayer) ou tri-couche (Trilayer).

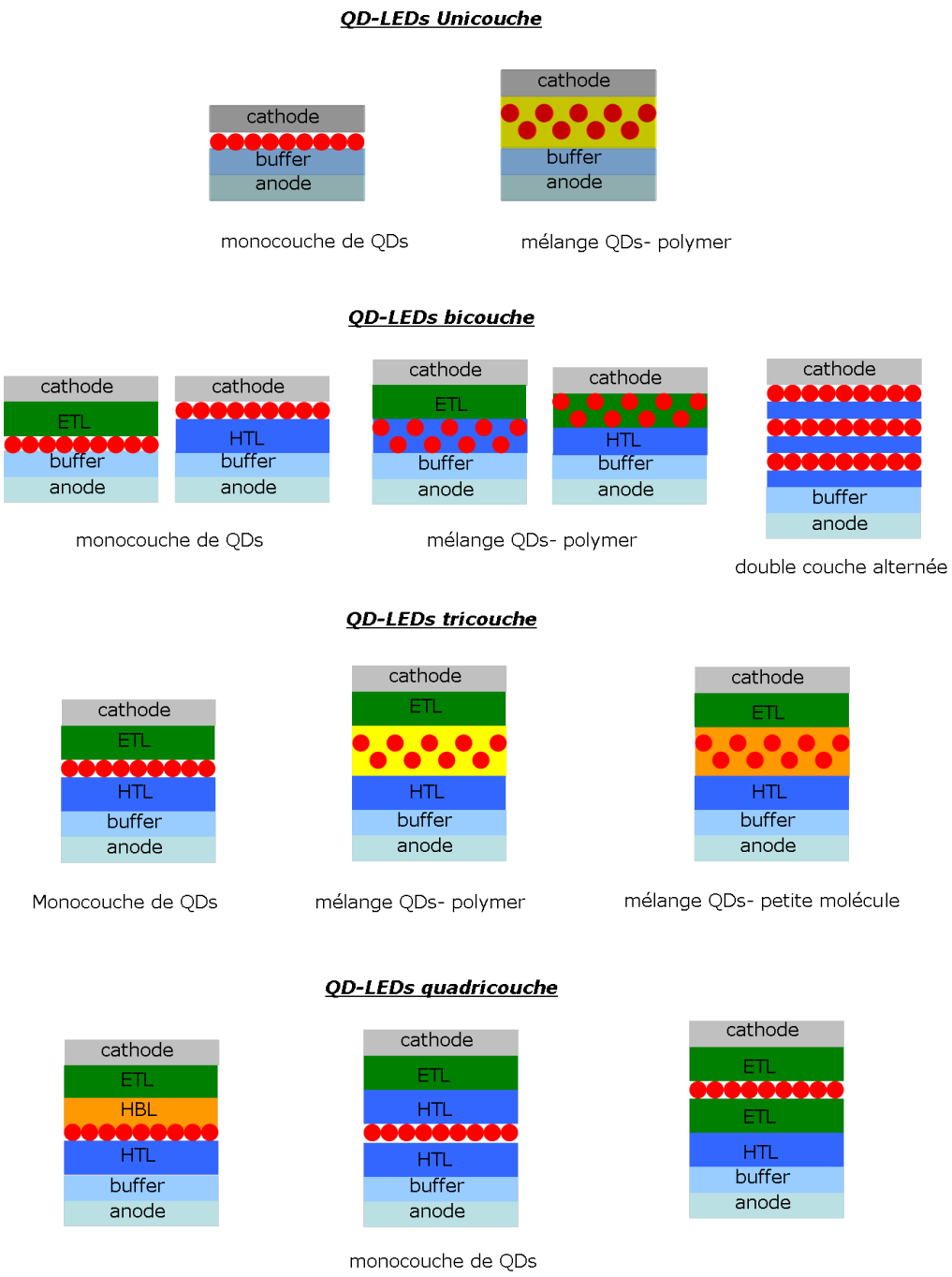


FIGURE 1.25 – Divers types d'architectures des QD-LEDs

1.5.1 Etat de l'art des QD-LEDs

Plusieurs aspects peuvent être dégagés dans les différentes voies de progression des QD-LEDs depuis ses débuts.

- l'article pionnier des QD-LEDs publié dans *Nature* en 1994 (paragraphe 1.5.1.1)
- la découverte de la séparation de phase pour obtenir une monocouche de QDs en 2003(paragraphe 1.5.1.2)
- les efforts pour obtenir des QD-LEDs émettant dans le blanc (paragraphe 1.5.1.3)
- le recours à la méthode par Tampon à partir de 2007 (paragraphe 1.5.1.4)
- l'utilisation de QDs de différentes couleurs à bon rendement quantique à partir de 2007 (paragraphe 1.5.1.5)

Chaque aspect est traité dans les paragraphes suivants.

1.5.1.1 La publication de l'article pionnier des QD-LEDs en 1993

La première publication est celle de Colvin et al. [78], qui traite de l'hétéro structure composite ITO/PPV/CdSe/Mg, dans laquelle la couche HTL de PPV est protégée par de l'hexane dithiol pour former un lien avec les QDs. Les QDs CdSe (de taille 5nm) dispersés dans le toluène sont préparés par la méthode de Murray, Norris et Bawendi [74]. Les QDs forment la couche ETL et sont déposés par spin coating (5 MLs). La diode fonctionne à 4V et les QDs émettent à basse tension alors que le polymère émet à haute tension.

Le dépôt par spin-coating de différents types de QDs a été repris par Daboussi et al.[79] dans un mélange (RQE=0.001%-0.01%), Kumar et al. [80] et Schlamp et al. [81]. Ce dernier a amélioré la bicouche de Colvin et al. [78], en utilisant des QDs de type cœur/coquille (L=600Cd/m^2-1A/cm^2).

1.5.1.2 La découverte de la séparation de phase pour obtenir une monocouche de QDs en 2003

Coe et al. [82] ont réalisé une structure qui isole les propriétés de conduction de charge, assurées par les couches organiques, de la luminescence des QDs, par la méthode de **séparation de phase**. Il s'agit tout simplement du spin-coating d'un mélange petite molécule organique-QDs, qui donne lieu pendant la formation du film à une séparation de phase, dans laquelle les QDs remontent en surface et se réarrangent dans une structure monocouche (Fig. 1.26). Les QDs CdSe/ZnS(TOPO) synthétisés par Murray et al. [74] sont déposés à partir du mélange TPD-QDs [32] dans le chloroforme par spin-coating, menant par ségrégation de phase à une monocouche de QDs au dessus du TPD après optimisation de la concentration de QDs (Fig. 1.26). Ils ont constaté que pour 1/5 de la concentration optimale, le taux de couverture est de 25%. Les performances obtenues avec la monocouche obtenue (L_{max}=2000Cd/m^2 (125mA/cm^2)-1,6Cd/A, RQE>0.4%) sont 25 fois meilleures que les dernières de Colvin et al. [78]. A noter que dans la multicouche de QDs de Colvin et al. le transport entre Quantum Dots est faible. Le courant est en V^9. L'émission intervient aussi par transfert de Förster. L'émission est dominée par AlQ_3 ou TPD dans le cas d'une couverture partielle ; en effet en introduisant une couche HBL de TAZ [33] entre la monocouche de QDs et AlQ_3 [34],

32. TPD=N,N'bis(3-methylphenyl-N,N-bis(phenyl)benzidine (HTL)
33. TAZ=3,4,5-triphenyl-1,2,4-triazole (HBL)
34. AlQ_3=tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (ETL)

il en résulte une plus faible contribution d'AlQ_3. Il y a également un transfert des excitons du TPD (singulets ou triplets) vers les QDs.

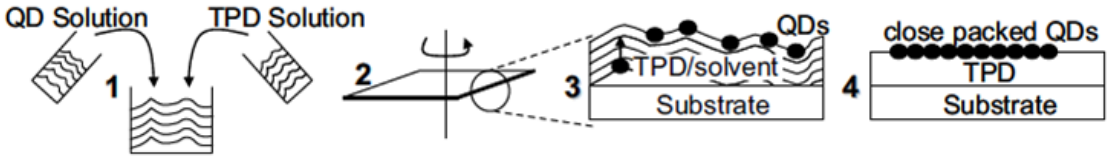


FIGURE 1.26 – Principe de la séparation de phase

Coe-Sullivan et al. [83] ont repris l'étude de la ségrégation de phase appliquée à une variété de QDs de tailles différentes, et sont parvenus à relier la variation du taux de couverture à la concentration de la solution de QDs déposés, et ils ont fait le lien entre l'émission des matériaux organiques et la présence de défauts dans la monocouche de QDs, ainsi que la plus grande contribution des organiques à haute tension en rapport avec l'augmentation du rayon de Förster. Ils ont en plus constaté une augmentation du RQE avec la taille de la coquille (1,1%).

Coe-Sullivan et al. [84] ont étudié par AFM la morphologie détaillée de films en AFM obtenus par la méthode de séparation de phase ([82], [83], en fonction de plusieurs paramètres, la concentration, la taille, la forme des QDs, l'effet du solvant employé. Ils ont mis en évidence l'apparition de défauts 2D dans la monocouche de QDs (lacunes, joints de grain, lignes de dislocations), expliqués par des considérations d'énergie de surface. Grâce à cette monocouche, ils ont obtenu les meilleures performances (RQE>2%, >1lm/W, et 7000Cd/m^2). L'émission est dominée par les QDs, avec une faible contribution des organiques.

La séparation de phase a aussi été utilisée par Huang et al. [85], pour étudier la compatibilité des QDs avec la couche organique évaporée, et par Matoussi et al. [86] pour le comportement des QDs dans une matrice de copolymère (RQE=$0,05\%$).

1.5.1.3 Les efforts pour créer des QD-LEDs émettant dans le blanc

- Gao et al. [87] ont montré un système multicouche, produit par auto assemblage au moyen de l'adsorption alternée de différents polyélectrolytes chargés par des QDs CdSe(3.7nm)/ZnS(0.6nm) (4.9±1.3nm) dans le système ITO/PEI/(CdSe/PPV)$_2$0/Al[35] ; l'émission blanche est produite pour une tension de 2.5-5V et le courant exponentiel suit une loi Schottky ou SCLC.

- La technique d'autoassemblage a été réutilisée par Gao et al. [88], Matoussi et al. [89], et Gao et al. [90].

- Chaudhary et al. [91] ont réalisé une PQD-LED[36] tri couche, où les QDs sont déposés à partir d'une solution aqueuse. Ils ont mis en évidence, en plus de l'émission des QDs, des émissions « électromères » et « électroplexes », et un transfert de Förster. Les performances obtenues sont une luminance de 150Cd/m^2, et un RQE de 0,2%.

- La couleur blanche peut être obtenue de plusieurs façon.

En utilisant les 3 couleurs primaires, par ex. des QDs de couleurs verte et rouge dans une matrice polymère bleue (Park et al. [92]). Dans leur système la proportion 1 :6 :6 a permis d'obtenir du blanc de coordonnées CIE(0.33,0.33) par transfert de Förster.

35. PEI=poly-ethyleneimine
36. Polymer Quantum Dot Light-emittind Diodes

-Ou bien en utilisant des QDs de couleur rouge dans une matrice bleue, le vert provenant de la couche d'AlQ_3 adjacente (Li et al. [93]). Avec les proportions 200 :1, les coordonnées sont (0.30, 0.33), le maximum de luminance à 20V est de $8.10^{-2} mW/cm^2$, le RQE est de 0.24% à 1mA/cm^2 (11V) et la tension seuil de 9V.

- Ou bien en utilisant des QDs émettant dans le rouge, en combinaison avec l'émission verte provenant de l'AlQ_3, mais en exploitant les pièges de surface, du blanc a été obtenu(0.35,040) (Tang et al. (2006) [94]).

- ou bien en dispersant tout simplement 3 types de QDs (rouge, vert, bleu) dans une matrice CBP, dans les proportions 4000 :18 :2 :1 pour obtenir du blanc (0.32, 0.45) par transfert de Förster des excitons CBP [37] et AlQ_3 vers les QDs (Li et al. [95]). Les bonnes performances sont une luminance maximale de 1500Cd/m^2 à 58mA/cm^2, et la valeur maximale obtenue est >2000Cd/m^2 (Fig. 1.27). Pour un système binaire L=1500Cd/m^2 à 6.2mA/cm^2 soit 2.2Cd/A.

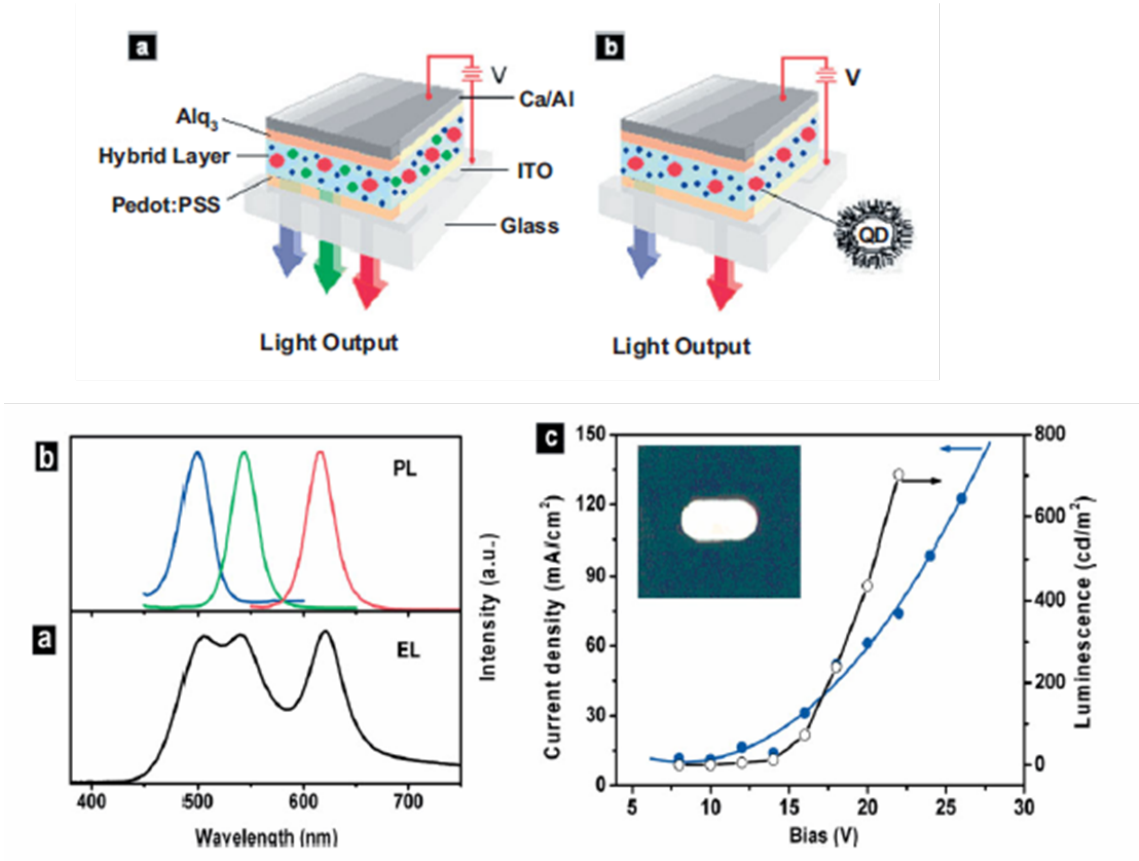


FIGURE 1.27 – QD-LEDs de Li et al. [95] ; en haut (a) système ternaire QDs (R, V, B) dans une matrice, (b) système binaire QDs R, B dans une matrice, en bas (a) spectre d'EL et (b) de PL, (c) courbe caractéristique J-V et courbe Luminance-tension L-V

- Ou en mettant simplement des QDs rouges dans une matrice polymère bleue PVK dans le rapport 1 :4 pour équilibrer les émissions directes des QDs, du PVK et de l'excimère pour obtenir du blanc (0.33,0.34) (16V) (Xuan et al. [96]).

- Tang et al. [97], ont obtenu du blanc en dispersant les QDs dans le PVK. Dans la proportion 2 :1 l'émission est maximale et provient de l'excitation directe et de transfert

37. CBP=4,4',N,N'diphenylcarbazole

des excitons du PVK. L'insertion d'une couche de BCP [38] entre les QDs et AlQ_3 donne une lumière blanche pure (1.124Cd/A, (0.313,0.336)) .

1.5.1.4 Le recours à la méthode Tampon en 2007

- Kim et al. [98] ont réalisé une QD-LED dont la couche de QDs est déposée sous forme de pixels par la méthode tampon (Fig. 1.28). Cette méthode utilise un tampon PDMS recouvert de Parylène-C, sur lequel sont déposés par spin coating des QDs en solution dans le chloroforme. Les QDs forment une monocouche sur le tampon et sont transférés sur la couche de TPD de la diode. Le parylène-C permet de réaliser une couche compacte de QDs mais aussi d'éviter le démouillage (ou décomposition spinodale), car le PDMS est incompatible avec les solvants organiques. Cette diode est le premier dispositif QD-LEDs avec des pixels constitués par des bandes de QDs rouges CdSe/ZnS et verts ZnSe/CdSe/ZnS en positions croisées. En remplaçant la couche de TPD par le CBP afin d'avoir un meilleur confinement des charges et des excitons, on obtient pour les QD-LEDs monochromes les performances suivantes : CIE (0.66,0.34), RQE=1% pour les QDs rouges CdSe/ZnS, CIE(0.21,0.70), RQE=0.5% pour les QDs verts ZnSe/CdSe/ZnS, et CIE(0.18,0.13), RQE=0.2% pour les QDs bleus CdS/ZnS, et ce pour une luminance de $100cd/m^2$. Ces performances sont approchantes, mais inférieures à celles des QD-LEDs de grandes dimensions : 2.3%, 0.65% et 0.35% pour resp. les QDs rouges, verts et bleus [99].

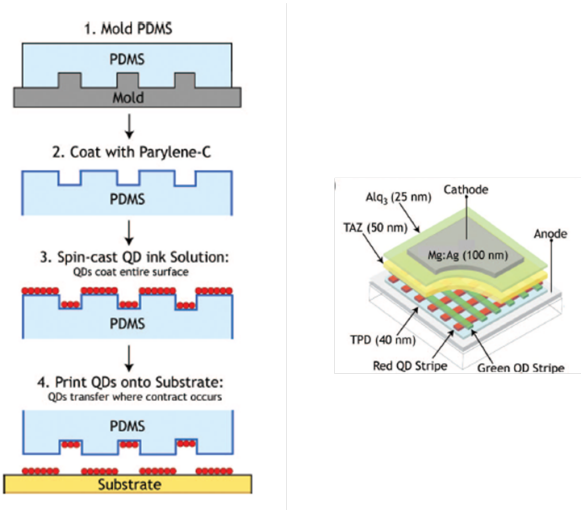


FIGURE 1.28 – Illustration de la technique tampon : (1) moulage du tampon, (2) dépôt du parylène sur le tampon (technique CVD), (3) Dépôt par spin-coating des QDs sur le tampon, (4) transfert sur le substrat ; pixels de QD-LEDs de Kim et al. [98]

- Anikeeva et al. [100] se sont intéressé aux mécanismes de fonctionnement des QD-LEDs, où les QDs sont déposés à l'aide de la même méthode tampon de Kim et al. [98]. Ces travaux font suite à l'étude du tampon pour réaliser des pixels de différentes couleurs sur le même substrat [84, 99]. Les meilleurs rendements ont été obtenus pour les QD-LEDs monochromes vert, rouge et orange, de l'ordre de 1-2% (Coe Sullivan et al. [84]), (Zhao et al. [101]), et bleue 0.4% (Anikeeva et al. [99]). L'étude porte sur l'optimisation de la diode, en maximisant l'injection de charge directe et le

38. BCP=2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenantroline, Bathocuproïne (HBL)

transfert de Förster. La diode ITO/TPD/QDs/AlQ_3/Mg/Ag/Ag (Fig. 1.29.2) a un RQE de 1,5% ; l'émission est dominée par les QDs via le transfert de Förster, alors que la témoin (Fig. 1.29.1) a un RQE de 0.8%, où l'émission est dominée par l'AlQ_3 à cause de la grande barrière rencontrée par les électrons. Lorsque la monocouche de QDs est placée à 10nm ($\approx R_F$) (Fig. 1.29.3) ou 20nm ($>R_F$) (Fig. 1.29.4) à l'intérieur de la couche HTL, les RQE sont meilleurs que dans le cas où la monocouche de QDs est à l'interface, et sont de 2.3% et 1.7% resp. ; la couche de TPD empêche le transport des électrons et donc leur piégeage ; il y a moins de QDs chargés, ce qui diminue les pertes par effet Auger. Lorsque la monocouche de QDs est insérée dans la couche ETL à 10nm ($\approx R_F$) (Fig. 1.29.5) et 20nm ($>R_F$) (Fig. 1.29.6), les RQE plus faibles sont resp. de 1.1% et 0.8%, car dans ce cas l'accumulation d'électrons engendre une augmentation de paires exciton-électron, mais aussi une diminution du courant qui diminue le nombre d'excitons formés, et par conséquent le RQE diminue. Quand la monocouche de QDs est à 20nm($>R_F$), le transfert est faible et donc le RQE est plus faible. En reprenant la structure ITO/TPD/QDs/AlQ_3/Mg/Ag/Ag, mais en insérant une couche HBL de TPD dans la couche d'AlQ_3 (HBL) de 3 épaisseurs différentes (2, 4, 8 et 16nm) tout en conservant l'épaisseur totale (Fig. 1.29.7), il vient resp. les RQE de 1.7%, 1.6%, 1% et 0.14% alors que la témoin a un RQE de 1.8%. Pour 2 et 4nm, la fine couche HBL n'est pas suffisante pour permettre l'accumulation, c'est pourquoi le RQE ne change pas. A plus fort courant le nombre d'électrons piégés augmente, et quenche la luminescence de l'AlQ_3 et on assiste à une plus grande contribution relative de l'émission de l'AlQ_3 avec la tension. Enfin pour des épaisseurs de HBL plus grande (8 et 16nm), la barrière réduit le nombre d'excitons formés et donc le RQE.

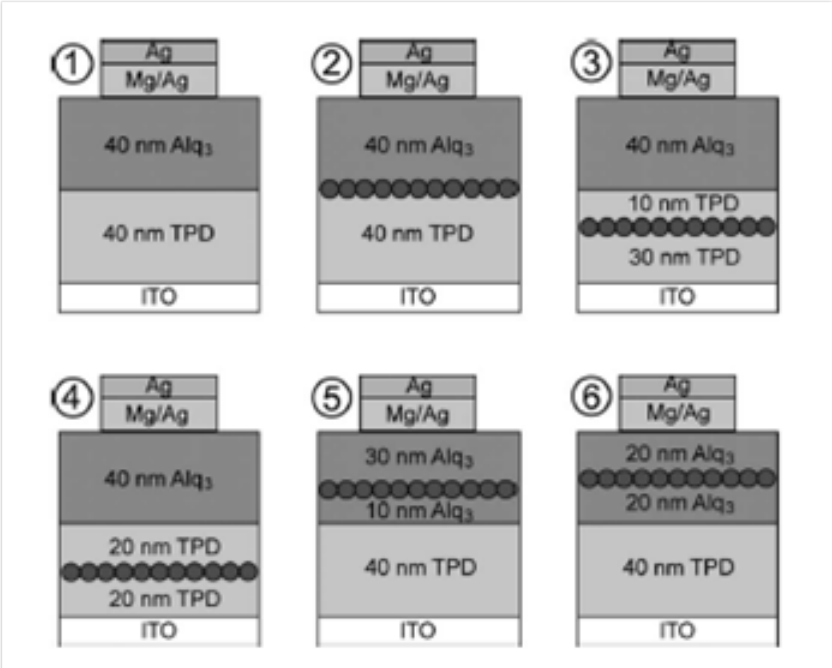


FIGURE 1.29 – QD-LEDs de Anikeeva et al. [100] obtenues en faisant varier la position de la monocouche de QDs dans la structure (1) témoin, (2) à l'interface HTL/ETL, (3) 10nm($\approx R_F$) dans HTL, (4) 20nm($>R_F$) dans HTL, (5) à 10nm($\approx R_F$) dans ETL, (6) à 10nm($>R_F$) dans ETL, (7) insertion d'une couche HBL de TPD dans la couche d'AlQ_3

1.5.1.5 L'utilisation de QDs de différentes couleurs à bon rendement quantique à partir de 2007

Nous devons mentionner 3 travaux importants, ceux de Anikeeva et al. [99], [102] et de Sun et al. [103], où les meilleures performances ont été obtenues.
- Anikeeva et al. [99] ont utilisé 3 types des QDs pour fabriquer des diodes monochromes et blanches. Il s'agit du CdSe/ZnS rouge-orange (550-650nm, QY 90%) qui donne un RQE de 2% (Coe-Sullivan et al. [84]), du ZnSe/CdSe/ZnS vert (510-560nm, QY 70%) avec un RQE de 0.5% (Steckel et al. [104]) et l'alliage ZnCdS (400-500nm, QY=40%) avec un RQE de 0.35%. Ce dernier type de QD présente un RQE plus faible que le rouge et le vert car l'injection des trous y est très difficile. Les coordonnées CIE des spectres des QD-LEDs monochromes sont (0.65,0.34), (0.31,0.65) et (0.19,0.11) pour resp. le rouge, le vert et le bleu. Les QD-LED bleues montrent une contribution des QDs plus faible que celle de AlQ_3 et TPD, à cause du transfert des excitons des QDs bleus vers ces derniers. Le TAZ qui devrait bloquer le transfert des excitons du QD vers l'AlQ_3 présente des interstices dans la couche. Les maxima de RQE sont resp. pour le rouge, le vert et le bleu, de 1,6% (4,6V et $0.29mA/cm^2$), 0,65% (5,2V et $0.63mA/cm^2$) et 0,35% (9,1V et $1.73mA/cm^2$). L'injection directe et le transfert des excitons du TPD et de l'AlQ_3 vers les QDs rouges favorisent un bon rendement, tandis que le transfert des excitons AlQ_3 vers les QDs verts est moins efficace d'où un rendement plus faible que pour les QD-LEDs rouges ; le très faible rendement des QD-LEDs bleues est expliqué à la fois par le faible taux d'injection des trous depuis le TPD vers les QDs bleus, mais aussi par un transfert des excitons des QDs vers l'AlQ_3. La couleur blanche obtenue en mélangeant les 3 types de QDs de différentes couleurs dans la structure ITO/PEDOT-PSS/TPD/CdSe(ZnS) rouge-ZnSe(CdSe)(ZnS) vert-ZnCdS bleu/TAZ/AlQ_3/Mg/Ag, a pour coordonnées (0.35,0.41) à 9V, un CRI=86 et une température 5500K soit une lumière « cool white ». Le RQE est de 0.28% à 9V (13mA/cm^2) soit 0.7Cd/A à 0.57lm/W. La luminance maximale est de 830Cd/m^2 à 14V et 230mA/cm^2. A basse tension (5V) l'injection dominante se produit dans les QDs rouges et verts ; il n'y a pas de transfert des excitons des QDs verts vers les QDs rouges, alors qu'à haute tension, l'injection se fait dans les QDs bleus, suivi de transfert vers les QDs verts et rouge.

- Sun et al. [103] ont élaboré 4 types de QD-LEDs monochromatiques. Les précedents travaux donnant les meilleures performances avaient été obtenus avec une monocouche de QDs (MonoLayer) (Coe et al. [82], Zhao et al. [101], Coe-Sullivan et al. [84], Schlamp et al. [81], Steckel et al. [104], Chaudhary et al. [91]) car une couche épaisse entraîne une tension élevée et un faible transport. Cependant dans ce cas les puissances et les luminance maximales obtenues sont limitées par la faible quantité de chromophores et le faible confinement des excitons. Les QDs rouges CdSe/ZnS utilisés dans une tri couche ont donné un RQE élevé de 2% et L=2000Cd/m^2 [82], et L=7000Cd/m^2 [84]. Les QDs rouge CdSe/CdS sur une HTL thermiquement polymérisée donnent un RQE=0.8% à 100Cd/m^2 et L=1000Cd/m^2 [101]. Le QDs verts $Cd_xZn_{1-x}Se/Cd_y\ Zn_{1-y}S$ donnent un RQE de 0.81% à 190Cd/m^2 [104]. Par comparaison les QDs dispersés dans une matrice polymère ou déposés par spin-coating fournissent de faibles RQE<0.2, nécessitant des tensions élevées >6V, et montrant une faible Luminance L<600Cd/m^2 avec un temps de vie modéré de 40h pour 120Cd/m^2 [78, 79, 81, 105]. Dans leur étude, Sun et al. ont utilisé des QDs verts CdSe/ZnS (517nm), jaunes CdSe/ZnS (567nm), Oranges CdSe/CdS/ZnS (589nm) et rouges CdSe/CdS/ZnS (610nm) dont la coquille ZnS est de 3nm. Les performances obte-

nues pour une tension de fonctionnement 3-4V, sont 9064Cd/m^2-2.8Cd/A, 3200Cd/m^2-1.8Cd/A, 4470Cd/m^2-1.3Cd/A et 3700Cd/m^2-1.1Cd/A, resp. pour le rouge, orange, jaune et vert. La couche de QDs optimisée est resp. de 2, 7, 2.5 et 4 MLs. L'optimisation est obtenue avec une couche HTL de 45nm et une couche ETL de 40nm.

- Anikeeva et al. [102] ont réalisé plusieurs QD-LEDs monochromes utilisant 5 types de QDs de couleurs différentes et de bon rendement de PL : rouge CdZnSe/acide oléique (647nm-50%), orange CdSe/ZnS/TOPO (600nm-75%), vert ZnSe /CdSe/ZnS/acide hexylphosphonique et TOPO (540nm-65%), bleu ZnCdS/oleylamine et acide oléique (460nm-50%), et cyan ZnCdS/ZnS (490nm-80%). L'optimisation passe aussi par un bon choix des couches de transport qui transférent efficacement les excitons vers les QDs et n'acceptent pas les excitons formés sur les sites des QDs, car il y a un déséquilibre entre les électrons et les trous. En utilisant une couche HTL SpiroTPD et une couche ETL TPBi, et en déposant les QDs par la technique tampon afin d'avoir un arrangement compact de QDs dans la structure ITO/PEDOT-PSS/Spiro-TPD/QDs/TPBi/Mg :Ag/Ag [39] (Fig. 1.30a,b), les rendements sont de 1% (0.25lm/W), 2.7% (2.4lm/W), 2.6% (5lm/W), 0.2% (0.1lm/W) et 0.4% (0.2lm/W) pour resp. les rouge, orange, verte, cyan et bleu. Pour la verte et le cyan, ce sont les meilleures valeurs reportées et elles sont 4 fois plus grandes que les précédentes meilleures valeurs. Les RQE sont de 1 à 2,1 % pour les rouges [84, 101, 106, 99, 103], 0.5 à 0.65% pour les vertes [99, 103, 104] et de 0.2 à 0.3% pour les bleues [99, 104]. Dans les QD-LEDs vertes précédement reportées dans la littérature, où la formation des excitons se faisait par injection directe ou transfert d'énergie [99, 103, 104], la formation d'excitons dans la couche HTL était empêchée par l'accumulation des électrons dans les QDs, et la formation dans la couche ETL d'AlQ_3 était empêchée par la couche HBL, ce qui conduisait à de faibles RQE<0.5-0.6%. Dans leur nouvelle structure ils ont supprimé la couche HBL, et les excitons formés dans TPBi sont « transférés » dans les QDs verts. La couche de TPBi remplace AlQ_3, car elle améliore les performances des QD-LEDs rouges [101, 106] et permet le transfert dans tous les QDs. Spiro TPD est utilisé à la place de TPD car TPD à une morphologie cristalline qui est perturbée par l'environnement. Les excitons formés dans AlQ_3 peuvent transférer leur excitation aux QDs rouges et oranges mais pas aux QDs verts, cyans et bleus. Au contraire il y a un transfert des QDs bleus vers AlQ_3. Pour les QDs vert et bleues, l'utilisation d'une couche HBL de TAZ [99, 104], ou des couches de QDs plus épaisses [103, 83], permet d'éloigner de AlQ_3 la région de formation des excitons.

- Certaines publications sont consacrées exclusivement à l'étude des QDs bleues [107, 108]. Ainsi Rizzo et al. [107] ont utilisé des QDs bleus dans une matrice CBP et ont montré l'émission de ces derniers (465nm) avec une partie résiduelle due au transfert incomplet, alors que Tan et al. [108] a déposé par spin-coating 3ML sur du polyTPD. Les rendement sont raisonnable (tension de fonctionnement 2.5V, 1600Cd/m^2 à 5.5V, 0,5Cd/A pour 70.8mA/cm^2 (à 351Cd/m^2)). Ils distinguent l'émission des QDs (450nm), et l'émission plus faible du polyTPD (390nm), ainsi que celles des pièges de surface (610nm).

-Bae et al. [109] ont mis aussi en évidence les pièges de surface dans leur structure qui utilise des QDs sous forme d'alliage $Cd_{1-x}Zn_xS@ZnS$ (performances 5V, RQE=0.1-0.3% à 50mA/cm^2 et une luminance maximale de 100Cd/m^2).

39. TPBi=2,2',2"-(1,3,5-benzenetriyl)-tris(L-phenyl-l-H-benzimidazole)

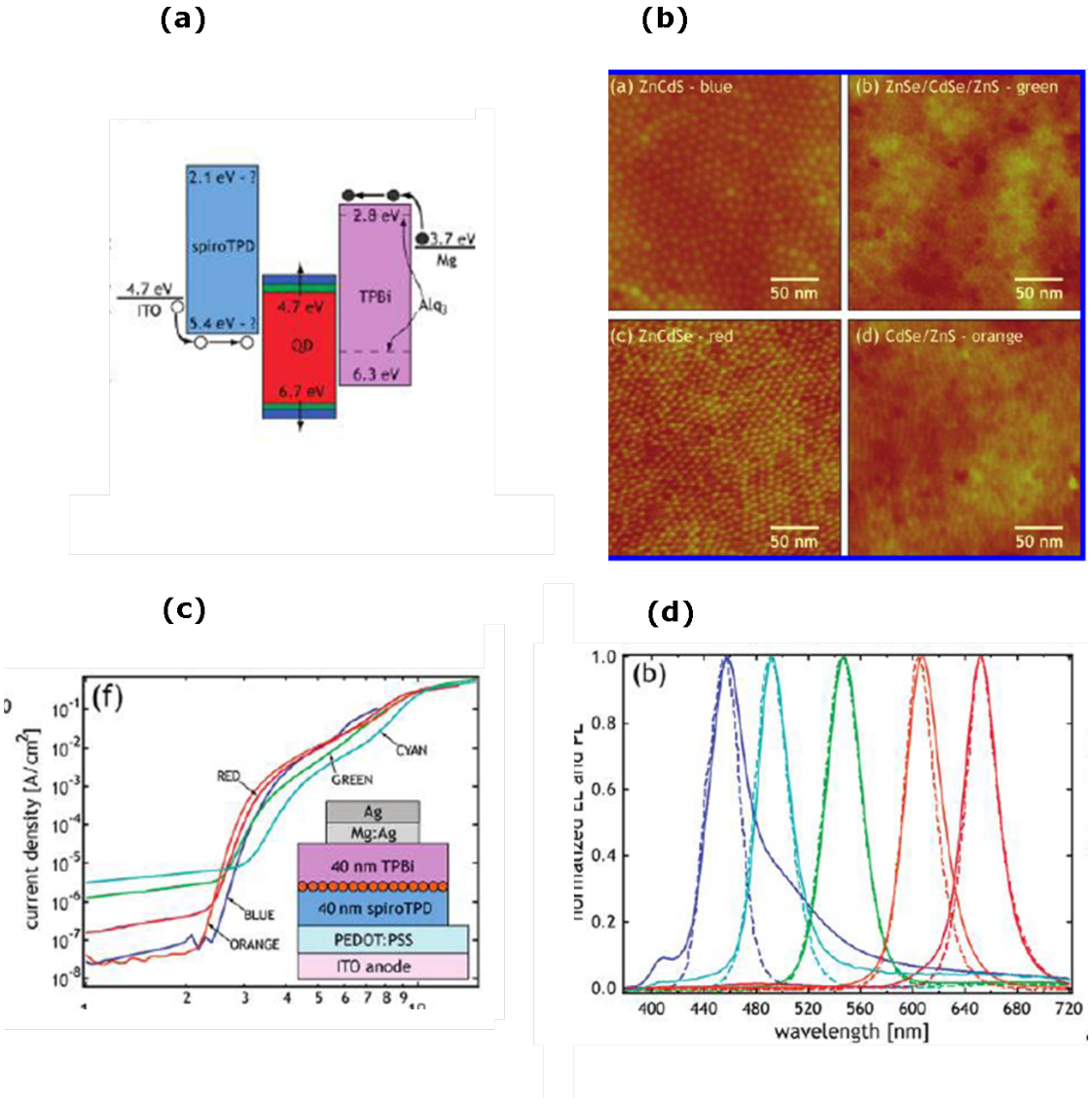


FIGURE 1.30 – Exemple d'OLED performante de Anikeeva et al. [102] (a) Diagramme d'énergie, (b) Images AFM de couche compacte de QDs, (c) Caractéristiques courant-tension, (d) Spectres d'électroluminescence et de photoluminescence

1.5.1.6 Autres travaux sur les QD-LEDs

Enfin, diverses études ont été publiés, comme l'étude de l'effet de polymères bleus [110, 111], l'influence du TOPO sur la morphologie du film [112], l'étude du décalage entre les spectres de PL, et d'EL [113], la dispersion des QDs sur des polymères dérivés du PPV [63], DPPPV [114], l'effet du recuit [106], l'électroabsorption [115], la méthode spray pour réaliser des pixels [116], l'impression jet d'encre des pixels [117], la réalisation de QD-LEDs sur substrat flexible [118], le lien entre l'émission des QD-LEDs et la morphologie de la couche de QDs [119] ou la fonctionnalisation de la surface des QDs [120].

1.5.2 Conclusion

Les QDs, nanocristaux élaborés à partir de divers semiconducteurs inorganiques, peuvent être synthétisés avec de faibles dispersions de taille, ce qui conduit à des émissions relativement monochromatiques. Cette propriété, alliée à une bonne stabilité photochimique, les rend attractifs aussi bien pour obtenir une émission étroite de pixels RGB que, par mélange, une émission blanche de bonnes coordonnées chromatiques. Ils sont obtenus en solution, ce qui impose des contraintes assez fortes sur leur dépôt, quand on souhaite les incorporer comme luminophores dans une diode électroluminescente organique OLED, appelée alors QD-LED. Un simple mélange en solution de QDs et de semiconducteur organique peut conduire à une dispersion en volume ou, ce qui est plus intéressant, à la ségrégation d'une phase plus ou moins compacte de QDs qui sera ainsi située à l'interface organique-organique dans la diode terminée. Le dépôt direct par spin coating de la solution de nanocristaux peut se heurter à des problèmes de comptabilité de solvants et pour l'éviter une méthode plus radicale de transfert à sec à partir d'un tampon a été proposée. Différentes équipes ont participé à l'amélioration du rendement et de la luminance des QD-LEDs, à la recherche de l'architecture la plus adaptée et également à l'étude des mécanismes conduisant à l'émission des QDs ; à cet égard, la coopération de M. Bawendi et V. Bulovic (MIT) a été particulièrement fructueuse. Initialement, il y a une quinzaine d'année, le rendement quantique externe des QDs ne dépassait pas une petite fraction de %, mais, malgré ces différents progrès, il reste cependant exceptionnel de dépasser 2 %. De plus le fonctionnement nécessite souvent une tension élevée. On est donc bien loin des performances actuelles des OLEDs classiques. Au cours de cette période, une meilleur compréhension des phénomènes qui pourraient être limitant a été progressivement acquise. En particulier l'importance relative de la recombinaison directe des porteurs dans les QDs ou de leur excitation à la suite d'un transfert de Förster a été discutée. Le premier point dépend de la position des bandes de valence et de conduction des QDs, relativement à celles des semiconducteurs organiques avec qui ils ont en contact ; le second nécessite un bon accord des bandes d'émission et d'absorption des matériaux, et là aussi une bonne proximité spatiale. Une dernier point délicat est que l'exciton des QDs se trouve dans un environnement où règne un champ électrique très élevé, avec une forte densité de porteurs. La présence simultanée d'une excitation électronique et d'un porteur est la cause invoquée du scintillement des QDs, et donc dans les QD-LEDs une cause potentielle de baisse de rendement.

1.5.3 Tableaux des performances des différentes QD-LEDs de la littérature

Les performances des différentes QD-LEDs monochromes et blanches sont rassemblées dans les tableaux 1.2 et 1.3.

Couleur	architecture	QDs	CIE	L(Cd/m^2)	RQE(%)	η_C(Cd/A)	η_L(lm/W)	réf.
rouge	bicouche	monocouche		100				Colvin 1994 [78]
	unicouche	mélange			0,001-0,1			Daboussi 1995 [79]
	bicouche	multicouche						Gao 1998 [88]
	bicouche	multicouche						Matoussi 1998 [89]
	tricouche	mélange						Matoussi 1999 [86]
	tricouche	monocouche		2000 (125mA/cm^2)		1,6		Coe 2002 [82]
	tricouche	monocouche			1,1			Coe-sullivan 2003 [83]
	tricouche	monocouche						Chaudhary 2004 [91]
	tricouche			150	0,2			Zhao 2004 [113]
	tricouche	monocouche		7000	>2	>1		Coe-sullivan 2005 [84]
	unicouche			>200(40mA/cm^2)				Xu 2005 [105]
	tricouche	monocouche						Niu 2007 [106]
	bicouche			1000	>0,8 (100Cd/m^2)			Zhao 2006 [101]
	quadricouche				1,8 (4,6V-0,25mA/cm^2)			Anikeeva 2007 [99]
	tricouche	mélange		9064				Sun 2007 [103]
	bicouche	mélange						Yan 2007 [121]
	bicouche							Huang 2008 [114]
	tricouche	monocouche		4100(9,6V)	1,35 (7,6V)			Zhu 2008 [116]
	quadricouche	monocouche	(0,66 ;0,34)			1		Kim 2008 [98]
	bicouche	mélange			0,32			Chin 2008 [111]
	unicouche	mélange		0,5 (0,1mA/cm^2-6,5V)				Campbell 2008 [115]
	bicouche							Simbrunner 2009 [110]
	tricouche	monocouche		381 (15,5V)	0,19 (14,2V)			Haverinen 2009 [117]
	tricouche	monocouche		7				Anikeeva2009 [102]
	tricouche	mélange	(0.62,0,32)	7070	2,57			Tan 2009 [118]
	bicouche							Uddin 2009 [119]
vert,jaune	unicouche	mélange		4470		2,8		Kumar 1997 [80]
jaune	tricouche	monocouche		3203		1,8		Sun 2007 [103]
	bicouche			8192		1,27		Lee 2007 [122]
cyan	tricouche				0,4	0,2		Anikeeva 2009 [102]

TABLE 1.2 – Tableau des performances des QD-LEDs de la littérature

Couleur	**architecture**	**QDs**	**CIE**	**L(Cd/m^2)**	**RQE(%)**	**η_C(Cd/A)**	**η_L(lm/W)**	**réf.**
vert	quadricouche	monocouche			0,8 (190Cd/m^2)			Steckel 2006 [104]
	tricouche	monocouche		4470		1,1		Sun 2007 [103]
	bicouche				0,65$_{5,2V\text{-}63mA/cm^2}$			Anikeeva 2007 [99]
					$_{5,2V\text{-}63mA/cm^2}$			
	quadricouche		(0.21,0.70)		0,5 (100Cd/m^2)			Kim 2008 [98]
	bicouche	monocouche	(0.31,0.66)					Simbrunner 2009 [110]
	tricouche	monocouche			5,5	20		Ryu 2009 [112]
	tricouche	monocouche			2,6		15	Anikeeva 2009 [102]
	quadricouche	monocouche		3375		2,32		Tan 2009 [118]
	bicouche	monocouche	(0.41,0,49)					Jeon 2009 [123]
	bicouche	monocouche			1,5			Kwak 2009 [120]
bleu	bicouche	mélange			0,35			Rizzo 2007 [107]
					$_{9,1V\text{-}1,73mA/cm^2}$			
	bicouche	monocouche		1600(5,5V)		0,506$_{78mA/cm^2\text{-}0,351Cd/m^2}$		Tan 2007 [108]
						$_{78mA/cm^2\text{-}0,351Cd/m^2}$		
	quadricouche	monocouche			0,35 $_{9,1V\text{-}1,73mA/cm^2}$			Anikeeva 2007 [99]
					$_{9,1V\text{-}1,73mA/cm^2}$			
	tricouche	monocouche						Sepeai 2008 [124]
	tricouche	monocouche			0,1-0,3$_{500mA/cm^2\text{-}100Cd/m^2}$			Bae 2009 [109]
					$_{500mA/cm^2\text{-}100Cd/m^2}$			
	tricouche	monocouche	(0.16,0.07)					Simbrunner 2009 [110]
	tricouche	monocouche			0,2		0,2	Anikeeva 2009 [102]
	tricouche	monocouche	(0.16,0.36)	1408		0,44		Tan 2009 [118]
blanc	bicouche	multicouche			0,0015			Gao 1997 [87]
	unicouche	mélange	(0.33,0.33)					Park 2004 [92]
	bicouche	mélange	(0.33,0.33)	0.08mW/cm^2		1,27 (10V)		Li 2005 [93]
	unicouche							Lee 2005 [63]
	bicouche	mélange		8192		1,27		Tang 2006 [94]
	bicouche	mélange		1500(58mA/cm^2)		2,2		Li 2006 [95]
	unicouche	mélange	(0.33,0.34) (16V)	180		0,21		Xuan 2006 [96]
	quadricouche	monocouche	(0.35,0.41) (9V)		0,28	0,7	0,52	Anikeeva 2007 [99]
					$_{9V\text{-}13mA/cm^2}$		$_{830Cd/m^2\text{-}230mA/cm^2}$	
	tricouche	mélange	(0.313,0.336)			0,606		Tang 2007 [97]
	tricouche	monocouche	(0.41,0.49)	10000				Jeon 2009 [123]

TABLE 1.3 – Tableau des performances des QD-LEDs de la littérature

1.5.4 Tableaux de la composition des différentes architectures des QD-LEDs de la littérature

Dans cette partie, on pourra trouver la composition des différents architectures des QDs-LEDs

- QD-LEDs unicouche avec couche de QDs simple (Tab. 1.4)
- QD-LEDs unicouche avec couche de QDs dans une matrice (Tab. 1.5)
- QD-LEDs bicouche avec couche de QDs simple (Tab. 1.6)
- QD-LEDs bicouche avec couche de QDs dans une matrice (Tab. 1.7)
- QD-LEDs bicouche avec couche de QDs multiple (Tab. 1.8)
- QD-LEDs tricouche avec couche de QDs simple (Tab. 1.9)
- QD-LEDs unicouche avec couche de QDs dans une matrice(Tab. 1.10)
- QD-LEDs quadricouche(Tab. 1.11)

cath.	**HIL**	**EL**	**anode**	**réf.**
ITO	PEDOT-PSS 10-30-75-100nm	CdSe/ZnS 5,6nm/1.2nm red Chloroform	Ba/Al 20nm/150nm	Hikmet et al. 2003

Table 1.4 – QD-LEDs unicouche avec couche de QDs simple

anode	HIL	HTL/EL	cathode	réf.
ITO		t-Bu PBD : CdSe 3 :2 vol fr. 5-10% PVK : CdSe chloroform 70-120nm	Al	Daboussi et al. 1995 [79]
ITO		PVK : CdSe 1 :80 1-34 120nm	Al	Yang et al. 2001 [125]
ITO		PVK : CdS 2% Pyridine 2.5-9μm	Al	Choudhury et al. 2003 [126]
ITO	PEDOT-PSS Isopropyl alcohol 30nm	PDHF-PPv : CdSe 3nm :CdSe 7nm 1 :6 :6 Trichloroethylène 100nm	LiF :Al	Park et al. 2004 [92]
ITO	PEDOT-PSS 0.7%	Polymère : CdSe/ZnS (3/7) 1 :6 :6 Chloroforme	Ca/Al 35nm/100nm	Lee et al. 2005 [93]
ITO	PEDOT-PSS 35nm	PVK : CdSe/CdS 1 :4 Chloroforme 100nm	Al 200nm	Xuan et al. 2006 [96]
ITO	PEDOT-PSS 40nm	BADF 15g/L : CdSe/ZnS Chloroforme 100nm	Ca/Al 40nm/100nm	Ahn et al. 2007 [127]
ITO		PVK 10mg/mL :CdSe/ZnS 5mg/ml 1 :5 v :v Chloroforme 42nm	Al 200nm	Yan et al. 2007 [121]
ITO	PEDOT-PSS	PFO :QDs 60wt.% 60nm PFO :QDs 2eV 90wt.%-2.2 40wt.% -2.55eV 50w.%	Ca,Al,Au,Al	Campbell et al. 2008 [115]
ITO	PEDOT-PSS 60nm	DBPPV 0.6wt.% toluene :QDs 0.25 v :v toluene 160-130-111-130nm	Ca/Al 60nm/120nm	Huang et al. 2008 [114]
ITO sur dispositif mémoire		PVK 0.6% :TPBI 0.4% : CdSe/ZnS 5nm 0.5% 40nm	LiF/Al 5nm/150nm	Son et al.2008 [128]

TABLE 1.5 – QD-LEDs unicouche avec couche de QDs dans une matrice

anode	HIL	HTL	ETL/EL	cathode	réf.
ITO		PPV 150nm	CdS 1 :1 isopropanol :cyclopentanone	Al 200nm	Kumar et al. 1997 [80]
ITO		PPV Methanol 400nm	CdSe/CdS Chloroforme 10-20-40A	Mg/Ag 400nm	Schlamp et al. 1997 [81]
ITO	PEDOT-PSS	Ir complex-Au-CdSe/ZnS 60nm	AlQ_3 30nm	LiF/Al 200nm	Liu et al. 2005 [129]
ITO sur verre/Ag/SixNy	PEDOT-PSS	CdSe/CdS 25nm	AlQ_3 15nm	Mg/Ag 80nm/150nm	Xu et al. 2005 [105]
ITO	PEDOT-PSS 25nm	polyTPD chlorobenzène 45nm	CdS/ZnS 3ML	Al	Tan et al. 2007 [108]

TABLE 1.6 – QD-LEDs bicouche avec couche de QDs simple

anode	HIL	EL	ETL	cathode	réf.
ITO	PEDOT-PSS 100nm	PFH-MEH :CdSe/ZnS 100 :1, 200 :1, 300 :1 Chloroforme 100nm	AlQ_3 10nm	Ca/Al 50nm/100nm	Li et al. 2005 [93]
ITO	PEDOT-PSS 100nm	CBP : CdSe R,V,B 4000 :18 :2 :1 Chloroforme 80nm	AlQ_3 15nm	Ca/Al 50nm/100nm	Li et al. 2006 [95]
ITO	PEDOT-PSS 100nm	PSF :CdSe/ZnS chloroforme	TPBI 45nm	Ba/Al 5nm/100nm	Chin et al. 2008 [111]

TABLE 1.7 – QD-LEDs bicouche avec couche de QDs dans une matrice

anode		ETL	cathode	réf.
ITO	PEI	(CdSe/PPV)×20 Layer by layer deposition	Al	Gao et al. 1997 [87]
ITO		$(CdSe/PAH)_n$ Layer by layer deposition	Al	Gao et al. 1998 [88]
ITO	PEI	(PPV/CdSe)*20 Layer by layer deposition	Al	Gao et al. 1999 [90]
ITO	(PSS/SPS)10	(PPV/PMA)10 1% eau CdSe/ZnS 23.5ML 20-30nm	Al (55nm)	Matoussi et al. 1998 [89]

TABLE 1.8 – QD-LEDs bicouche avec couche de QDs multiple

anode	HIL	HTL	EL	ETL	cathode	réf.
ITO		TPD Chlo. 35nm	CdSe/ZnS ségrégé 1ML	AlQ_3 40nm	Mg :Ag/Ag 50 :1 50nm/50nm	Coe et al. 2002 [82]
ITO		PVK 40-70nm	CdSe/ZnS	PBD 30-50nm	Al	Chaudhary et al. 2004 [91]
ITO	PED. 50nm	TPD Chloro-forme 10-20nm	CdSe/ZnS ségrégé 1ML	PBD 50nm	Al 100nm	Zhao et al. 2004 [113]
ITO		TPD Chlo. 40nm	CdSe/ZnS ségrégé 1ML	ETL ? 40nm	Mg :Ag/Ag	Coe-Sullivan et al. 2005 [84]
ITO	PED.	TPD 10mg/mL 50nm AlQ_3 40nm	CdSe/CdS ségrégé 1ML CdSe/CdS chloroform tampon	TPD 70nm TPD 40nm	Mg :Ag/Ag 100nm/20nm	Huang et al. 2007 [85]
ITO	PED. 40nm	BiVB-Me-TPD 30nm BiVB-Me-TPD 30nm	CdSe/CdS 2,9nm/2ML Chlo. CdSe/CdZnS/CdS 2,9nm/2ML chlo.	TPBI 40nm TPBI 40nm	CsF/Al 1nm/200nm	Niu et al. 2007 [106]
ITO	PED. 25nm	polyTPD	CdSe/ZnS vert CdSe/ZnS jaune CdSe/CdS/ZnS orange CdSe/CdS/ZnS rouge	AlQ_3	Ca/Al	Sun et al. 2007 [103]
ITO	PED. 40nm	PFO 60nm	CdSe/ZnS décane	PFO	LiF/Al 1.2nm/100nm	Ryu et al. 2009 [112]
ITO	PED. 40nm	polyTPD :CBP 40nm	$Cd_{1-x}Zn_x@ZnS$ 1wt. Hexane 1.4ML	TPBI 40nm	LiF/Al 0.5nm/100nm	Bae et al. 2009 [109]
ITO	PED. 40nm	PFO 60nm	CdSe/ZnS décane	PFO	LiF/Al 1.2nm/100nm	Simbrunner et al. 2009 [110]
ITO sur PET	PEDOT-PSS 30nm	polyTPD 45nm	QDs R, V, B Toluene 1-5ML	AlQ_3 30nm	Ca/Al 10nm/150nm	Tan et al. 2009 [118]
ITO		polyTPD	CdSe/ZnS 4mg/mL chloroben.	TPBI 20nm	LiF/Al 1.5nm/180nm	Haverinen et al. 2009 [117]
ITO	PED. 60nm	PPV 20nm	CdSe/ZnS Tampon 1-2ML	PFO 30nm	LiF/Al	Jeon et al. 2009 [123]
ITO	PED.	spiroTPD 40nm	ZnCdS bleu ZnS cyan CdSe/ZnS orange /CdSe/ZnS vert CdZnSe rouge	TPBI 40nm	Mg :Ag/Ag 100nm/20nm	Anikeeva et al. 2009 [100]

TABLE 1.9 – QD-LEDs tricouche avec couche de QDs simple

anode	HIL	HTL	EL	ETL	cathode	réf.
ITO		PPV 250-300A	[NBPBD]150 [NPB]10 :CdSe/ZnS Layer by layer deposition 100-150A	PBD	Al 2000A	Matoussi et al 1999 [86]
ITO		PEDOT-PSS :CdSe 120nm		BCP/AlQ_3 10nm/10nm	Al 200nm	Tang et al. 2006 [94]
ITO	PED.	PVK :CdSe 2 :1, 5 :1, 9 :1 Chloroforme 60-80nm		BCP/AlQ_3 10nm/10nm		Tang et al. 2007 [97]
ITO	PED.	CBP :CdSe/ZnS chloroforme		BCP 35nm	Ca/Al 100nm/20nm	Rizzo et al. 2007 [96]
ITO	PED. 25nm	Poly-TPD 45nm	CdSe			Sun et al. 2007 [103]

TABLE 1.10 – QD-LEDs tricouche avec couche de QDs dans une matrice

anode	HIL	HTL	EL	HBL	ETL	cath.	réf.
ITO	PED.	TPD 10mg/mL 50nm	CdS/ZnS ségrégé	TAZ 20nm	AlQ_3 20nm	Mg :Ag/Mg 100nm/20nm	Huang et al. 2007 [85]
ITO	PED.	TPD 40nm	CdSe/ZnS R ZnSe/CdSe/ZnS V ZnCdS B	TAZ 27nm	AlQ_3 20nm	Mg/Ag 100nm/20nm	Anikeeva et al. 2007 [99]
ITO		BTP-VB	BiVB-TCTA	CdSe/CdZnS/ZnS	TPBI	Ca/Ag	Munro et al. 2007 [130]
ITO		TPD 30nm TPD 20nm	CdSe/ZnS tampon	TPD 10nm TPD 20nm	AlQ_3 40nm	Mg/Ag/Ag 100nm/20nm	Anikeeva et al. 2008 [100]
ITO		TPD 40nm TPD 40nm	AlQ_3 10nm AlQ_3 20nm CdSe/ZnS R pixel ZnSe/CdSe/ZnS V pixel tampon	CdSe/ZnS tampon TAZ 50nm	AlQ_3 30nm AlQ_3 20nm AlQ_3 40nm	Mg/Ag	Kim et al. 2008 [98]
ITO		CBP	$Cd_xZn_{1-x}Se/Cd_yZn_{1-y}S$	TAZ	AlQ_3	Mg/Ag	Steckel et al. 2009 [131]

TABLE 1.11 – QD-LEDs quadricouche avec couche de QDs simple

Chapitre 2

Techniques de fabrication et de caractérisation

Techniques de fabrication et de caractérisation

2.1 Introduction

Dans le tableau ci-après sont répertoriés l'ensemble des process ainsi que les différents types de caractérisation des dispositifs organiques fabriqués au laboratoire.

ETAPES	EQUIPEMENT/CARACTERISATION
nettoyage des substrats	ultrasons, solvants, détergents
photolithographie et gravure de l'ITO	spin-coating, aligneur de masque
dépôt de polymères et des QDs	spin-coating
évaporation des molécules et métal	évaporation thermique sous vide
caractérisation opto-électroniques	EL I(V), PL, TOF, spectroscopie d'impédance, modulation électro-optique (électroabsorption, électroréflection) (Ces trois dernières techniques n'ont pas été utilisé dans ce travail de thèse)
caractérisation structurale et optique	microscopie optique, profilométrie Dektak, ellipsométrie, AFM, spectrophotométrie UV-Vis, spectrofluorimétrie, spectrocopie de diffusion Rutherford (RBS [40])

Table 2.12 – Etapes de fabrication et de caractérisations des dispositifs organiques

2.2 Procédés de fabrication

L'étape de réalisation des dispositifs est certainement celle qui mobilise le plus de temps, car elle requiert un travail qui doit respecter scrupuleusement un protocole bien défini dans l'utilisation des outils et la mise en œuvre proprement dite. En effet toute la précision obtenue est basée sur les étalonnages initiaux et la répétitivité des étapes de dépôt.

2.2.1 Architecture des diodes

Comme nous l'avons dit dans le chapitre 1, dans la partie fonctionnement des OLEDs, les diodes, qu'elles soient organiques ou inorganiques, sont des composants non linéaires comportant un aspect résistif qui vont être traversées par des courants variant dans d'importantes proportions, et par conséquent il faut garder à l'esprit que si on applique une tension à l'aide d'un générateur, la tension aux bornes du composant est différente de celle du générateur en amont. C'est pourquoi l'architecture adoptée

dans nos OLEDs (Fig. 2.31), bien qu'elle puisse sembler un surcroît de complication, va nous permettre deux choses :

1. D'effectuer les contacts des électrodes (anode et cathode) d'un même coté, et de recueillir la lumière de l'autre coté de l'OLED, car l'OLED est un empilement de couches organiques prises en sandwich entre deux électrodes : l'anode en ITO déposée sur le substrat de verre transparent, et la cathode qui est typiquement une couche d'aluminium assez épaisse et compacte.
2. de mesurer simultanément la tension appliquée effective aux bornes de l'OLED, ainsi que le courant circulant dans cette dernière (montage 4 pointes).

Description générale de l'architecture de l'OLED. Au départ la couche d'ITO (**Solems**) sur verre est gravée sous forme de 2 pistes en positions croisées dont l'une s'étend sur toute la diagonale, et l'autre est interrompue par cette dernière. Au bout de chaque piste on trouve des contacts circulaires. Un fois que les couches organiques ont été déposées sur les pistes, les contacts sont nettoyés et une couche d'aluminium est déposée, à travers un masque qui reproduit les pistes en ITO, formant des pistes en aluminium. La piste en aluminium continue sur toute la diagonale recouvre la piste en ITO discontinue et les dépôts organiques alors que la piste en aluminium discontinue recouvre la piste en ITO continue, de telle sorte que la piste continue en aluminium va constituer la cathode avec 2 contacts aux extrémités de la piste et les 2 autres contacts serviront à connecter l'anode d'ITO. La couche active est un parallélépipède dont la base a pour coté la largeur des pistes (généralement 1mm) et dont la hauteur a pour dimension la somme des épaisseurs des couches organiques (environ 200nm).

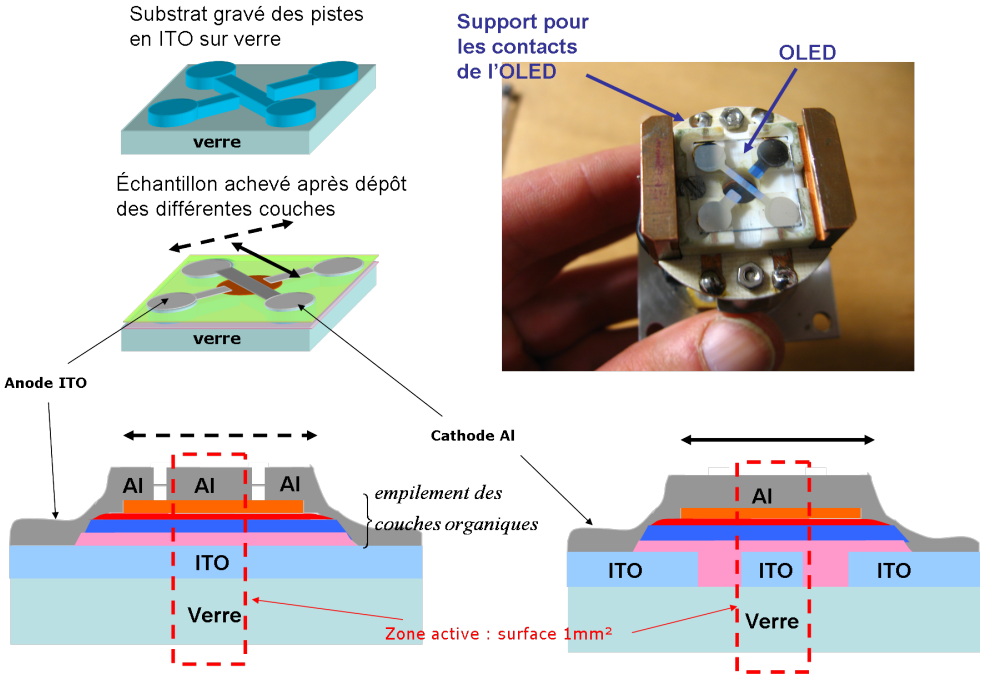


FIGURE 2.31 – Architecture de l'OLED

Description de la mesure apparentée à la technique « 4 pointes ». Les 2 contacts vont servir pour le montage en Electroluminescence transitoire qui ressemble

à une mesure 4 pointes permettant de s'affranchir des différentes résistances de contact (typiquement $R_{ITO-ITO} = 100\Omega$, la résistance R_{ITO-Al} est généralement de 10^4 à $10^5\Omega$, $R_{Al-Al} = 3\Omega$) (Fig. 2.32, 2.33). Le but est de s'affranchir autant que possible des chutes de tension dans les résistances (50Ω) présentes dans le générateur et l'oscilloscope et de la résistance des pistes. Un des contacts d'ITO (anode, pole +) va être relié au générateur d'impulsion, le second contact ITO est relié à l'oscilloscope de haute impédance d'entrée et permet de visualiser la tension appliquée V_1. Un des contact Aluminium sera relié à une autre borne de l'oscilloscope pour visualiser la tension V_2 correspondant au courant circulant dans l'OLED. La tension réelle appliquée aux bornes de l'OLED est la tension mesurée V_1 sur le contact en ITO dont on déduit la tension V_2 correspondant au courant (Cf. annexe D). Enfin on peut se servir du second contact en aluminium pour visualiser directement la tension appliquée V_4 aux bornes de l'OLED, en créant une fonction arithmétique à l'oscilloscope. Dans la pratique V_4 et V_2 sont très peu différentes.

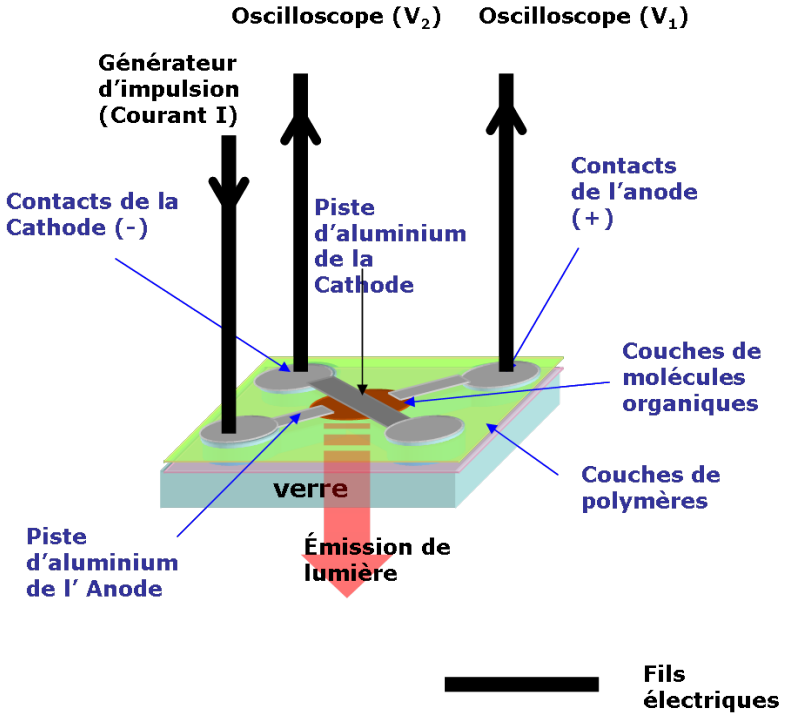


FIGURE 2.32 – Schéma de l'OLED avec les différents contacts

2.2.2 Préparation du substrat

La préparation du substrat consiste à réaliser les pistes d'ITO par la technique de photolithographie. Tout d'abord les échantillons à notre disposition sont des substrats carrés ($15 \times 15mm^2$) de verre recouverts d'Oxyde d'étain Indium [41] d'origine *SOLEMS* et d'épaisseur $120nm$. Ces derniers vont subir plusieurs phases de nettoyage en vue d'obtenir des surfaces propres exemptes de toute impureté (graisses, poussières ...).

41. *Indium Tin Oxide*, ITO

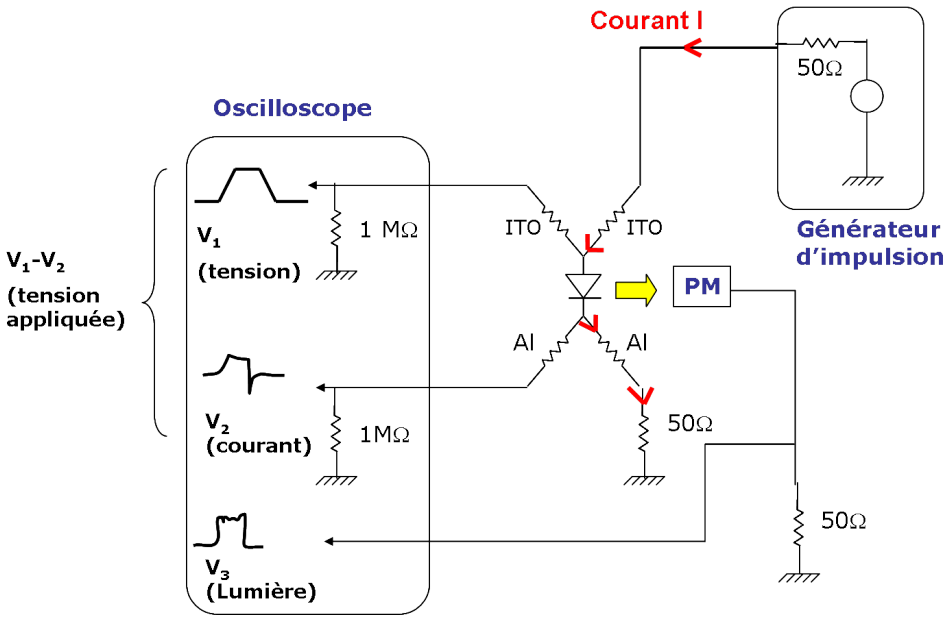


FIGURE 2.33 – Schéma électronique du montage avec les différents contacts

Nettoyages des substrats.

1. La surface est frottée avec du papier optique (type **Kodak**) imbibé d'éthanol
2. Les échantillons sont placés sur un support en téflon, lequel est immergé dans un Bécher contenant du détergent dilué dans l'eau (1%) (**RBS MD solid detergent**) et sont placés dans un bac à ultrasons pendant 15min.
3. Les échantillons dans le support en téflon sont ensuite immergés dans de l'eau désionisée et soumis aux ultrasons pendant 5min
4. Les échantillons sont ensuite immergés dans l'acétone et soumis aux ultrasons pendant 15min.
5. Enfin les échantillons sont à nouveau rincés à l'eau désionisée et soumis aux ultrasons pendant 5min.

   Pendant toutes ces opérations, les échantillons sont tournés périodiquement d'un quart de tour pour éviter l'accumulation de dépôts aux angles.

A la fin les échantillons sont séchés à l'aide d'un flux d'azote et placés dans l'étuve pendant au moins 2h pour obtenir des substrats propres et secs.

Photolithographie et Gravure des substrats. Toutes les réalisations suivantes se font en salle blanche dans un environnement très propre et sous lumière inactinique. Les étapes du procédé de photolithographie commencent par l'application d'une résine photosensible par spin coating sous forme d'un film fin sur la surface d'un substrat (Fig. 2.34.1,2). Elle est ensuite exposée à une radiation UV (Fig. 2.34.3). Lors de cette étape l'utilisation d'un masque, formé de zones opaques et transparentes, permet de définir le motif que l'on souhaite reproduire sur la plaquette. La photo résine utilisée est une résine négative **AznLOF2035 MIF** [42] déposée sur le substrat et soumis à une

42. composition : acétate de 2-méthoxy-1-méthylyle ($C_6H_{12}O_{13}$), résine de formaldéhyde (CH_2O)-mélamime ($C_3H_6N_6$) modifiée, Indole (C_8H_7N)), résine Cresol (C_7H_8O) Novolak, polyol phénolique

vitesse de rotation de 3000rpm pour réaliser une couche de quelques microns d'épaisseur. Durant cette étape il est important d'éviter d'avoir des bulles dans le film de résine qui perturbent le process et donneraient au final des mauvaises pistes. L'échantillon va subir un recuit initial à 110°C pendant une minute (Fig. 2.34.4). L'irradiation est une lumière UV de densité de puissance 7,6 à 8 mW/cm^2 et le temps d'irradiation est de 20s. L'échantillon va subir un second recuit (1min, 110°C). Les radiations UV engendrent dans le polymère des réactions qui vont modifier la solubilité. Dans le cas d'une résine négative, les zones irradiées deviennent insolubles, tandis que les zones non irradiées resteront solubles dans certains solvants (Fig. 2.34.5). En particulier l'image négative formée va résister à la révélation (révélateur **AZ326MIF** [43]) qui dure 2min30. La révélation est ensuite interrompue en immergeant les échantillons dans de l'eau désionisée. A ce stade les zones non irradiées sont mises à nu. L'étape suivante consiste à graver les échantillons à l'aide d'une solution d'eau royale (ou régale) [44]. Pour ce faire, les échantillons sont placés dans un Becher contenant l'eau royale, le tout dans un bain-marie à 60°C pendant 2min. La solution va attaquer la surface non protégée et reproduire le motif du masque (Fig. 2.34.6). Enfin les échantillons sont immergés successivement dans un « remover » $AZ100$ [45], de l'acétone et de l'eau désionisée pour éliminer le reste de résine qui tapisse les pistes. Les échantillons gravés sont finalement séchés sous flux d'azote et conservés pendant au moins 2 heures dans l'étuve portée à 70°C (Fig. 2.34.7). Il arrive parfois d'obtenir des échantillons dont les pistes sont mal reproduites. Les défauts fréquemment observés sont des trous dans les pistes, des coupures dans les pistes, la largeur des pistes diminuée ...

2.2.3 Dépôt des films minces

Dépôt des polymères par spin-coating. Une fois les substrats gravés à notre disposition, nous pouvons passer à l'étape de dépôt des couches organiques. Il existe plusieurs types de dépôt des matériaux organiques (Tab. 5). Les polymères solubles sont déposés généralement par centrifugation appelé **spin coating** [46], quand aux petites molécules on procède par **évaporation thermique sous vide**. Cette dernière méthode est également utilisée pour les dépôts de métaux pour la cathode. En guise d'exemple, pour illustrer ces méthodes nous allons donner l'exemple de l'élaboration de la structure suivante verre/ITO/PEDOT-PSS/PVK/PMMA-QDs/BCP/Al.

Inorganique	Organiques
Molecular Beam Epitaxy (MBE) Metal-Organic chemical Vapor Deposition (MOCVD) : électrode : Vacuum Thermal Evaporation (VTE)	Polymères : spin coating, doctor blade, Inkjet printing, dip coating, Roll to Roll process petites molécules : Vacuum Thermal Evaporation (VTE)

TABLE 2.13 – Quelques techniques de fabrication des dispositifs à semi-conducteur

43. composition : Hydroxyde de tetramethylammonium ($C_4H_{13}NO$)
44. composition : acide nitrique HNO_3 67% + acide chlorhydrique HCl 37% + eau désionisée H_2O 1 :4 :4 en volume
45. composition : Amino-1-propanol 2, Ether monomethylique du dipropylène glycol (mélange d'isomères)
46. On peut trouver le terme d'*enduction centrifuge*

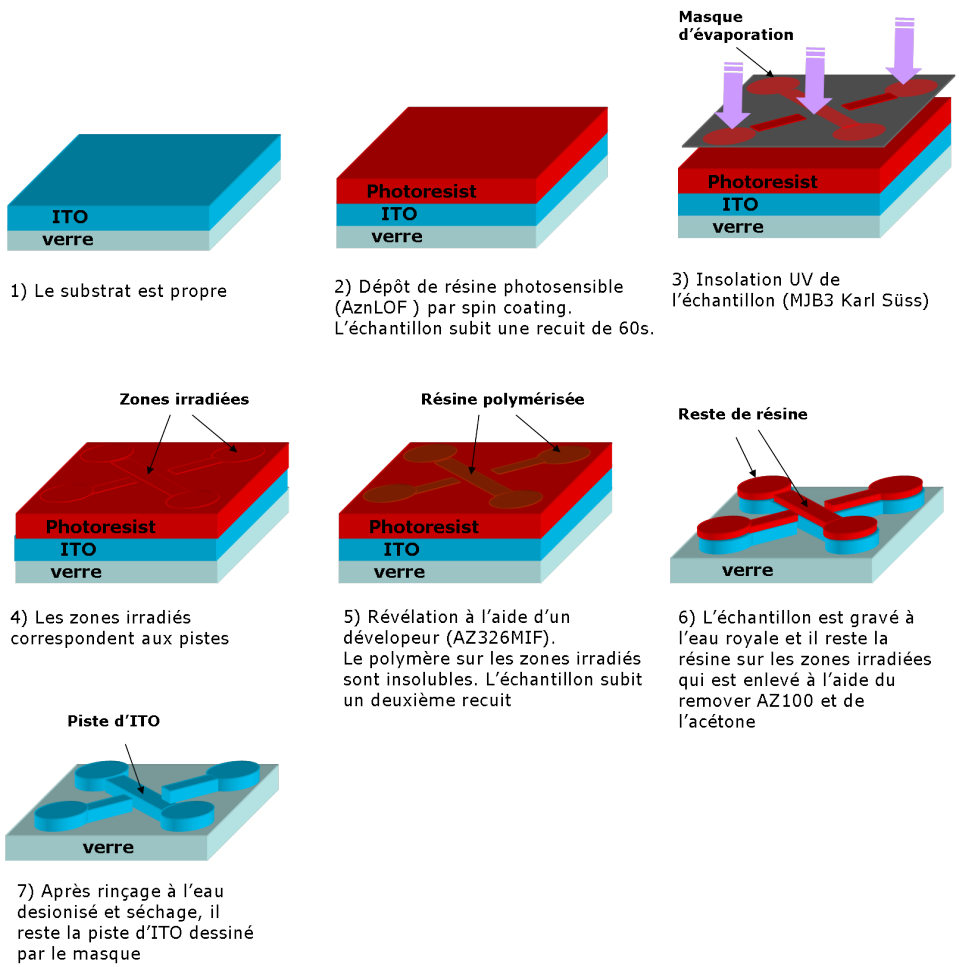


FIGURE 2.34 – Etapes de photolithographie et de gravure des échantillons d'ITO sur verre

Sur les substrats gravés propres (Fig. 2.35.1), les différentes couches de polymères en solution sont déposées successivement par spin-coating (Fig. 2.35.2, 3). Apres avoir déposé chaque couche de polymère, l'échantillon est placé dans l'étuve pendant 2 heures pour retirer toute trace de solvant. L'appareil utilisé s'appelle le spin-coater (tournette ou enduction centrifuge), largement utilisé en microélectronique pour les résines. Dans ce travail de thèse nous avons utilisé 2 types de Tournettes (spin-coater).

- le **SET TP 6000**
- Le **Karl-Süss MicroTech GmbH**

Le substrat est maintenu par le vide sur un support. Un volume de solution de polymère est déposé pour couvrir le substrat puis le tout est soumis à une grande vitesse, le matériau polymère s'étale sous l'effet de la force centrifuge, et est en grande partie éliminé, puis survient l'évaporation du solvant (Fig. 2.36). L'épaisseur finale et la qualité du film peuvent être contrôlées par plusieurs facteurs :

- les paramètres de la solution : La *viscosité* qui dépend de la concentration et du solvant utilisé, et le taux d'évaporation du solvant
- les paramètres du spin-coater : la *vitesse de dépôt*, l'*accélération*, et la *durée de l'opération*.

Un travail de calibration des épaisseurs fastidieux a été effectué (cf. chapitre 3 et 4), mais est indispensable puisque cette méthode repose sur la reproduction des conditions

de dépôt. Plus de détails seront donnés aux chapitre 3.

Dépôt des petites molécules par évaporation thermique sous vide. Une fois les couches de polymères PEDOT-PSS, PVK et PMMA-QDs déposées, les 4 contacts recouverts de couches de polymères sont nettoyés à l'aide d'un solvant des polymères tel que le dichlorométhane, pour ne laisser que l'ITO (Fig. 2.35.4) sur laquelle la couche d'aluminium établira des contacts améliorés au moment de l'évaporation. La couche de Bathocuproine est déposée par évaporation thermique sous vide à travers un masque (Fig. 2.35.5) qui permet un dépôt de forme circulaire (Fig. 2.35.6). Enfin, toujours avec le même évaporateur une couche d'Aluminium est déposée à travers le masque reproduisant les pistes en position croisée (Fig. 2.35.7,8) ; l'échange des masques se fait sans remise à l'air. A la fin de l'opération les OLEDs sont conservés dans une **boite à gants** (**Jacomex**) sous atmosphère inerte d'Azote reliée à une **Unité de Purification** (**Jacomex**), les mettant à l'abri de l'oxygène et de l'humidité de l'air préjudiciables aux matériaux organiques.

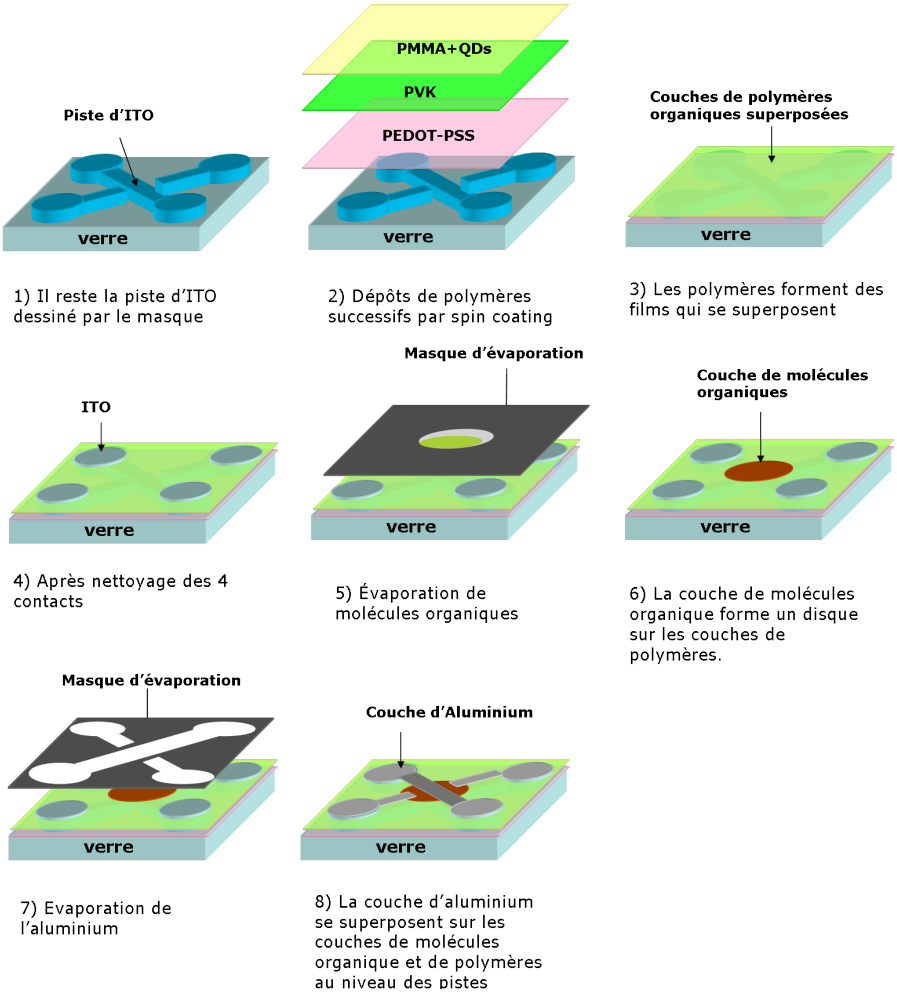


FIGURE 2.35 – Etapes de dépôt des couches minces

Description de dispositif d'évaporation. L'évaporation thermique sous vide utilise une plate forme, comprenant la chambre d'évaporation reliée à la boite à gants

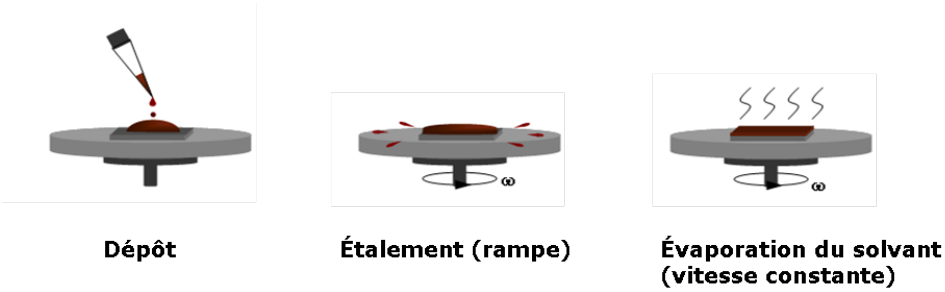


FIGURE 2.36 – Schéma du processus de spin coating

permettant d'effectuer les transferts depuis la chambre vers la boite à gants et vice-versa à l'aide d'une canne de transfert. (cf. annexe A). La chambre d'évaporation (**Meca2000**) se présente sous la forme d'une enceinte sphérique en acier inoxydable. Les échantillons sont placés sur un support et recouverts du masque métallique [47] tenu par aimantation. Le support et les échantillons sont maintenus sur un support tournant en haut de la chambre d'évaporation avec les faces à recouvrir dirigées vers le bas (Le support muni du masque ne peut supporter que 4 échantillons au cours d'une évaporation). Une petite quantité de matériau organique à évaporer est mise dans une petite cellule en Inox, et placée dans un des creusets en bas de la chambre. Les creusets consistent en des cylindres à l'intérieur duquel on trouve une résistance chauffante (**MECA 2000**). Pour l'évaporation de l'Aluminium, de la poudre d'aluminium avec quelques fils de tungstène est disposée dans un creuset allongé appelé Boat. Chacun des creusets contenant les cellules, ainsi que le boat, est recouvert d'une cheminée pour rendre directionnel le flux de matériaux qui va se déposer sur le substrat. Le principe de l'évaporation thermique repose sur le chauffage du matériau dans le creuset jusqu'à l'état de sublimation ou de fusion ; les molécules organiques à l'état gazeux produit de l'évaporation, vont se condenser sur le substrat froid et former la couche organique. Le creuset est chauffé par effet Joule en faisant passer un courant dans la résistance du four composée d'un filament en Tantale. Le chauffage des fours se fait grâce à un circuit de chauffage contrôlé par ordinateur basé sur la méthode de régulation PID [48], en mesurant la température à la base du creuset à l'aide d'un thermocouple. Avant d'effectuer une évaporation, l'enceinte doit être préalablement étuvée pendant deux heures à une température de $100°C$ grâce à des lampes halogène ($450W$) pour retirer l'humidité, et également un bon vide est indispensable. Pour ce faire, une pompe mécanique Roots (**Alcatel, ACP28**) et une pompe secondaire (turbo moléculaire) (**Alcatel, ACT 1000T**) refroidie à l'eau permettent en une nuit entière d'atteindre un vide de l'ordre de $10^{-7}Torr$ (mmHg) [49]. Ces conditions de pression contrôlées par une jauge Piranni (**Wenzel A200**) et une jauge à cathode froide (**943 Cold Cathode Pressure, Mks**) évitent les réactions entre les vapeurs de gaz et une atmosphère contaminée et permettent d'atteindre un régime balistique où le libre parcours moyen des atomes de gaz est de l'ordre de grandeur des dimensions de la chambre. Une fois les matériaux organiques déposés, les échantillons sur le porte échantillon sont transférés dans la boite à gants à l'aide d'une canne de transfert pour changer le masque destiné à l'évaporation de la cathode métallique (avec les pistes croisées). Une fois les échantillons remis

47. Pochoir ou « Shadow mask » en anglais
48. Proportionnelle Intégral Différentielle
49. 1Torr ou mmHg=$1,33.10^2$Pa=$1,33.10^{-3}$bar=$1,31.10^{-3}$atm

en place dans l'enceinte, l'évaporation de l'aluminium à partir du boat est faite à une pression de l'ordre de $10^{-5} mmHg$. Dans ce cas le chauffage est contrôlé par un autotransformateur (**Variac**) délivrant un courant de plusieurs centaines d'Ampère sous très faible tension.
Une fois atteinte la température où se produit l'évaporation, une balance à quartz (**Sensor crystal Gold, 6MHz**) disposée près de l'échantillon dans la chambre détecte l'évaporation. Elle est reliée en dehors de la chambre à un afficheur d'épaisseur (**Maxtech**) qui donne simultanément en cours d'évaporation la *vitesse d'évaporation* et l'*épaisseur*. L'opération de dépôt à une épaisseur désirée et le suivi de la mesure de l'épaisseur déjà déposée se font en programmant l'afficheur d'épaisseur avec 4 paramètres : L'*épaisseur désirée (Å)*, la *densité du matériau* (mg/cm^3), l'*impédance acoustique* (sans unité) et le *tooling factor*[50](en %). Une fois atteint la température où le dépôt se fait à une vitesse raisonnable (0.5Å/s pour les organiques), on déclenche au moment voulu le dépôt, ce qui consiste à ouvrir le cache qui protège les échantillons de l'évaporation ; et en même temps le porte échantillon tourne sur lui-même pour rendre le dépôt plus homogène. L'évaporation s'arrête d'elle-même quand l'épaisseur programmée est atteinte.

Etalonnage de l'évaporateur. Une calibration des épaisseurs des différents matériaux a été nécessaire. Elle repose sur le réglage de la valeur du tooling factor (2.15) qui est un facteur géométrique dont la valeur est le rapport de la distance source échantillon sur la distance source quartz (Fig. 2.37) :

$$TF(\%) = \left(\frac{d^2_{source-substrat}}{d^2_{source-quartz}} \right)^2 \times 100 \tag{2.15}$$

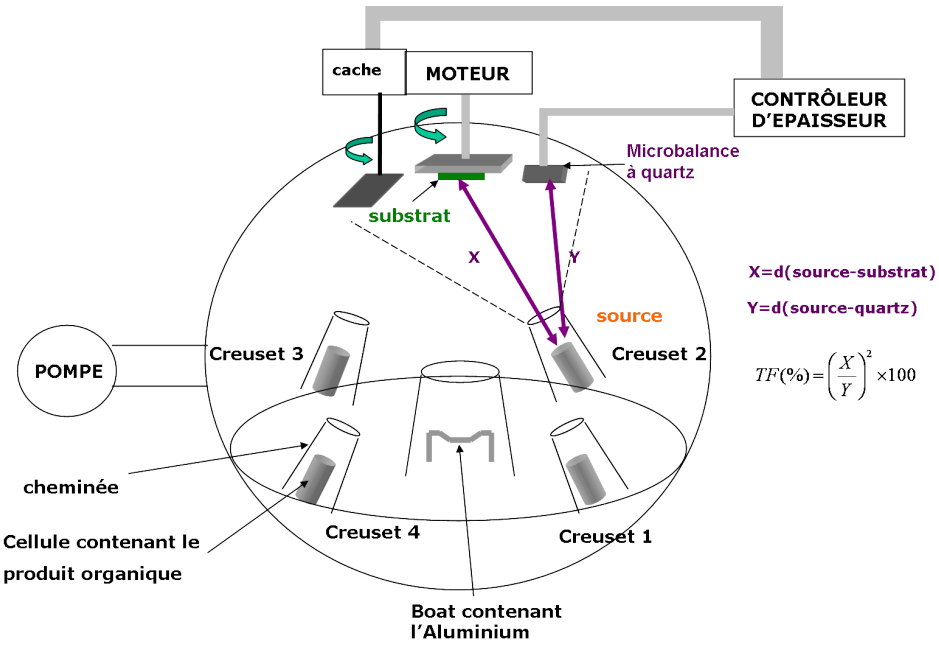


FIGURE 2.37 – Schéma de la chambre d'évaporation

Etant donné que nous disposons de 4 creusets, on voit que pour chacun des creusets les deux distances précédentes différent. Une mesure manuelle est difficile, il a donc été

50. facteur géométrique

creuset	matériau	$T_{sub}(°C)$	densité (g/cm^3)	impédance acoustique	tooling factor (%)
1	calcium	≈ 600	1.55	3.37	170
2	magnésium	≈ 600	1.74	5.48	196.3
2	BCP	≈ 200	1.12	8.17	196.3
2	BPhen*	≈ 200	1.22	8.17	196.3
3	AlQ_3	≈ 300	1.5	8.17	150.3
4	TPD**	≈ 200	1.22	8.17	220
boat	aluminium	–	2.70	8.17	127

TABLE 2.14 – Valeurs des paramètres d'évaporation des différents matériaux (* : ce matériau n'est pas utilisé dans cette thèse, il s'agit du BCP sans les groupe alkyl ; ** : ce matériau n'est également pas utilisé dans cette thèse, il s'agit d'un transporteur de trous (HTL) et est un équivalent du PVK)

indispensable de faire plusieurs essais d'évaporation avec un même matériau et de comparer l'épaisseur mesurée réellement sur l'échantillon au profilomètre (**Dektak**), et l'épaisseur affichée par la balance à quartz, et d'ajuster la valeur du tooling factor jusqu'à ce que valeur mesurée et valeur affichée concordent selon l'équation (2.16) :

$$TF(\%) = \frac{épaisseur\ mesurée}{épaisseur\ affichée} \times TF_{programmé} \tag{2.16}$$

Les valeurs des paramètres déterminées pour quelques un des matériaux utilisés figurent dans le tableau 2.14.

Au cours des évaporations effectuées avec ce bâti, nous avons rencontré de nombreux problèmes, liés notamment aux problèmes de court-circuits qui apparaissent lorsque de petites poussières métalliques viennent s'engouffrer dans les orifices en bas de la chambre qui maintiennent les creusets, et finissent par établir un contact entre la cellule ou le thermocouple et le bâti : ce court-circuit dans un circuit de chauffage peut conduire à une surchauffe des résistances des fours et une détérioration progressive des circuits dans le contrôleur, ce qui nous a conduit à revoir à l'aide d'électronicien le montage électronique.

La mesure des épaisseurs des couches s'est faite avec un profilomètre (**Dektak 3**). L'échantillon recouvert de couches de matériaux est rayé sur sa surface et placé sur un support sur lequel une pointe arrondie en diamant appliquée avec une faible force ($5mg$) vient balayer la surface ; sous l'effet de modification du relief, un logiciel trace le profil. En ce qui concerne les matériaux polymères déposés par spin coating, lorsque les épaisseurs sont très fines (de l'ordre de la dizaine de nm), le profil est perturbé par la rugosité de surface, alors que pour les petites molécules évaporées la surface est plus franche et la mesure de l'épaisseur plus aisée. Il existe une autre méthode de mesure d'épaisseur des film qui est une méthode optique non destructive appelée ellipsométrie mais les essais que nous avons tentés sur les polymères semi-conducteurs nous ont montré qu'elle était difficile à interpréter.

2.3 Techniques expérimentales de caractérisation des films minces et des diodes

Parmi les nombreuses techniques expérimentales de caractérisation des échantillons, largement utilisées dans les nanotechnologies, on peut distinguer plusieurs cas.

Dans nos études nous nous sommes intéressés dans un premier temps aux propriétés opto-électroniques des échantillons :

- Tout d'abord les propriétés opto-électroniques des OLEDs sont mesurées avec un montage d'électroluminescence transitoire
- Pour les propriétés spectroscopiques des OLEDs ou des films minces organique, nous avons eu recours à la **spectroscopie de Photoluminescence**, à la **spectroscopie d'Absorption UV-Visible**, à la **SpectroFluorimétrie**.

Dans un second temps, nous nous sommes focalisés dans des études complémentaires de détermination des caractéristiques intrinsèques plus structurales des films, à savoir :

- l'épaisseur des films, mesurée principalement avec la **profilométrie** (cf. paragraphe précédent)
- la morphologie, avec des techniques d'imagerie comme la **microscopie de champ de Force** (**Atomic force Microscopie**), ou avec la **microscopie de Fluorescence**.
- la structure, avec la **microscopie électronique en transmission**
- la composition, avec la **Rétrodiffusion Rutherford** (**Rutherford Back Scattering**)

Cette partie du chapitre 2 est dévolue à l'instrumentation utilisée ainsi qu'à quelques concepts théoriques qui sous-tendent le fonctionnement des appareils.

2.3.1 Electroluminescence transitoire

Les études des propriétés opto-électroniques des OLEDs sont réalisées avec le montage expérimental d'**Electroluminescence transitoire** déja montré sur la figure 2.33 où sont représentées les différentes connexions.

Instruments Les appareils utilisés dans le montage expérimental sont :

- Un générateur d'impulsion (**Tektronix AGF 3011, Single channel arbitrary/function generator**) avec des câbles coaxiaux et des résistances de charges (**HAMEG**)
- Un Oscilloscope numérique 4 canaux (**Tektronix TDS 5034, 350MHz, 5Gs/s**).
- Un spectromètre (ISA Jobin Yvon SPEX instrument SA, TRiple Imaging Axial (TRIAX) 190) comprenant un Monochromateur lié au choix à un Photomultiplicateur (PM) ou à une caméra CCD refroidie à l'azote. Il est contrôlé par ordinateur avec le logiciel **Spectramax for Windows, (Jobin Yvon)**. Le Photomultiplicateur fonctionne avec une alimentation haute tension (**246 High Voltage supply, Keithley instrument**) et un amplificateur rapide (**FEMTO HVA-200M-40-F**)
- Différent accessoires optiques dont des lentilles convergentes, et une fibre optique bi fourche en quartz (**Avantes**) et des filtres colorés.
- Une Photodiode (**Centronix**) calibrée à réponse plate et un Puissance mètre (**Ophir**) (Cf. annexe D).

– Une Cellule porte échantillon maintenue sous vide à l'aide d'une pompe turbomoléculaire (**Drytel 31 Alcatel**) refroidie à l'eau.

Les photos de certains de ces instruments figurent dans l'annexe B.

Description du montage et des mesures effectuées. L'OLED qui est conservée dans la boite à gants est transférée rapidement dans la cellule de mesure avant de réaliser un vide grossier (10^{-4} Torr). Le montage électronique montre les branchements nécessaires qui se font par des contacts à ressort. La diode est excitée électriquement par le générateur via le premier contact en ITO. Typiquement la tension est de forme trapézoïdale avec un temps de montée de $10\mu s$ (rise time), une largeur de $50\mu s$ (width) et un temps de descente de $10\mu s$ (decay time) (Fig. 2.38) et est appliquée à la fréquence de $1Hz$ (taux de répétition) pour ne pas trop échauffer la diode.

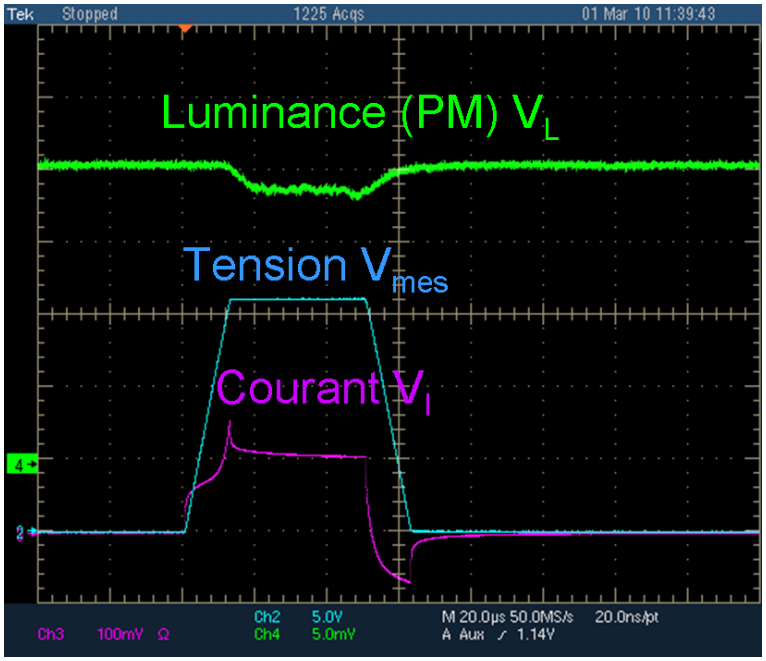


FIGURE 2.38 – Exemple d'oscillogramme à la tension de 11V montrant la tension trapézoïdale, le courant et la luminance

Le générateur permet de faire varier la tension de 0 à $20V$, avec éventuellement une prépolarisation (tension de repos différente de zéro). Le second contact en ITO est relié au premier canal de l'oscilloscope avec une impédance d'entrée de $1M\Omega$ pour visualiser la tension V_1 en ce point du montage, diminuée par rapport à la tension délivrée par le générateur due notamment au fait qu'un courant important circulant dans la diode engendre une chute de tension (Cf. 2.2.1). Puis nous mesurons ce courant en reliant un des deux contacts aluminium (cathode) vers un 2e canal de l'oscilloscope d'impédance d'entrée 50Ω. Le courant se déduit de la tension mesurée V_2 à partir du 2e canal, divisée par la résistance de charge de 50Ω conformément à la loi d'Ohm. La caractéristique courant-tension I-V s'obtient en relevant, au niveau du palier la tension et le courant transitoires. Il existe plusieurs modes d'acquisition des signaux à l'oscilloscope. Les modes les plus utilisés sont le mode coup unique (High resolution) et le mode moyenne (average). Le tracé de la caractéristique se fait à l'aide du logiciel Origin en portant en ordonnée la série de points donnant le courant, et en abscisse la tension réellement appliquée aux bornes de la diode, qui s'obtient en retranchant de la

tension mesurée, la tension correspondant au courant mesuré. On préfèrera présenter la grandeur densité de courant (exprimée en mA/cm^2) obtenue en divisant le courant par la surface active de $1mm^2 = 10^{-2}cm^2$. Pendant le fonctionnement de l'OLED, si cette dernière s'allume, autrement dit si elle émet dans une gamme de couleur donnée, on règle le monochromateur à cette longueur d'onde, les photons émis à travers l'hublot faisant face à l'OLED sont recueillis par une fibre optique, laquelle retransmet les photons émis au PM, à travers le monochromateur, dont on a réglé les largeurs de la fente d'entrée et de sortie ouvertes au maximum, resp. de 2 et $7mm$. Le signal de sortie du PM est amplifié à l'aide d'un amplificateur rapide relié à une résistance de charge de 50Ω, pour finalement donner au niveau du 3e canal de l'oscilloscope le signal transitoire de lumière. Toutes ces mesures se font dans l'obscurité, l'OLED étant dans une boite noire, un drap pour éviter les lumières parasites (Cf. photo en Annexe B). Une méthode alternative pour obtenir une courbe de Luminance en fonction de la tension appliquée ou du courant est d'enregistrer à l'oscilloscope les rampes transitoires de Lumière et de courant et de tension, et en reportant les points dans un fichier Origin. Généralement la rampe a alors une durée de $200\mu s$. Le facteur de conversion du signal de Lumière (en Volt) en unité adéquate du type luminance (Cd/m^2, Brightness) est déterminé en comparant dans les mêmes conditions la valeur de la lumière mesurée avec le PM au signal de mesure fourni par la photodiode calibrée à réponse plate appliquée directement au hublot faisant face à la diode (Cf. Annexe D). Toutes les autres grandeurs, à savoir le rendement en courant (en Cd/A), le rendement en puissance (Lm/W) et le rendement quantique externe (exprimé en %=nb de photons émis/nb d'électrons injectés, External Quantum Efficiency) s'en déduisent aisément par des calculs (Cf. Annexe D).

Acquisition des spectres d'électroluminescence. Un spectre d'Electroluminescence s'obtient pour un courant donné et une fréquence de répétition donnée en réglant avec le logiciel **SpectraMax for Windows** le spectromètre en mode caméra CCD, et en effectuant une acquisition d'environ $5 \times 10s$, avec une fente d'entrée du monochromateur généralement de 0,5mm pour recueillir suffisamment de signal. Le réseau utilisé est constitué de 300 traits/mm. Le spectre est corrigé du spectre « blank » obtenu lorsque la diode n'émet pas pour s'affranchir du bruit de fond électrique et des lumières parasites. Les parasites d'origine cosmique sont éliminés par le logiciel.

Caractéristique électrique d'une LED. A titre de comparaison, rappelons le comportement typique d'une LED inorganique. Il faut toujours avoir à l'esprit qu'une diode électroluminescente (DEL) est un dipôle non linéaire (Fig. 2.39), équivalent à un générateur et une résistance en série (en sachant qu'une diode ne délivre pas de courant), et que la lumière émise ne dépend pas de la tension appliquée mais du courant nominal circulant dans cette dernière qui n'est pas proportionnel à la tension appliquée

Par exemple si on veut que la diode fonctionne à 10mA, à moins d'utiliser un générateur de courant délivrant ce courant, l'utilisation d'une résistance en série avec un générateur de tension est nécessaire. Si le générateur délivre une tension de $12V$ et que la chute de tension est de 7V, soit V_{diode}=7V, alors il faut utiliser une résistance R tel que 12V=$R \times 0,01 + 7$, soit R=500Ω. Cette chute de tension donne un dissipation thermique par effet Joule de $P = RI^2 = 500 \times (0,01)^2 = 50mW$ (Fig. 2.40).

Transitoire électrique. En ce qui concerne nos diodes organiques, sur des transitoires typiques on observe, au niveau de la rampe un courant de déplacement capacitif

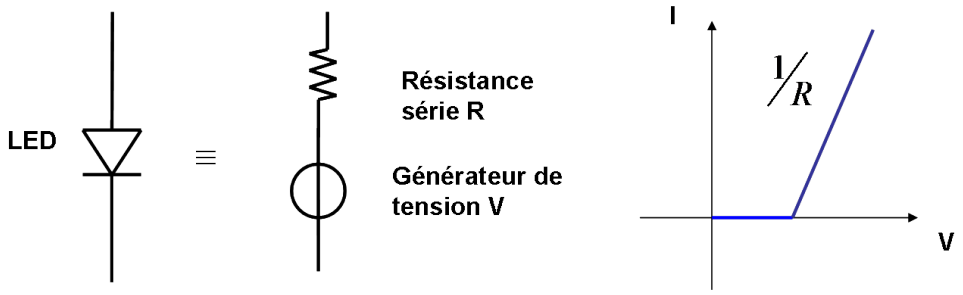


FIGURE 2.39 – Schéma équivalente d'une LED

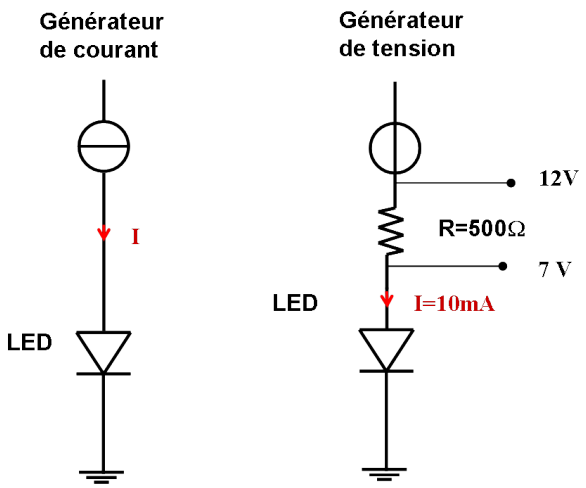


FIGURE 2.40 – Utilisation d'une résistance dans le fonctionnement d'une LED

dû à la capacité du dispositif. Dans sa forme la plus générale, le courant transitoire à une forme modélisable par la superposition d'un courant circulant dans une capacité C (de l'ordre de 1nF) en dV/dt, du courant circulant dans une résistance R parasite proportionnel à V (Fig. 2.41) et enfin du courant injecté non linéaire en V. Lors de l'acquisition, la constante de temps expérimentale RC est due à la capacité de l'OLED, assez réduite en utilisant une surface de $1mm^2$, et des résistances de contact dues à l'ITO et de charge. La résolution temporelle est de l'ordre de 100ns. Quelques exemples de transitoires sur des oscillogrammes sont montrés en Annexe D.

2.3.2 Spectroscopie de Photoluminescence

La spectroscopie de Photoluminescence comprend :

- la Photoluminescence stationnaire, qui donne l'intensité de la lumière après excitation optique en fonction de la longueur d'onde ;
- la Photoluminescence résolue en temps, qui donne l'évolution temporelle de l'intensité de la lumière émise pour une longueur d'onde donnée.

Photoluminescence à l'état stationnaire Le montage de Photoluminescence reprend le montage d'électroluminescence où l'échantillon (OLED ou film organique sur substrat) est placé dans le porte échantillon. L'excitation optique est produite à l'aide d'un Laser à Azote (**MNL 200, Laser Technik Berlin**) contrôlé via un PC portable par le logiciel **ATM**. L'excitation laser est constituée d'impulsions nanoseconde de

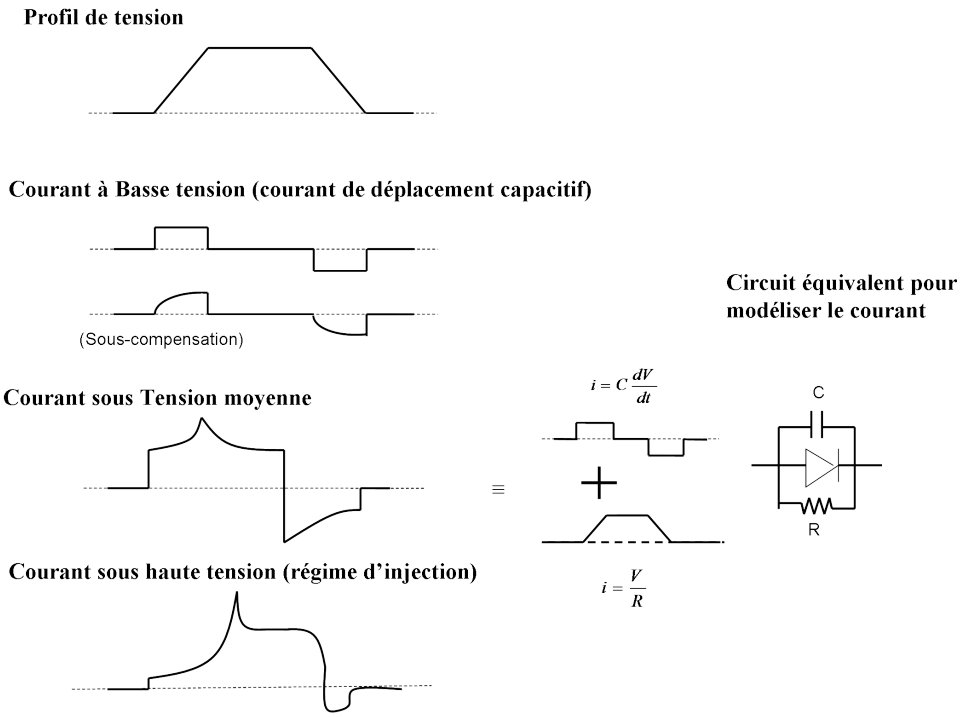


FIGURE 2.41 – Profil de tension et différents profil de courant

longueur d'onde 337nm (Ultraviolet) dont on fixe la fréquence en général à 20Hz. Le faisceau émis est focalisé à travers une lentille convergente vers l'entrée de la fibre bi fourche ; après passage dans le guide de lumière, le faisceau excite l'échantillon. Son émission est recueillie par la deuxième portion de la fibre bi fourche au bout duquel une lentille focalise le signal vers la fibre reliée au monochromateur du spectromètre après passage par un filtre qui élimine l'excitation UV (Fig. 2.42).

Photoluminescence résolue en temps La photoluminescence résolue en temps reprend le montage précédent où l'acquisition se fait à l'oscilloscope en réglant le spectromètre en mode Photomultiplicateur (Fig. 2.42).

Cependant il est arrivé que la résolution soit inadéquate quand on veut avoir accès à des temps de l'ordre de plusieurs dizaines de microsecondes. L'analyseur multiéchelle [51] permet alors de discriminer et d'accumuler les signaux de photons individuels pour reconstituer la courbe de déclin. Les données sont ensuite transférées à l'ordinateur et traitées (Fig. 2.43).

51. *MultiChannel Analyser*, en anglais

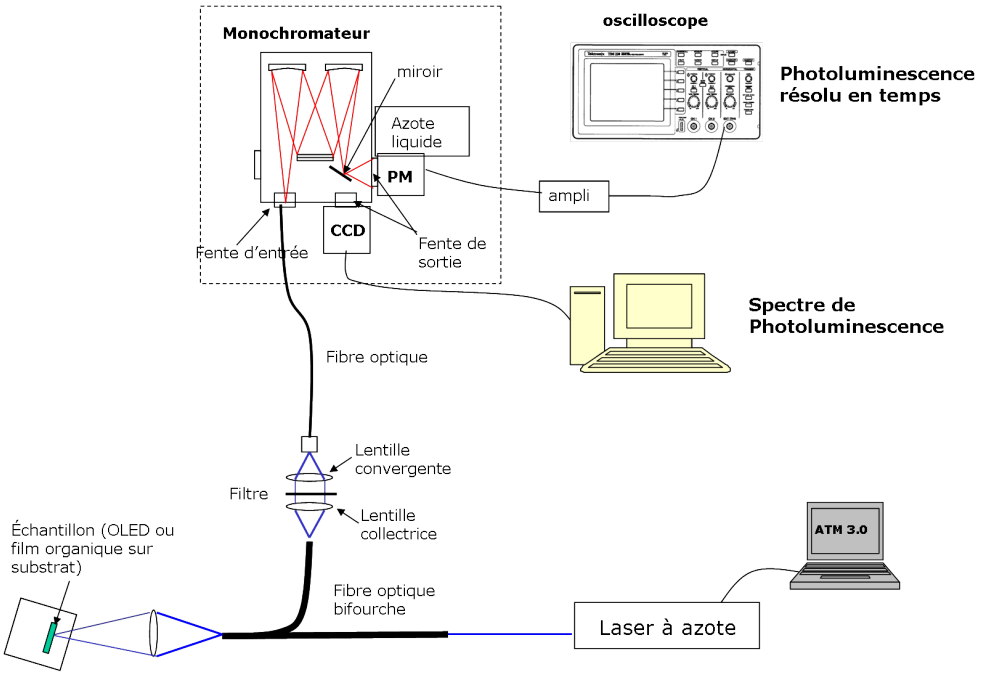


FIGURE 2.42 – Montage de Photoluminescence (mesure du spectre ou du déclin rapide)

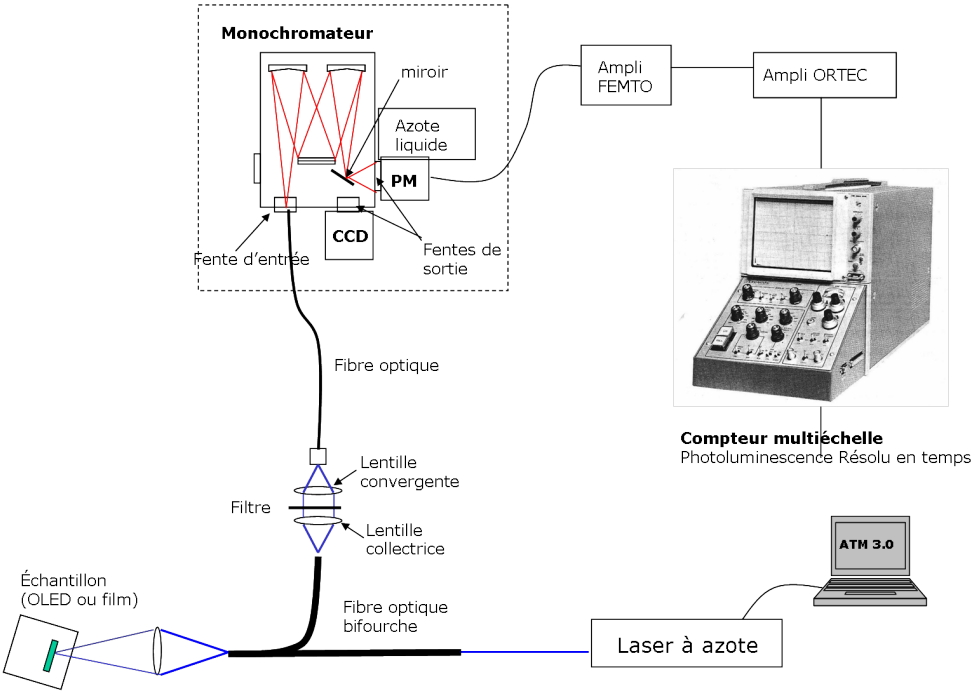


FIGURE 2.43 – Montage de Photoluminescence résolue en temps pour les déclins longs

2.3.3 Spectroscopie d'Absorption UV-Visible

Principes La spectroscopie d'Absorption UV visible repose sur le principe que les matériaux absorbent différemment et spécifiquement les longueurs d'onde. Dans le domaine du visible, l'absorption est responsable de la couleur du matériau. Le spectrophotomètre mesure l'intensité d'un faisceau I après traversée d'un matériau d'épaisseur l, et compare cette intensité à l'intensité initiale du faisceau (Fig. 2.44).

Pour un film solide, l'intensité du faisceau varie avec l'épaisseur du milieu absorbant selon la **loi d'absorption de Lambert** : $dI = -\alpha I dx$, $\frac{dI}{I} = -\alpha dx$
où $\alpha(\lambda)$ est la constante de déclin linéaire

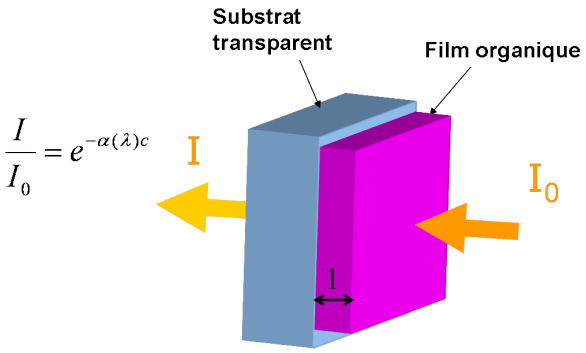


FIGURE 2.44 – Schéma de l'absorption de la lumière par un film organique

La **Loi de Beer** stipule que la constante de déclin linéaire de Beer α pour une solution d'une substance est reliée à la concentration c par la constante κ appelé l'absorptivité ou coefficient d'extinction molaire : $\alpha(cm^{-1}) = \kappa(L.mol^{-1}.cm^{-1}).c(mol.L^{-1})$.

Enfin, la **Loi de Beer-Lambert** combine les deux dernières lois, pour l'atténuation de la lumière par une solution. Ainsi [132] :

- en logarithme népérien, on définit l'absorbance népérienne $\ln(\frac{I_0}{I}) = \kappa c x$, la loi est $\boxed{I = I_0.e^{-\kappa c x}}$
- en logarithme décimal, on parle d'absorbance décadique A ou densité optique (D.O) $A = D.O = \log(\frac{I_0}{I}) = \epsilon c x$, où ϵ est le coefficient d'absorption décadique ou coefficient d'extinction molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$) tel que $\boxed{\epsilon = \frac{\kappa}{\ln 10} = \frac{\kappa}{2{,}3}}$, la loi devenant $\boxed{I = I_0.10^{-\epsilon c x}}$

Pour les molécules, le coefficient d'extinction molaire ϵ est remplacé par la section efficace σ (cm^2) dans l'expression $\boxed{I = I_0.e^{-\sigma c x}}$, où c (molécule.$cm^{-3}$ ou cm^{-3}) est la concentration ou plutot la densité de molécules. La relation entre ces quantité est : $\sigma = \frac{10^3}{N_A}.2,3026.\epsilon = 3,82356.10^{-21}.\epsilon$ (N_A est le nombre d'Avogadro).

Instrument. Pour chaque longueur d'onde, une absorbance est mesurée. L'appareil utilisé est un Cary 5000, dont le domaine spectral (on fait défiler la longueur d'onde du faisceau incident) varie de 200 à 800nm ; la bande passante spectrale qui donne la résolution du spectre contrôlée par le pas d'échantillonnage et la taille des fentes est

de 0,5 à 5nm . Le schéma de principe de l'appareil est représenté sur la fig. 2.45 et montre les chemins optiques des deux trajets (celui qui traverse l'échantillon et celui de référence), ainsi que les lampes : une lampe au deutérium pour le rayonnement UV, et une lampe au tungstène pour le rayonnement visible. La longueur d'onde d'excitation est sélectionnée par un double monochromateur et les faisceaux incident et de référence sont séparés par le Beam Splitter.

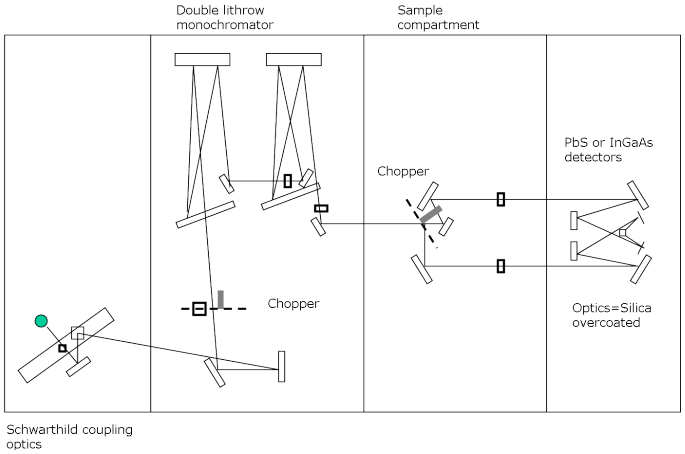


FIGURE 2.45 – Schéma de principe du spectrophotomètre UV Vis CARY 5000

2.3.4 SpectroFluorimétrie

Principes. Un matériau fluorescent (ou un mélange) est caractérisé par deux spectres :

- un **spectre d'émission de fluorescence** obtenu par la technique de Photoluminescence et qui montre l'intensité relative des rayonnements émis à différentes longueurs d'ondes ;
- un **spectre d'excitation de fluorescence** obtenu avec un fluorimètre, et qui permet de déterminer l'efficacité relative des différentes longueurs d'ondes des rayonnements incidents excitant la fluorescence.

Les spectres d'absorption (obtenus avec un spectrophotomètre) ne sont pas toujours identiques aux spectres d'excitation [133], mais ils permettent de déterminer quelle longueur d'onde on peut choisir pour exciter la molécule. Une raison de cette différence est l'existence de transferts d'excitation, que cette méthode permet de mettre en évidence. Il existe une symétrie miroir approximative entre les bandes du spectre d'absorption et celles du spectre d'émission (de fluorescence), surtout pour les molécules rigides [134]. En cas de transfert d'excitation, cette symétrie disparait.

Instruments. Les différents éléments du spectrofluorimétre sont (Fig. 2.46) :

- une **source Lumineuse**, constituée d'une lampe au Xénon ou au Mercure
- un **Double monochromateur d'excitation** qui va disperser la lumière d'excitation et permet de choisir sa longueur d'onde.
- Une **chambre pour l'échantillon** (**Fluorolog Jobin Yvon**) où est maintenu l'échantillon à exciter ; la lumière émise est recueillie après avoir traversée un filtre passe bande par un périscope relié à une fibre optique

– Un **simple monochromateur** qui détecte via une camera CCD refroidie à l'azote l'intensité de la radiation, dont le logiciel **SpectraMax** de l'ordinateur trace le spectre
– Il y a également un second **simple monochromateur** relié à la chambre de l'échantillon qui permet de mesurer le spectre d'émission qui est tracé sur un second ordinateur avec le logiciel **SpectraMax**.

Pour minimiser les contributions de lumière diffusée (Rayleigh), le faisceau d'excitation est placé perpendiculairement au détecteur, et de plus filtré.

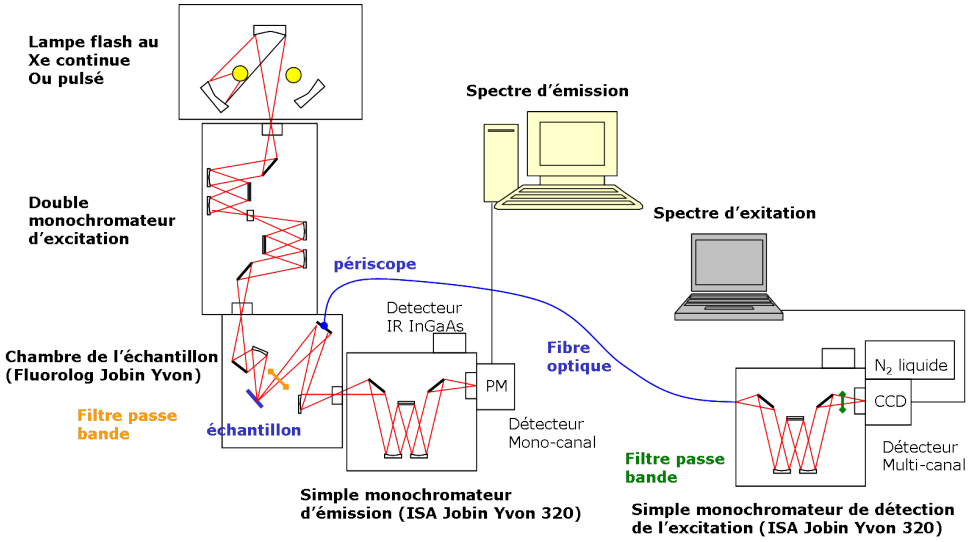


FIGURE 2.46 – Schéma de principe d'un spectrofluorimètre

2.3.5 Microscopie de fluorescence

La **microscopie de Fluorescence** (ou **d'épi fluorescence**) est une technique de microscopie optique qui exploite les propriétés de fluorescences de certains fluorophores (quantum dots, molécules organiques). L'échantillon est placé sur un support au dessus d'un objectif de Microscope. La lumière d'une lampe à vapeur de mercure passe à travers un filtre d'excitation qui sélectionne la raie bleue du mercure à 436nm avec une bande passante de 24nm (Fig. 2.47). Le faisceau d'excitation est réfléchi par un filtre dichroïque et va illuminer l'échantillon à travers l'objectif de grossissement $\times 100$ et d'ouverture numérique ON=1,3. L'échantillon est placé sur un support dans le plan de travail (x,y). Après avoir absorbé l'excitation UV, les fluorophores émettent et la fluorescence est collectée par le même objectif et est dirigée vers une lunette binoculaire pour visualiser les fluorophores, à travers un filtre dichroïque qui réfléchit les longueur d'ondes <450nm et laisse passer les longueurs d'ondes supérieures à cette dernière [52]. Il y a également des filtres passe-bandes supplémentaires qui filtrent entre 370 et 440 pour l'excitation et entre 460 et 700nm pour la fluorescence. Ensuite la lumière est dirigée via deux miroirs escamotables vers un port caméra haute résolution, et les images sont visualisées sur ordinateur à l'aide d'un logiciel Labview qui permet de régler le gain et le temps d'exposition. A noter que la résolution du microscope est bien entendue

52. dichromatic beamsplitter

insuffisante pour distinguer la taille réelle d'un QD. Mais cet instrument permet de vérifier la régularité de leur répartition dans le film.

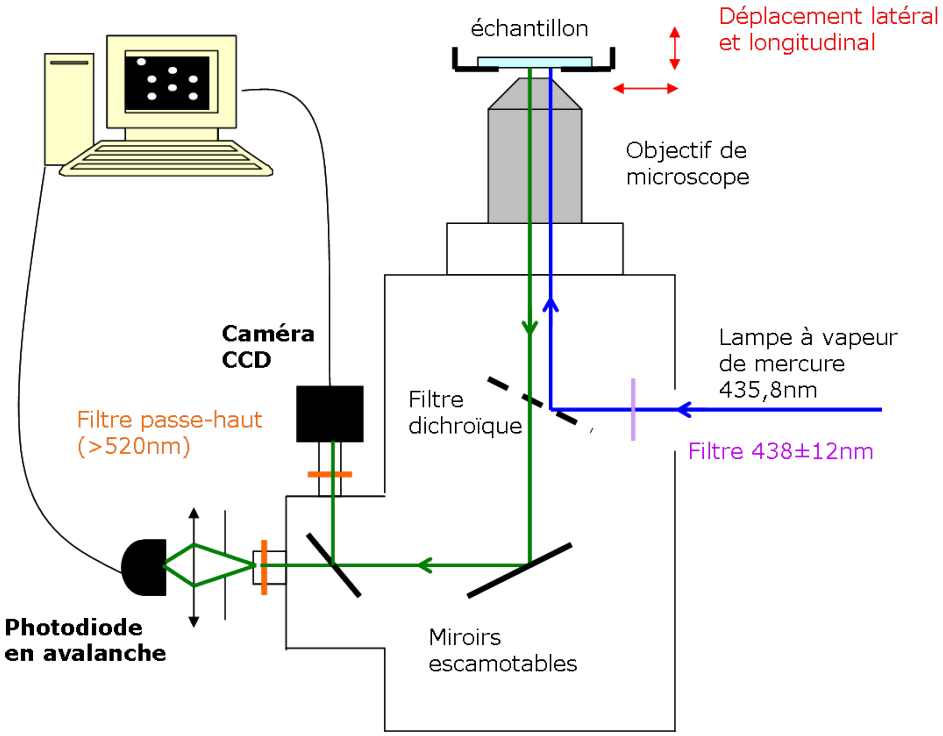


FIGURE 2.47 – Schéma du Microscope de Fluorescence

2.3.6 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (Atomic force Microscopy, AFM) est une technique d'imagerie largement utilisée en nano sciences pour visualiser les surfaces des matériaux divers en film mince : les céramiques, composites, verres, polymères, métaux ...Il s'agit d'un type de microscope à champ proche (Scanning probe microscope) variante de Microscope à effet Tunnel (STM) développé par Binnig et Rohrer dans les années 80 [135]. Le fonctionnement repose sur l'utilisation d'une fine pointe (Tip) maintenue par un levier (Cantilever) en Si ou Si_3N_4, dont le rayon de courbure est de l'ordre du nanomètre. Lorsqu'on approche la pointe à proximité d'une surface, une force s'exerce entre la pointe et la surface, d'origine différente (forces de Van der Waals, capillaires, électrostatique, magnétique ...). La mesure de cette force consiste à évaluer la déflection du cantilever engendrée par la force (Loi de Hooke), grâce à un système judicieux, dans lequel un faisceau laser est réfléchi par le levier sur une photodiode à 4 cadrans. Ainsi lorsque le cantilever est défléchi, le spot laser sur la photodiode est déplacé. Les déflections successives au cours d'un balayage de la surface permettent de reconstituer la topographie de surface. L'inconvénient est qu'au cours du balayage la pointe risque de heurter la surface, c'est pourquoi dans ce système on travaille à hauteur constante (la distance de consigne entre la pointe et la surface est constante) et au fur et à mesure du balayage, la pointe est maintenue à cette hauteur par un mécanisme de rétroaction (Feedback) (Fig. 2.48). Le STM repose sur le même principe, à ceci près que c'est le courant Tunnel qui est mesuré entre la pointe et la surface, et fait du STM un outil

pratique pour sonder un échantillon conducteur ou semi-conducteur, alors que l'AFM convient pour les isolants.

L'AFM peut fonctionner selon 3 modes :

- Le **mode statique contact**, où la pointe touche l'échantillon et ce sont essentiellement les forces répulsives qui sont sondées. L'inconvénient de ce mode est la détérioration du matériau ;
- Le **mode statique non-contact**, où ce sont les forces attractives qui entrent en jeu ;
- Le **mode Dynamique Intermittent** (**Tapping mode**). C'est dans ce dernier mode que nous travaillerons.

Dans ce dernier mode, le cantilever est soumis à une oscillation externe avec une amplitude, une fréquence de résonance et une phase données. Au cours du balayage, l'interaction pointe surface modifie l'oscillation. C'est la comparaison avec l'oscillation de référence qui donne une information sur la surface. Il y deux régimes dynamiques possibles :

- dans le régime de modulation de fréquence, c'est la modification de la fréquence de résonance qui donne accès aux changements d'interaction ;
- dans le régime de modulation d'amplitude, le changement d'amplitude nous renseigne sur la topographie et donne une cartographie de surface (Height image), alors que le changement de phase permet de différencier les différents matériaux présents en surface.

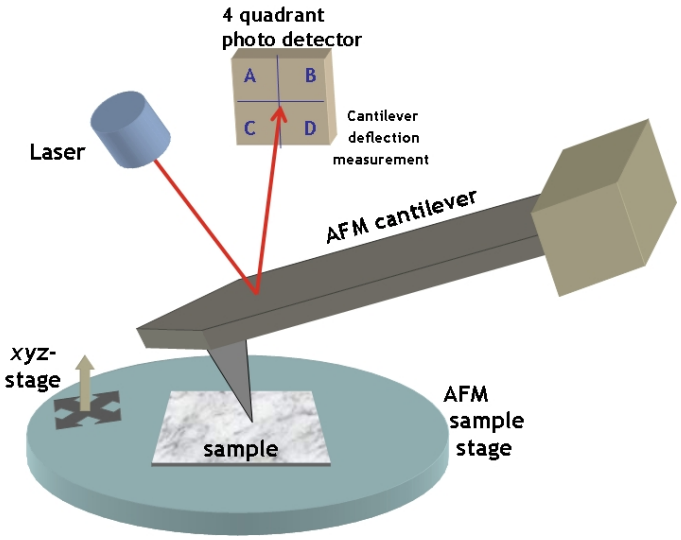


FIGURE 2.48 – Schéma de Principe du Microscope à Force Atomique

Le logiciel de traitement d'images AFM [53] permet de traiter les images AFM (aplatissement, élimination des sauts, Transformation de Fourier, histogramme des tailles, rugosité ...).

53. n-Surf 1.0 Beta image analysis software

2.3.7 Microscopie électronique en transmission (MET)

Le microscope **JEOL JEM 2100F UHR** (Fig. 2.49) de l'institut est composé de :
- Pièce polaire Ultra Haute Résolution : (résolution point image 0.19 nm, lattice image 0.1 nm) (Cs : 0.5 mm, Cc : 1.1 mm, angle de tilt : ±25°)
- STEM + HAADF (resolution lattice image : 0.20 nm)
- Spectromètre de pertes d'énergie des électrons (GIF GATAN)
- Spectromètre d'énergie dispersée des rayons X (EDS JEOL)

FIGURE 2.49 – Photo du microscope JEOL JEM 2100F UHR

Le microscope électronique est une technique de microscopie qui met en jeu l'électron pour visualiser un échantillon, contrairement au microscope optique ou photonique qui utilise la lumière, pour repousser la limite de résolution donnée par la loi d'Abbe.

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} = \frac{\lambda}{ON} \tag{2.17}$$

λ=longueur d'onde, ON=Ouverture Numérique, α=demi angle

Des électrons générés par une source sont accélérés par un champ électrique et focalisés sur l'échantillon au moyen de lentilles électrostatiques et magnétiques. L'interaction entre le faisceau d'électron et l'échantillon varie spatialement suivant la densité et la composition. Grâce à un détecteur, une image, ou cliché de Diffraction, est transformée en image photonique sur un écran fluorescent.

Les deux principaux modes de fonctionnement [136] utilisés en Microscopie Electronique en Transmission sont (Fig. 2.50) :

- le **mode image** où l'interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon conduit à la formation d'une image contrastée dans le plan image. Une image par transparence de la zone observée est obtenue en plaçant le détecteur dans le plan image.

– Le **mode diffraction**, où le faisceau d'électron qui traverse un échantillon cristallin est diffracté en plusieurs faisceaux qui, après recombinaison par une lentille magnétique, donnent une image.

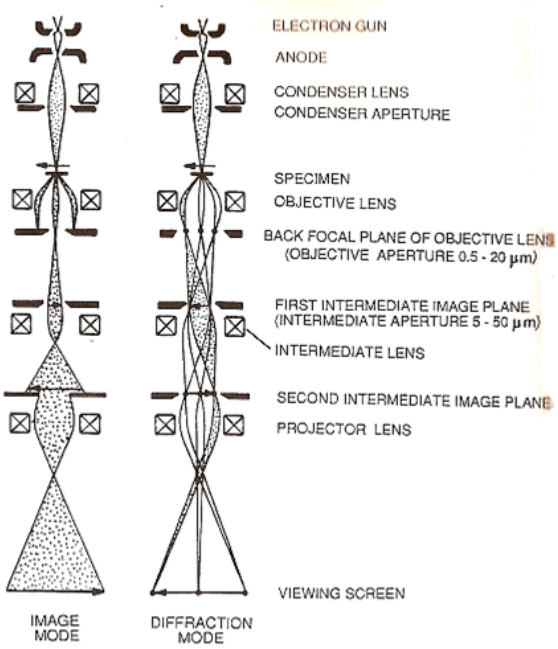


FIGURE 2.50 – Deux modes d'imagerie du Microscope Electronique en Transmission

2.3.8 Spectroscopie de diffusion Rutherford

La **spectroscopie de rétro diffusion de Rutherford** ou **Rutherford BackScattering (RBS)** est une technique qui permet de déterminer la composition de matériaux par l'analyse de la rétro diffusion d'un faisceau d'ions à haute énergie frappant un échantillon. Elle fournit la nature des éléments et leur concentration atomique.

Cette technique utilise un faisceau d'ions légers très énergétiques (MeV) qui pénètrent à une profondeur de 100Å à plusieurs μm dans l'échantillon. Ces ions incidents constituent des projectiles qui via des collisions avec les noyaux cibles perdent de l'énergie à travers des excitations électroniques ou des ionisations. Le faisceau d'ions He^+ très rapide pénètre dans les nuages électroniques des noyaux, où ils diffusent par répulsion coulombienne. Ce phénomène est typiquement une diffusion élastique du type de celle de Rutherford entre 2 corps qui interviennent dans les réactions de physique nucléaire. Une particule incidente d'énergie E_0 est diffusée après collision avec une énergie $E_1 = k_m.E_0$ insensible à la nature les liaisons chimiques ainsi que de la configuration électronique. La mesure du nombre d'ions rétro diffusés ainsi que de leur perte d'énergie renseigne sur la nature des éléments présents dans l'échantillon, à savoir la concentration et leur profil (distribution en profondeur) dans les cas favorables.

Instrumentation. Les mesures ont été faites dans la plate-forme SAFIR (Système d'Analyse par Faisceaux d'Ions Rapides constituée de 5 chambres qui permettent d'effectuer différentes techniques d'analyse : RBS (Rutherford Backscattering Spectrome-

try), ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis), NRA (Nuclear Reaction Analysis), et NRP (Nuclear Resonance Profiling), MEIS (Medium Energy Ion Scattering).

- une **source d'ions** de type Radiofréquence qui génère des particules ($^4He^+$), d'azote ^{14}N, de Carbone ^{12}C
- un **accélérateur de particules de type Van de Graaf** (Fig. 2.51) qui fonctionne à très haute tension. Il s'agit d'un accélérateur Van de Graaf électrostatique de type AN-2000 (société High Voltage Engineering Europa), qui fournit des faisceaux parallèles (divergence : 0,5 mrad) d'ions mono chargés monocinétiques (H^+, D^+, He^+, C^+, N^+, O^+), dans une gamme d'énergie qui varie de 100 KeV à 2,5 MeV, avec une résolution de l'ordre de 100 eV à 1 keV. La section typique des faisceaux est de $1mm^2$, avec des courants de 1 nA à quelques μA. La salle d'expérience est blindée radiologiquement ce qui permet d'exploiter des faisceaux de Deutons. Un canal d'extraction focalise magnétiquement les ions qui se propagent dans une atmosphère sous vide 10^{-7}mBar. Le faisceau est défléchi par un électroaimant et est dirigé vers l'une des 5 chambres d'analyse.
- Les **chambres d'analyse** munies d'un détecteur sont au nombre de 5 :

Chambre 1 : Chambre en vide poussé (10^{-9} mbar) équipée d'un goniomètre pour la RBS, NRA en et hors canalisation, et traitement thermique in situ.

Chambre 2 : Chambre polyvalente en vide secondaire (10^{-7}mbar) pour la RBS, NRA et NRP en routine, équipée d'un porte échantillon pour 60 échantillons.

Chambre 3 : Chambre ultravide (10^{-12}mbar) équipée de détecteurs semi-conducteurs classiques et d'un détecteur électrostatique qui permet d'atteindre une résolution en profondeur subnanométrique. Elle possède également un goniomètre compatible Omicron, de haute précision avec possibilité de chauffage et refroidissement, et couplé avec d'une part un sas d'entrée permettant le transfert rapide des échantillons et d'autre part une chambre de préparation des surfaces avec les dispositifs suivant : évaporateurs, LEED/AUGER, canon à ions, ...

Chambre 4 : Chambre ultravide (10^{-12}mbar) équipée de LEED/AES, goniomètre à température variable (130 à 1000K) pour canalisation d'ions, évaporateurs, canon à ions, RBS, NRA.

Chambre 5 : Chambre goniométrique en vide secondaire (10^{-7}mbar) dédiée aux études de canalisation d'ions, équipée pour la RBS, NRA et NRP.

Résolution spectrale et de profondeur. Nous avons utilisé la chambre d'analyse 2 (Fig. 2.52) où les échantillons ont été placés sur le porte échantillon métallique.

La technique RBS permet de sonder une épaisseur de film de 1 micron avec une résolution latérale de 200A. La limite de détection est de 0.1 à 1%.

La résolution spatiale latérale de la région d'analyse est pauvre : 1mm. Les ions rétro diffusés sont analysés selon leur énergie par un détecteur barrière en silicium avec une résolution en énergie de l'ordre de 15keV (largeur à mi-hauteur de l'amplitude maximal). Les impulsions électroniques sont amplifiées et triées selon l'amplitude de tension (Energie) par un compteur multiéchelle (MultiChannel Analyser), qui fournit le spectre RBS.

Le faisceau d'ions énergétique (MeV) est focalisé dans un spot de diamètre 1mm. La résolution en profondeur, de l'ordre de 200Å, est améliorée en adoptant un angle de détection de sortie en incidence rasante =95°, pour lequel le film apparaît plus épais (angle de sortie 5°)

En plus de fournir la composition atomique, le spectre RBS renseigne simultanément

sur la profondeur et l'épaisseur du film. L'aire sous un pic est le nombre total d'atomes d'un type d'élément et la forme de la bande dépend de la longueur maximale traversée et renseigne sur le profil de concentration de l'élement.

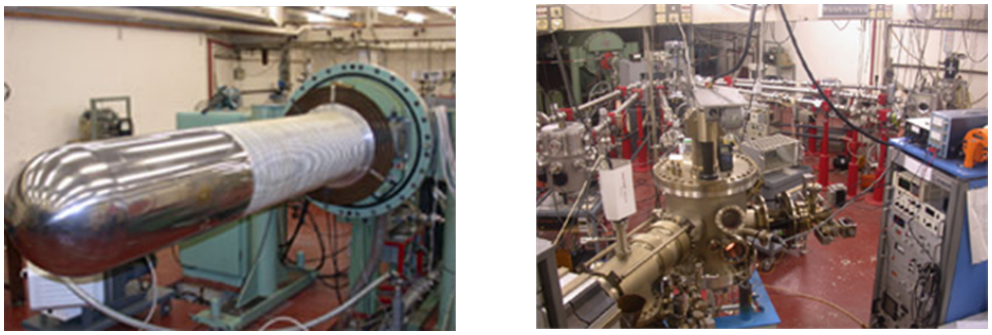


FIGURE 2.51 – (a) Accélérateur Van de Graaf ouvert, (b) Salle d'expériences

FIGURE 2.52 – chambre 2 polyvalente en vide secondaire (10^{-7}mbar) pour la RBS, NRA et NRP en routine, équipée d'un porte échantillon pour 60 échantillons, (b) intérieur de la chambre

Chapitre 3

OLEDs avec couche hybride nanocomposite

OLEDs avec couche hybride nanocomposite

3.1 Introduction

Contexte et problématique L'invention de l'OLED bicouche par Tang et Van Slyke [8] a constitué une avancée majeure dans la compréhension et l'amélioration du fonctionnement des OLEDs, dans la mesure où elle a permis de réduire le déséquilibre entre le courant de porteurs existant dans une OLED unicouche, en découplant les processus d'injection et de transport dans deux matériaux différents. D'une façon plus générale, l'optimisation des OLEDs est en grande part tributaire d'une combinaison intelligente de matériaux qui remplissent des rôles différents dans la structure finale (cet aspect a été mentionné dans le chapitre 1.5.3) : couche d'injection de trous (HIL), couche de transport d'électrons (ETL), de trous (HTL) ou ambipolaire, couche émissive (EL), couche bloqueuse de trous (HBL) ou d'électrons (EBL). Cependant, même dans une structure bicouche HTL/ETL, subsiste un déséquilibre à l'hétérointerface dû aux différences d'énergie LUMO(ETL)-LUMO(HTL) et HOMO(ETL)-HOMO(HTL), qui entraine un courant de fuite de trous ou d'électrons et par conséquent une diminution des rendements.

But du travail L'objectif de ce chapitre est d'insérer une couche isolante à l'hétérojonction HTL/ETL pour réduire ces courants de fuite. Pour ce faire, le matériau diélectrique PolyMethylMéthAcrylate (PMMA) à grand Gap est utilisé à l'interface dans la structure tricouche entre une couche transporteuse de trous, le PolyVinylCarbazole (PVK), et une couche bloqueuse de trous, la Bathocuproïne (BCP). Dans une première étape, l'effet de cette couche de PMMA est étudiée dans la structure tricouche PVK/PMMA/BCP. L'enjeu de la seconde étape est d'insérer des Quantum Dots (QDs) à l'intérieur de cette couche de PMMA, d'une épaisseur bien contrôlée, en vue d'y confiner la recombinaison des porteurs.

Division du travail Le plan s'articule en trois parties :

- Tout d'abord, une partie est consacrée à la préparation des différentes couches de la diode ;
- Ensuite, les résultats de fluorescence seront montrés et discutés ;
- Enfin dans la troisième partie, les propriétés d'électroluminescence de ces différentes diodes seront présentées.

3.2 Préparation et caractérisation des différentes couches

Les niveaux d'énergie et les formules chimiques des différents matériaux organiques utilisés dans les dispositifs sont représentés sur la figure 3.53.

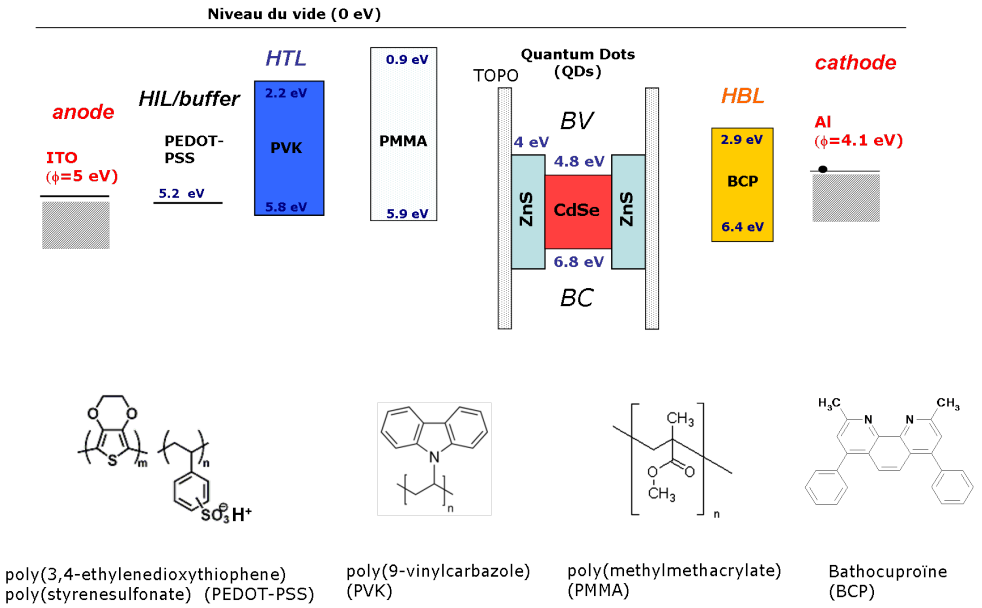


FIGURE 3.53 – Diagramme d'énergie et Formule chimique des molécules utilisés

Nous avons choisi les polymères suivants déposés par spin coating :

- Le Poly-3,4-éthylènedioxythiophène dopé au polystyrènesulfonate (PEDOT-PSS) (Aldrich) comme couche injectrice de trous (HIL) fixe le travail de sortie à $5,2eV$, ce qui permet d'améliorer l'injection des trous. Il a un rôle tampon [54] de planarisation de la surface d'ITO, et modifie ses propriétés de mouillage.
- Le Poly9vinylcarbazole (PVK, Aldrich) (polydispersité $\approx 2,9$, M_W =69,000da, M_N=24,200da) est un polymère fluorescent bleu qui sert de couche de transport de trous (HTL). Il présente un niveau HOMO à $5,8eV$. Dans la littérature, on trouve malencontreusement la valeur de 5,3eV [121], ou de 5,5eV [124, 128, 97], alors que la valeur mesurée par photoémission interne est de $5,9 - 6eV$ [137].
- Le Polyméthylméthacrylate (standard secondaire PMMA, Aldrich) (M_N =48,300da, M_W =101,000da) est lui un matériau à grand gap optique ($\geq 5,0eV$), dont le niveau HOMO à 5,9eV a été mesuré en 1970 par Vilesov at al. [138] et un niveau LUMO [55] proche du niveau du vide qui lui confère un caractère bloqueur d'électrons. A cause de ses propriétés diélectriques, ce matériau a été très peu usité dans les OLEDs, et les travaux faisant mention de ce matériau dans une OLED se comptent sur les doigts de la main. Dans quelques publications [139, 92, 140], ce polymère a été déposé en fine couche par la technique de Langmuir-Blodgett près de la cathode, pour former une barrière tunnel pour les électrons et améliorer les performances de l'OLED.

Ensuite, les matériaux évaporés sont :

54. *buffer* en anglais
55. Le niveau LUMO des matériaux est connu avec une moins bonne précision que le niveau HOMO

– la 2,9-Diméthyl-4,7-diphényl-1,10-phénanthroline ou Bathocuproïne (BCP, Sand Corp.) connue pour être un agent complexant du cuivre [141], est un matériau peu fluorescent, ayant la réputation d'être un bloqueur de trous (HBL), à cause de son niveau HOMO très bas (6.4eV).
– le métal Aluminium dont le travail de sortie de 4.1eV en fait une cathode injectrice d'électrons. Cependant la barrière d'énergie avec le BCP apparait élevée et l'injection pourrait être difficile.

Note importante sur la position des niveaux d'énergie des Quantum dots
Comme nous le verrons dans ce chapitre et le suivant, d'après les analyses RBS effectuées sur les deux espèces de nanocristaux fournis par Evident Technology, le coeur de ces derniers est loin, voire très loin, d'être composé de CdSe pur, et contient une quantité notable de soufre. Pour les alliages CdS1-xSex massifs, les conséquences sur le gap sont bien documentées [142] : il varie presque linéairement (à un faible « bowing factor » près) selon la concentration entre le gap du CdS (2,3 eV) et celui du CdSe (1,7 eV). Le gap d'un alliage contenant 40% de soufre se trouvera ainsi vers 2,1 eV. Pour ce qui est de la position des bandes de conduction et de valence, on peut remarquer que la bande de conduction, ne mettant que faiblement en jeu d'autres orbitales que celles du Cd, varie peu (4,1eV pour le CdS à 4,3 eV pour le CdSe), nettement moins que la bande de valence plus complexe (6,4eV pour le CdS à 6,0 eV pour le CdSe). Deux questions se posent à propos des effets de confinement dans ces alliages CdSeS : 1) pourquoi la luminescence des QDs utilisés dans le chapitre 4 ne montre-t-elle pas, par rapport au massif de même composition, le déplacement vers les hautes énergies attendu de leur petite taille ? 2) comment les bandes de valence et de conduction vont elles être déplacées ? Pour le premier point, les informations disponibles sont très partielles et proviennent en général de mesures de photoluminescence sur les nanoparticules formées au sein d'une matrice de verre dopé. Pour des grains d'alliages $CdS_{0.4}Se_{0.6}$, où le confinement est à vrai dire assez faible, la raie excitonique disparait à haute température au profit d'autres émissions de plus basse énergie [143] ; le déplacement peut compenser l'effet du confinement. Cet effet a aussi été montré sur CdS sur une gamme plus étendue de tailles [144]. Pour le second point, les informations sont quasi inexistantes pour les alliages. Des mesures directes par voltamétrie cyclique ont tenté de déterminer la position des bandes d'énergie pour des QDs colloïdaux de CdSe pur de tailles voisines de 3,5 nm [145]. Cette mesure semble négliger la stabilisation apportée par la polarisation ; si on estime celle-ci à 1eV pour chacun des niveaux, les bandes de conduction et de valence se situeraient respectivement vers 4,6 eV et 6,6 eV. Là encore, c'est la bande de conduction qui est la plus sensible à la taille. On peut encore ajouter que, pour nos petites tailles de grain, l'énergie de liaison de l'exciton peut atteindre une petite fraction d'eV. Dans ce cas, l'écart entre les bandes de conduction et de valence (gap électrique) est supérieur à l'énergie de l'exciton (gap optique). Que l'on choisisse, comme il est fait ici, indistinctement pour les deux types de QD une hypothèse « haute » (4,8 et 6,8 eV) ou « basse » (4,2 et 6,2 eV), voisins des choix respectifs de Anikeeva [100] et Stouwdam [146], la nanoparticule sera dans tous les cas un piège à électrons profond, et présentera une barrière pour le transport des trous à partir du PVK. La différence sera dans la plus ou moins bon accord des niveaux d'énergie de ces mêmes trous entre les QDs et la bathocuproïne.

3.2.1 Généralités sur le spin-coating

Quelques éléments de la théorie du spin-coating Les dispositifs sont un empilement de couches successives des polymères PEDOT-PSS, PVK et PMMA déposées par la technique de centrifugation (ou spin-coating) utilisant un appareil appelée tournette (Cf. Chapitre 2.2). Il est nécessaire de procéder à une calibration soigneuse des épaisseurs de chaque couche de polymère. Dans le processus de spin-coating, un petit volume donné de solution du polymère dans son solvant est déposé sur le substrat posé sur un support qui est mis rapidement en rotation à une vitesse contrôlée, exprimée en révolution par minute (rpm). Sous l'effet de la force centrifuge déterminée par la vitesse de rotation, et en fonction des forces visqueuses determinées par la viscosité de la solution employée, le liquide s'étale. Pendant l'étalement (fluid spin-off), la majeure partie de la solution déposée est éjectée en quelques fractions de seconde, ne laissant plus que le film polymère avec un peu de solvant, et le restant du solvant s'évapore plus ou moins rapidement selon son degré de volatilité, qui est conditionnée par la pression de vapeur saturante et le point d'ébullition du solvant. Pour un couple polymère-solvant donné, l'épaisseur finale dépend alors par plusieurs paramètres :

- les paramètres propres à la solution :
  1. la concentration de la solution de polymère (plus la solution est concentrée, plus le film est épais).
  2. la viscosité de la solution (solvant et soluté). Il s'agit d'un paramètre hautement important dans la formation de la couche.
  3. la volatilité du solvant (vitesse ou taux d'évaporation). Il dépend de la pression de vapeur saturante[56] et de la température d'ébullition.
- les paramètres de la tournette :
  1. la vitesse de rotation (une vitesse de rotation élevée crée un film plus fin)
  2. le temps de rotation
  3. l' accélération

Le volume de solution déposé initialement n'a aucune incidence ; toutefois, il faut que le volume recouvre toute la surface de façon homogène.

Protocole choisi pour le dépôt à la tournette La tournette utilisée pour le dépôt des polymères est une tournette programmable **SET TP6000**, dont la vitesse maximale est de 5000rpm, et l'accélération maximale de 5000rpm/s. On distingue 4 étapes (Fig. 3.54) dans notre protocole : D'abord le volume de solution (environ 0,1mL) est déposé et s'étale sur le substrat nu ou déjà recouvert de polymère pendant une durée de 5 à 10s (étape 1). Puis dans un deuxième temps (étape 2), l'échantillon est soumis, à l'air libre, à une rotation uniforme pendant 30s (par ex. 3000rpm), puis dans un troisième temps (étape 3) l'échantillon est soumis à une accéleration de 1000rpm/s pour homogénéiser la surface, enfin dans une quatrième étape (étape 4), l'échantillon tourne à une vitesse plus élevée (4000rpm) pendant 20s.

Après quoi, avant de déposer une autre couche de polymère, l'échantillon subit un recuit à $70°C$ dans une étuve pendant 2h pour enlever toute trace de solvant.

56. La pression de vapeur saturante ou tension de vapeur est la pression à laquelle la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase liquide ou solide

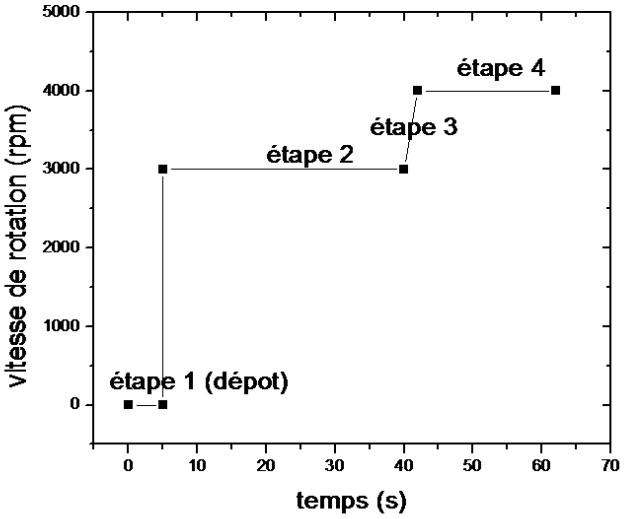


FIGURE 3.54 – Etapes dans le dépôt à la tournette (TP 6000)

3.2.2 Dépôt du PEDOT-PSS

La première couche de polymère sur le substrat d'ITO est obtenue avec une solution aqueuse de PEDOT-PSS à la concentration de 1,3 mg/mL. La figure 3.55a montre l'épaisseur moyenne du film de PEDOT-PSS en fonction de la vitesse de rotation, qui est ici le seul paramètre.

On observe une nette diminution de l'épaisseur avec la vitesse. La solution de PEDOT-PSS est une solution très visqueuse, c'est pourquoi on observe un changement tangible de l'épaisseur avec la vitesse de rotation. L'épaisseur choisie dans notre OLED sera de 55 ±1nm (Fig. 3.55b), qui est une épaisseur intermédiaire de celles employées pour ce type de couche (Cf. chapitre 1 Tableaux architecture) .

3.2.3 Dépôt du PVK

Le polymère suivant PVK doit être déposé dans un solvant approprié qui dissout le PVK, mais ne doit pas attaquer le PEDOT-PSS. Le PVK est soluble dans la plupart des solvants aromatiques et chlorés, mais est insoluble dans les alcools, esters, cétones, le tétrachlorure de carbone, et les hydrocarbures aliphatiques [147]. Comme le PEDOT-PSS est insoluble dans pratiquement tous les solvants organiques, le choix pour le dépôt s'est porté sur un organochloré : le trichloroéthylène (Tab. 3.15).

La figure 3.55c montre l'épaisseur moyenne du film de PVK sur PEDOT-PSS en fonction de la vitesse de rotation pour 3 solvants différents (toluène, trichloroéthylène et chloroforme). La concentration de la solution de dépôt est de 5mg/mL. Dans le cas du PVK, nous nous sommes intéressés à 3 paramètres : la vitesse de rotation, et comme nous avons testé plusieurs solvants, les deux autres paramètres seront la viscosité et la volatilité.

Pour un même solvant, il n'y a aucun changement notable de l'épaisseur du film avec la vitesse de rotation, en raison peut-être de la très faible viscosité de la solution. En revanche, il y a une différence en fonction de la nature du solvant. Ainsi, le chloroforme est le solvant qui donne le film le plus épais, en comparaison des autres solvants toluène

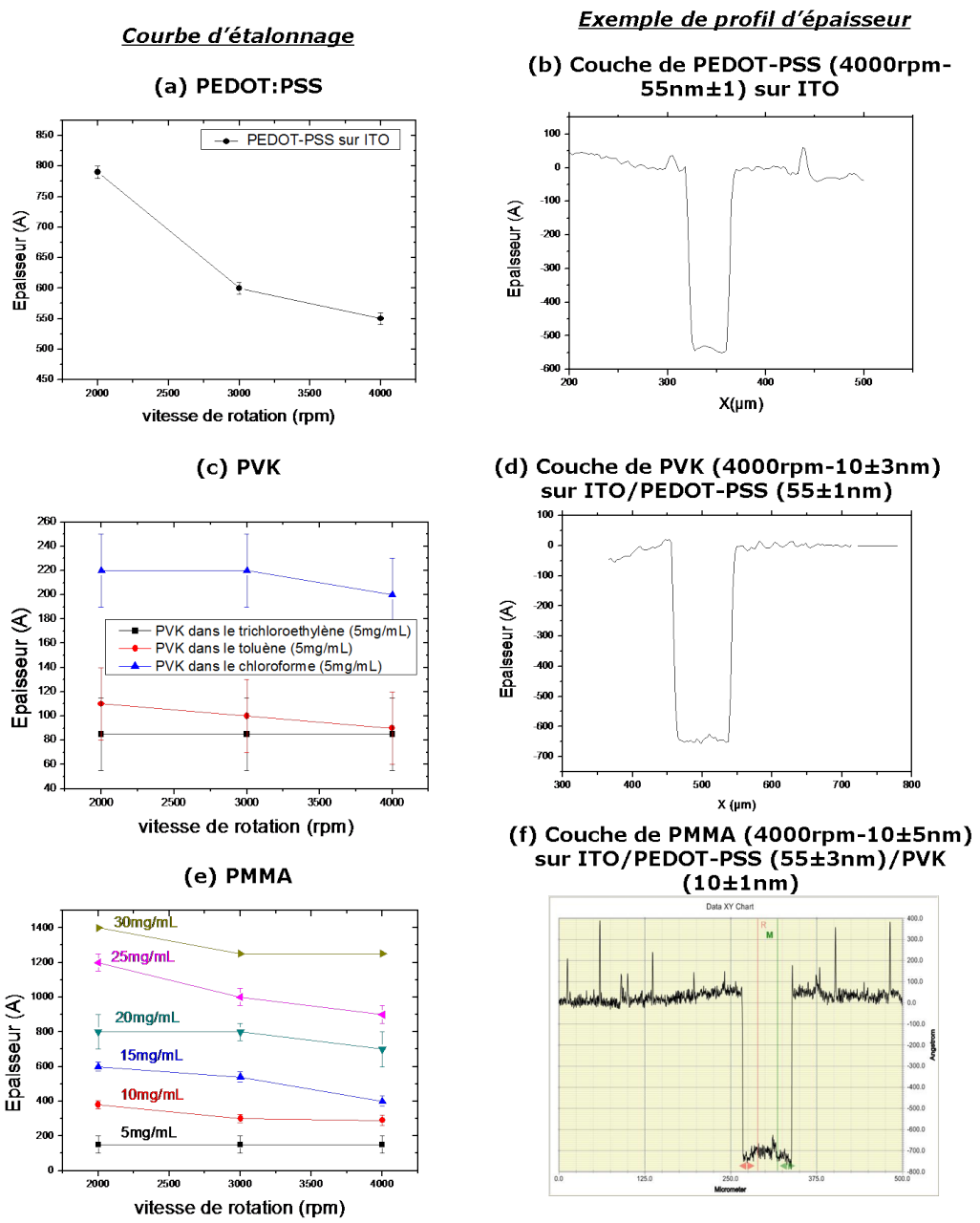


FIGURE 3.55 – Courbes d'étalonnages des épaisseur des films de polymères PEDOT-PSS (a), PVK (c) et PMMA (e) en fonction de la vitesse de rotation : (tournette SET TP 6000), exemple de profil d'épaisseur mesuré au profilomètre pour le PEDOT-PSS (b), le PVK (d) et le PMMA (f) (On effectue les mesures sur la totalité des épaisseurs)

Oxygénés	Hydrocarbures	Halogéné
~~**alcools**~~ : éthanol, isopropanol, m-crésol ... ~~**esters**~~ **acide carboxylique** : acide formique **ethers** : tétrahydrofurane, diéthyl éther ~~**cétone**~~ : acétone, méthylethylcétone, méthylisobutylcétone ... nitrométhane, butylène glycol	~~**aliphatiques**~~ : hexane, heptane, décane, cyclohexane **térébenthine** **aromatique** : benzène, chlorobenzène, toluène, xylène ...	**Chlorés** : chloroforme, trichloroéthylène, chlorure de methylène, ~~tétrachlorure de carbone~~, dichlorométhane **fluoré** **bromés** **iodés**

(légende : ~~non-solvant du PVK~~, ~~solvant du PVK~~ (le seul solvant du PEDOT-PSS est l'eau) solvant approprié)

Table 3.15 – Sélection du solvant du PVK

et trichloroéthylène. Ces solvants sont couramment employés pour déposer le PVK (Cf. Chapitre 1.5.3). En effet, le chloroforme est le plus volatil car sa pression de vapeur saturante est plus élevée et accessoirement son point d'ébullition est plus bas. Les valeurs [148] sont reportées sur le tableau 3.16 ; de même le trichloroéthylène est plus volatil que le toluène. Il est probable que pendant la première étape de centrifugation (éjection), il y ait déjà eu une évaporation rapide du chloroforme, ce qui augmente la concentration de PVK dans la couche stagnante d'où un film plus épais et moins homogène.

Comme nous cherchons à déposer des films homogènes très minces, le trichloroéthylène semble le meilleur choix. L'épaisseur choisie pour la couche de PVK est 10±3nm (Fig. 3.55d).

Propriétés	**Toluène** (methylbenzène)	**Trichloroéth.**	**Chloroforme** (Trichlorométhane)	**MEC**
Pression de vapeur saturante à 25°C (kPa)	3.79	10	26.2	12,6
Point d'ébullition(°C)	110.6	87	61.2	79,6

Table 3.16 – Propriétés des quelques solvants utilisés

3.2.4 Dépôt du PMMA

Le PMMA est un polymère soluble dans les alcools, tels que l'éthanol, l'isopropanol, et les cétones comme l'éthylméthylcétone (MEC) [57] ou l'isobutylcétone (MiBC), et l'acide formique. Les non-solvants du PMMA sont les térébenthines, le tétrachlorure de carbone, le butylène glycol et quelques éthers comme le diéthyl ether ou l'isopropyl ether [149]. En éliminant les solvants du PVK (THF, aromatiques, chloroforme, chlorure de méthylène), le choix s'est donc porté sur une cétone : la méthyléthylcétone (MEC) ou la méthylisobutylcétone (MiBC) (Tab. 3.17).

Sur la figure 3.55e, on a reporté l'épaisseur du film de PMMA sur PVK en fonction de la vitesse de rotation (rpm) pour 6 concentrations dans l'éthylméthylcétone.

57. On emploie indifférement les termes méthyléthylcétone ou éthylméthylcétone

Oxygénés	**Hydrocarbures**	**Halogéné**
alcools : éthanol, isopropanol, m-crésol ... **esters** **acide carboxylique** : acide formique **ethers** : ~~tétrahydrofurane~~, ~~diéthyl éther~~ ~~**cétone**~~ : acétone, méthylethylcétone, méthylisobutylcétone ... nitrométhane, butylène glycol	~~**aliphatiques**~~ : hexane, heptane, décane, cyclohexane ~~**térébenthine**~~ ~~**aromatique**~~ : benzène, ~~chlorobenzène~~, toluène, xylène ...	**Chlorés** : ~~chloroforme~~, trichloroéthylène, ~~chlorure de methylène~~, ~~tétrachlorure de carbone~~, dichlorométhane **fluoré** **bromés** **iodés**

(légende : ~~non-solvant du PMMA~~, ~~solvant du PMMA~~, solvant approprié)

Table 3.17 – Sélection du solvant du PMMA

Le PMMA va constituer la couche interfaciale avec une épaisseur bien définie. Nous considérons 2 paramètres : la vitesse de rotation et la concentration de la solution. Dans le cas du PMMA, les variations d'épaisseur sont dictées principalement par la concentration. Le mécanisme expliquant la formation du film est un couplage complexe entre la rhéologie du fluide et l'évaporation du solvant, mais il existe un modèle simplifié qui découple l'évaporation de l'écoulement, et dans lequel l'évaporation du solvant est négligée dans un premier temps, puis dans un second temps l'amincissement est dû à l'évaporation du solvant [150].

Modélisation de l'épaisseur d'un film de PMMA déposé à partir de l'éthylméthylcétone La formation d'un film de PMMA a été abordée dans la littérature [151, 152, 153] à partir de solvants courants comme le toluène ou le chloroforme. Le modèle proposé pour l'épaisseur de la couche suit la loi suivante $h = Ac^m\omega^n$, où h est l'épaisseur du film en μm, c est la concentration en mg/mL, ω est la vitesse de rotation en rpm, n et m sont les exposants du modèle, et A est un facteur qui dépend de la viscosité de la solution. Dans l'article de Walsh et al. [153], on trouve $h = 0,92c^{1,56}\omega^{-0,51}$ pour le toluène et $h = 4,30c^{1,33}\omega^{-0,51}$ pour le chloroforme. On s'attend donc à des valeurs de paramètres intermédiaires pour l'éthyméthylcétone, vu que sa volatilité est intermédiaire de celles du toluène et du chloroforme ($12,6kPa$, $79,6°C$) (Tab. 3.16) [148]. Les points issus de l'étalonnage de la couche de PMMA et les courbes d'ajustements sont représentés sur la figure 3.56 et les résultats dans le tableau 3.18 en prenant comme paramètre n=-0,5. En raison des incertitudes $h = 1,7c^{1,25}\omega^{-0,5}$ semble un bon compromis.

vitesse de rotation $\omega(rpm)$	épaisseur moyenne du film de PMMA $h = Ac^m\omega^n(\mu m)$
2000	$h = 1,7 \pm 0,1c^{1,37\pm0,07}\omega^{-0,5}$
3000	$h = 1,8 \pm 0,1c^{1,22\pm0,02}\omega^{-0,5}$
4000	$h = 1,6 \pm 0,1c^{1,24\pm0,04}\omega^{-0,5}$

Table 3.18 – Modèle d'épaisseur du PMMA pour chaque vitesse de rotation

Dans nos dispositifs l'épaisseur désirée pour nos couches de PMMA sera 10nm±5nm (l'ordre de grandeur de la taille des QDs) Fig. 3.55f). La mesure étant effectuée sur l'ensemble des couches organiques, la précision sur l'épaisseur mesurée au profilomètre

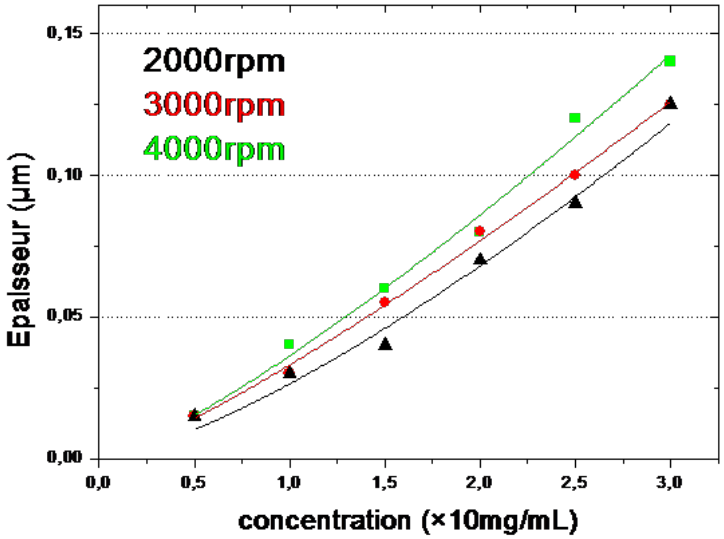


FIGURE 3.56 – Ajustement des épaisseurs des films de PMMA déposés à partir de l'éthylméthylcétone en fonction de la concentration pour 3 vitesses différentes (en pointillé : points expérimentaux, en continu : courbes ajustées)

va en décroissant dans l'ordre PEDOT :PSS, PVK, PMMA.

3.2.5 Quantum Dots (QDs)

Descriptif du produit Les Quantum Dots (QDs) utilisés sont un produit commercial (Evident Technology) [58] de type coeur/coquille CdSe/ZnS. La surface des QDs est entourée d'un ligand organique TOPO [59], qui les rend solubles dans le solvant organique non-polaire toluène. Le ligand est un ligand organique qui présente 2 parties (Fig. 3.57) : une partie polaire qui se lie au QD par une liaison coordinative, et une partie saturée qui joue un rôle d'interface entre les QDs et le solvant en augmentant l'affinité des QDs.

Les informations concernant ces QDs de couleur Birch Yellow (ED-C11-TOL-580) dont la concentration est 1,3mg/mL, 32,7nmol/mL d'après le catalogue [154], sont réunies dans le tableau 3.19. Ces QDs absorbent à 562nm et émettent à 580nm ; le coefficient d'extinction molaire est de $1,6.10^5 L.mol^{-1}cm^{-1}$, et le rendement quantique de photoluminescence est de $30-50\%$. Il peut sembler étrange de donner sur le flacon du produit à la fois une concentration massique (1,3mg/mL) et une concentration molaire (32,7nmol/mL). On peut trouver sur le catalogue (Tab. 3.19) la valeur de la masse (ou poids) molaire égale à $38\mu g/nmol$. Il s'agit simplement de la relation entre la concentration molaire et la concentration massique, mais on ne sait pas à quelle espèce chimique s'applique cette masse molaire. On remarque cependant, que si on calcule le volume coeur $V_{QD} = \frac{4}{3}\pi R^3$ avec R=16Å, on trouve V_{QD}=17157,28Å^3, et que si on divise cette valeur par le volume d'un CdSe $V_{CdSe} = 163$Å^3 (1 maille contient 2 CdSe et a pour volume 326Å^3), on a : $\frac{V_{QD}}{V_{CdSe}} \approx 105$. En multipliant par 2, on trouve que le coeur du QDs

58. Le fournisseur des Nanocristaux semiconducteur qui a déposé le bilan en 2009
59. TriOctylPhosphine Oxide, Oxyde de Trioctylphosphine $[CH_3(CH_2)_7]_3PO$

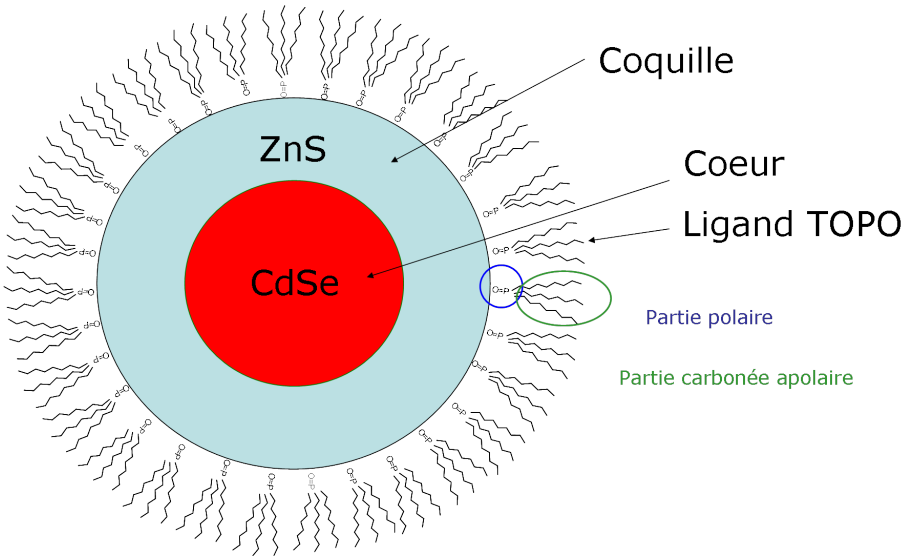


FIGURE 3.57 – Schéma d'un quantum dot avec le ligand organique TOPO

contient $2 \times 105 = 210$ couples CdSe. En multipliant par la masse molaire d'un CdSe (M(Cd)+M(Se)=191,4), on obtient $M_{coeur} = 210 \times 191,4 = 40194 g/mol = 40 \mu g/nmol$, valeur qui approche la valeur 38 $\mu g/nmol$ du catalogue.

pic d'émission (nm)	580	diamètre du cristal (nm)	3.2
tolérance du pic d'émission(nm)	±10	coefficient d'extinction molaire (1er pic excitonique (10^5))	1.6
FWHM typique (nm)	< 30	poids moléculaire ($\mu g/nmol$)	38
excitation suggérée (nm)	< 400	rendement quantique	30 – 50%
premier pic excitonique (nm)	570		

TABLE 3.19 – Propriétés optiques des Quantum Dots Birch yellow (ED-C11-TOL-580) (catalogue Evident Technology [154])

La valeur 3,2nm concernerait donc le cœur du nanocristal.

3.2.5.1 Taille des Quantum Dots (QDs)

Pour connaitre la taille des Nanoparticules CdSe/ZnS(TOPO), des mesures de microscopie électronique en transmission (MET) ont été réalisées sur un échantillon constitué d'une grille de cuivre recouverte de carbone (Fig. 3.58b) sur laquelle 5 μL de solution à la concentration de 1,3mg/mL dans le toluène ont été déposés. La figure 3.58b montre les images MET. Sur les clichés MET, les QDs ont visiblement une forme grossièrement ronde avec un diamètre d'environ 5nm. Il s'agit de leur partie inorganique seulement.

3.2.5.2 Spectres d'absorption UV-Vis et Photoluminescence

Les spectres d'absorption UV-Vis des films de PVK, PMMA, BCP sur substrat de quartz (SiO_2) et d'une solution de QDs dans le toluène (1,3mg/mL - cuve en quartz de 2mm d'épaisseur) ont été réalisés avec le spectrophotomètre Cary 5000 (Cf. Chapitre 2), et sont représentés sur la figure 3.59a. Les spectres de PL des films de PVK, PMMA,

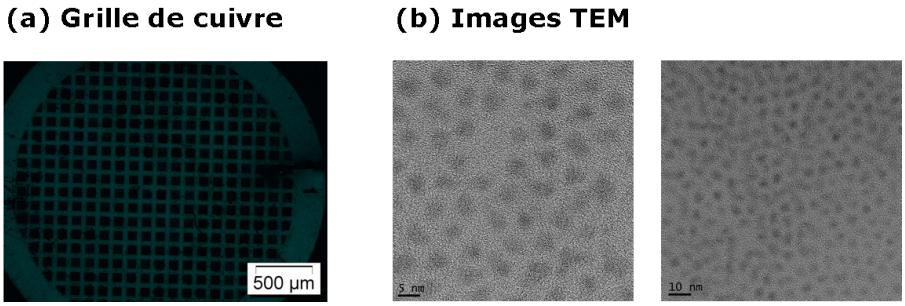


FIGURE 3.58 – (a) Image de microscopie optique montrant une grille de cuivre TEM, (b) Images MET des QDs CdSe/ZnS(TOPO) à différentes échelles

BCP et QDs sur substrat de verre ou de quartz ont été obtenus avec le montage de PL à l'état stationnaire avec une excitation de 337nm<400nm comme suggérée par le catalogue (Tab. 3.19)(λ_{exc}=337nm, 5×20s, 20Hz, fente=0.5mm) (Cf. Chapitre 2) et sont reportés sur la figure 3.59b.

Quantum Dots Le spectre d'absorption UV visible des QDs montre une faible absorption des QDs (Fig. 3.59a), et le spectre de photoluminescence montre l'émission des QDs à 580nm, avec une largeur à mi hauteur d'environ 30nm (Fig. 3.59b). Ce spectre d'émission des QDs a la forme d'une courbe gaussienne. La largeur à mi-hauteur [60] de la gaussienne donne une idée de la distribution de taille des particules. Ainsi la faible largeur à mi-hauteur suggère une très petite distribution en taille des QDs.

Molécules organiques En ce qui concerne les autres matériaux organiques, on peut voir qu'ils absorbent tous dans la partie UV (PVK et BCP), alors que l'émission est une bande à 390nm (bleu) pour le PVK, 2 bandes à 390 et 500nm et une petite vers 690nm pour le BCP, tandis que le PMMA a une émission nulle dans le visible. Nous n'avons pas jugé utile d'effectuer une mesure d'absorption d'un film de PMMA, car le PMMA est transparent dans la partie visible.

Coefficient d'extinction molaire des QDs Le spectre d'absorption UV-Vis des QDs va non seulement nous permettre d'accéder à la taille du Cœur du CdSe qui est la partie optiquement active du QDs, grâce au modèle de Yu et al. [75] mais en plus de calculer le coefficient d'extinction molaire, qui caractérise l'aptitude du QD à absorber les photons.

Le spectre d'absorption UV visible (Fig. 3.59a) d'une solution colloïdale de QDs (200μL-1,3mg/mL) présente une bande au premier pic excitonique à $\lambda = 562nm$ avec une densité optique égale à 0.45. La taille D du cœur de CdSe est donnée par la formule polynomiale d'ajustement empirique de Yu et al. [75] suivante, qui est valable pour un cœur composé uniquement de CdSe sans coquille : $D = (1,6122.10^{-9}\lambda^4) - (2,6575.10^{-6}\lambda^3) + (1,6242.10^{-3}\lambda^2) - 0,4277\lambda + 41,57$, d'où il ressort D=3.3nm, valeur qui concorde avec celle donnée par le catalogue (Tab. 3.19). L'épaisseur de la coquille est donc de $\frac{5-3.2}{2}$=0,78nm. Le coefficient d'extinction molaire des QDs s'en déduit aisement de notre mesure d'après la Loi de Beer-Lambert décadique (cf. Chapitre 2) $A = D.O = \epsilon.l.c$, au premier pic excitonique λ=562nm, où A=D.O est l'Absorbance ou Densité

60. FWHM=Full Width at Half Maximum

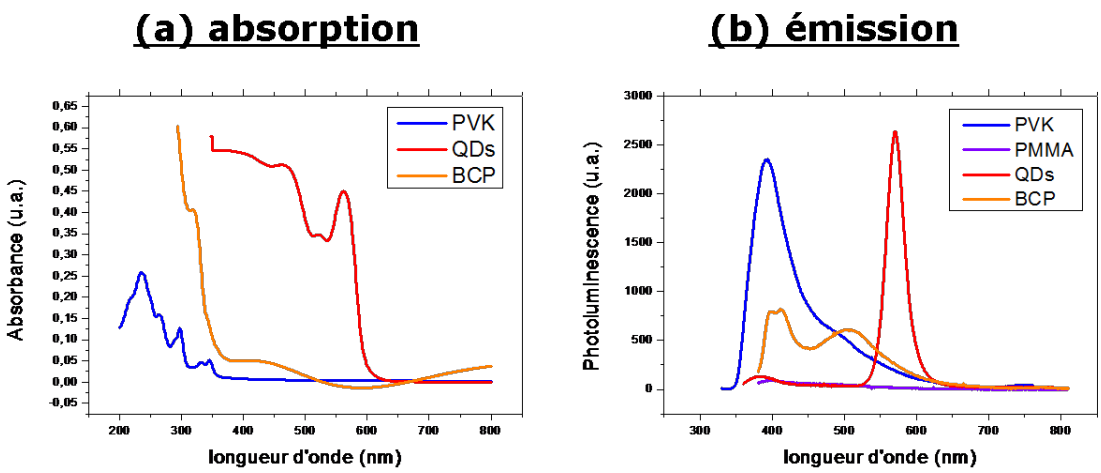


FIGURE 3.59 – (a) Spectres d'Absorption UV Vis des films de PVK($\approx$ 15nm), PMMA($\approx$ 70nm), BCP($\approx$ 50nm), et d'une solution de QDs dans le toluène (1,3mg/mL-cuve en quartz 2mm), (b) Spectre de photoluminescence des films de PVK($\approx$ 15nm), PMMA($\approx$ 15nm), QDs($\approx$ 5nm) et de BCP($\approx$ 50nm) (λ_{exc}=337nm, 5×20s, 20Hz, fente=0,5mm)

Optique, ϵ le coefficient d'extinction molaire en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$, l le chemin optique (cm), c la concentration molaire ($mol.L^{-1}$). Les données sont : A=0.44, l=0.2cm, et $c = 32,7.10^{-6} mol.L^{-1}$, on trouve : $\epsilon = \frac{A}{l \times c} = \frac{0.44}{0.2 \times 32,7.10^{-6}} = 0,7.10^5 L.mol^{-1}.cm^{-1}$. Or d'après la formule de Yu : $\epsilon = 1600 \Delta E(D)^3$, où ΔE (eV) est la transition d'énergie du premier pic excitonique, et D (nm) la taille du coeur. Avec nos valeurs : ΔE=2,14eV [61] et D=3,3nm, on obtient : $\epsilon = 1,27.10^5 cm^{-1}.M^{-1}$, valeur donnée par le catalogue. On note une différence entre la valeur du catalogue et la valeur mesurée. Nous nous basons sur les données fournies par le fabricant, dont l'exactitude sera discutée plus loin (Cf. 3.4. analyse RBS).

Coefficients d'extinction molaire des matériaux organiques Nous avons également calculé les coefficients d'extinction molaire des molécules d'après les spectres d'absorption. Sur les spectres de la figure 3.59a, on peut lire des densités optiques A_{PVK}=0,25 pour λ=235nm, et A_{BCP}=0,05 pour λ=400nm, les coefficients d'absorption sont $\alpha_{PVK}(235nm)$=1,064.10^4 cm^{-1} et $\alpha_{BCP}(400nm)$=1,25.$10^3 cm^{-1}$.

3.2.6 Couches mixtes PMMA-QDs

Pour réaliser les films nanocomposites PMMA-QDs sur ITO/PEDOT-PSS/PVK, nous avons adopté deux approches :

Mélange de 2 solvants (toluène et cétone) L'approche la plus simple consiste à mélanger directement les solutions de PMMA et de QDs dans leurs solvants respectifs, l'éthylméthylcétone et le toluène, qui sont miscibles. Les concentrations des solutions sont : PMMA dans MEC 5mg/mL et QDs dans le toluène 1,3mg/mL. Comme on sait

61. $E(eV) \approx \frac{1240}{\lambda(nm)}$

pertinement que le toluène dissout la couche de PVK sous-jacente, nous avons considéré 2 cas.

Dans un premier cas, nous avons rajouté dans la solution un volume minimal de solution de QDs dans le toluène ($10\mu L$), selon les proportions suivantes :

- Solution (1) (PMMA(MEC)/QDs(tol) 10/1 v/v [62]) : $100\mu L$ PMMA dans MEC (5mg/mL) + $10\mu L$ QDs dans le toluène (1,3mg/mL)
- Solution (2) (PMMA(MiBC)/QDs(tol) 10/1 v/v) $100\mu L$ PMMA dans MiBC (5mg/mL) + $10\mu L$ QDs dans le toluène (1,3mg/mL)

Puis nous avons augmenté le volume de solution de QDs ($50\mu L$) :

- Solution (3) (PMMA(MEC)/QDs(tol) 1/1 v/v) : $50\mu L$ PMMA dans MEC (5mg/mL) + $50\mu L$ QDs dans le toluène (1,3mg/mL).
- Solution (4) (PMMA(MiBC)/QDs(tol) 1/1 v/v) : $50\mu L$ PMMA dans MIBC (5mg/mL) + 50μL QDs dans le toluène (1,3mg/mL).

On peut noter l'aspect visuel plus foncé des solutions « fortement concentrées » (3 et 4), par rapport aux solutions « faiblement concentrées » (1 et 2) (Fig. 3.60).

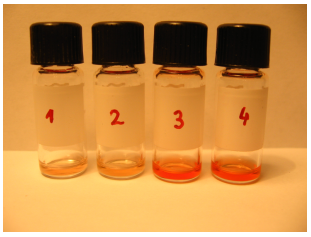


FIGURE 3.60 – Photo des 4 solutions composites dans les 2 solvants cétone et toluène faiblement concentrées (1) PMMA(MEC)/QDs(tol) 10/1, (1) PMMA(MiBC)-/QDs(tol) 10/1, et fortement concentrées (3) PMMA(MEC)/QDs(tol) 1/1, (4) PMMA(MiBC)/QDs(tol) 1/1

Cependant, dans cette méthode l'effet du toluène sur la couche de PVK déjà en place n'est pas contrôlé. De plus, la composition du solvant change au cours de l'évaporation. Les phénomènes pendant le dépôt sont complexes. On a donc introduit ci-après une autre méthode qui s'affranchit de cette difficulté.

Mélange dans le même solvant (cétone) Une deuxième approche consiste à mettre les QDs et le PMMA dans le même solvant, à savoir l'éthylméthylcétone qui dissout également les QDs. Pour ce faire, nous avons dû procéder à un changement du solvant des QDs. Les quantum dots initialement dans le toluène sont transférés dans le solvant méthyléthylcétone (MEC). La procédure pour effectuer ce changement de solvant est décrite ci-après et est illustrée sur la figure 3.61. Elle démontre que les QDs sont solubles dans le solvant MEC :

1. Un certain volume V de QDs en suspension dans le toluène est mis dans un tube eppendorf ;

62. v/v signifie volume par volume de solution, dans la suite nous omettrons le terme v/v, pour ne pas alourdir le texte

2. Un grand volume de solvant organique polaire tel que l'éthanol (en effet la partie carboné du TOPO n'a aucune affinité avec les solvants polaires mais uniquement avec les solvants apolaires comme le toluène) est ajouté dans le tube ;
3. Le mélange est placé dans une centrifugeuse. Comme les QDs sont insolubles dans l'éthanol, sous l'effet de la force centrifuge, ces derniers vont subir une séparation de phase en formant une phase solide qui précipite en bas du tube eppendorf ;
4. Le surnageant est éliminé, et les étapes 2) et 3) sont répétées pour éliminer complètement le solvant toluène initial. Les QDs déposés au fond du tube forment une pâte typique des colloïdes ;
5. Finalement, après séchage sous flux d'azote, un volume V de solvant MEC est ajouté au QDs, et le mélange est placé pendant 1 minute dans un bain à ultrasons pour homogénéiser la solution.

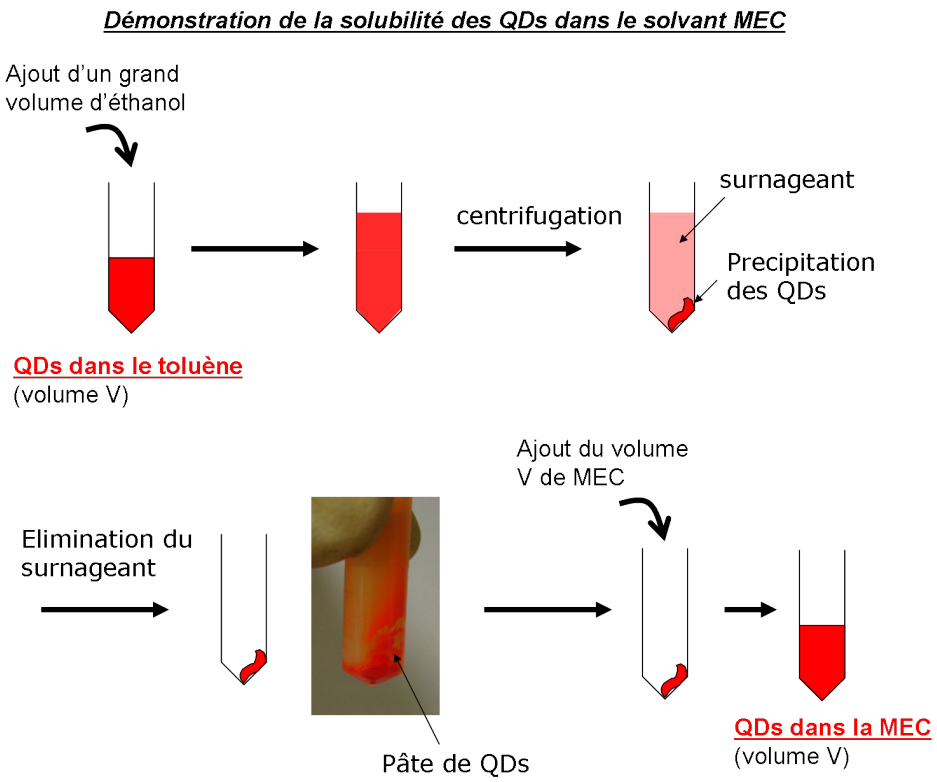


FIGURE 3.61 – Démonstration de la procédure du changement de solvant des QDs (On ignore l'effet de cet échange de solvant sur les ligands TOPO)

Les solutions composites PMMA-QDs dans le solvant MEC sont préparées dans trois rapport de masses différents :

- PMMA/QDs 10/0,5 m/m [63] dans MEC
- PMMA/QDs 10/1 m/m dans MEC
- PMMA/QDs 10/2 m/m dans MEC

Pour effectuer l'échange de solvant, les volumes prélevés à partir de la suspension mère dans le toluène (1,3mg/mL) sont resp. 768.2μL, 384μL et 192.3μL. Après centrifugation et élimination du surnageant, il reste la phase solide de QDs de masse resp.

63. m/m signifie masse par masse, dans la suite ce terme sera également omis

1, 0.5 et $1mg$, ensuite 5mg de PMMA et 1mL de MEC sont ajoutés (Fig. 3.62). Le mélange final est soumis aux ultrasons pour bien homogénéiser le mélange. On remarque que la solution 10/2 est plus foncée que les 2 autres (10/0,5 et 10/1).

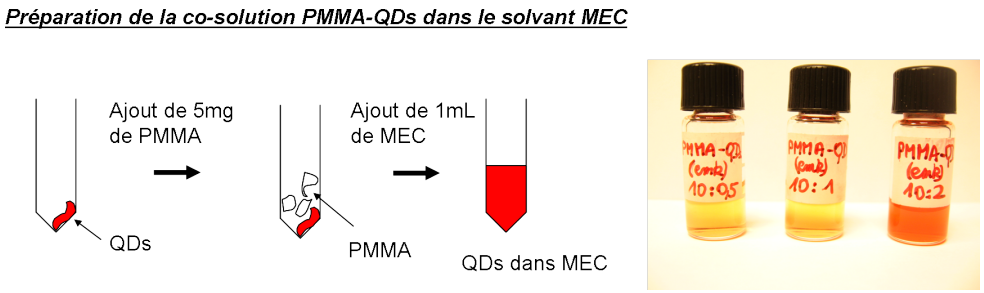


FIGURE 3.62 – Préparation de la co-solution PMMA-QDs dans le solvant MEC et photos des 3 solutions préparées

3.2.7 Couches évaporées pour terminer la diode : BCP et Aluminium

Les films de Bathocuproïne sont évaporés à même sur les couches de polymères superposées à travers un masque circulaire (Cf. chapitre 2), à la température de $200°C$ à la vitesse de quelques Å/s pour former un film d'épaisseur 20±5nm. Sans remise à l'air l'aluminium est finalement évaporé à travers le masque adéquat avec les motifs des pistes en position croisée (Cf. chapitre 2) à une vitesse de 10Å/s. Des exemples de profils d'épaisseur mesurés au Dektak sont montrés sur la figure 3.63.

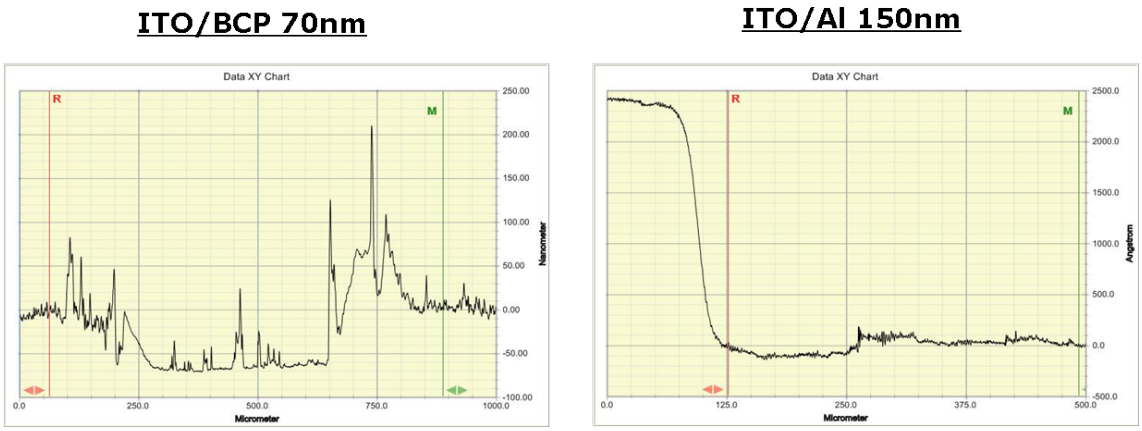


FIGURE 3.63 – Exemples de profil des épaisseurs de BCP (70nm-grande épaisseur pour le calibration de l'évaporateur) et d'Aluminium (150nm) (Profilomètre Dektak)

3.3 Fluorescence

En prélude aux résultats d'électroluminescence, il est important de pouvoir caractériser la luminescence des matériaux présents dans nos systèmes (spectres et éventuellement ordre de grandeur du rendement de fluorescence). Les mesures de photoluminescence sont faites directement sur les diodes, avec les épaisseurs réelles des couches. Les spectres de Photoluminescence (PL) de toutes les diodes ont été obtenus à l'aide du montage présenté au chapitre 2 (Laser à Azote, λ_{exc}=337nm, fréq.=20Hz, fente d'entrée=0.5mm, temps d'acquisition=5 $\times$ 10s, les échantillons étant excités du côté ITO).

3.3.1 Spectres de PL des diodes avec PMMA sans QDs

Les diodes avec PMMA sans QDs, avec l'architecture suivante ITO/PEDOT PSS(30 nm)/PVK(15nm)/PMMA(xnm)/BCP(20nm)/Al(150nm) ont été préparées avec comme solvant l'éthylméthylcétone en faisant varier l'épaisseur de la couche de PMMA (15, 30 et 80nm). Les mesures de photoluminescence réalisées sur les diodes montrent une bande à 390nm, et un épaulement à 500nm (Fig. 3.64). Compte-tenu de ce que nous avons obtenu comme signal de photoluminescence sur des films simples de PVK, BCP, PMMA et QDs (Fig.3.59b), la bande à 390nm correspond aux émissions du PVK et du BCP ; quant à la bande à 500nm, il s'agit soit de l'excimère du PVK [155] ou bien d'une contribution triplet du BCP, et dans la littérature on trouve également le terme d'excimère du BCP [156] [64]. Il existe encore une bande vers 690nm, qui apparait aussi dans le spectre de PL du BCP (Fig.3.59b). L'origine de cette dernière semble pour le moins obscure. On peut tenter de savoir quelle est la contribution du PVK et du BCP, si on suppose que toutes les couches hormis le PMMA absorbent à 337nm, et que dans le cas où il n'y a pas de transfert d'énergie, l'émission est proportionnelle à $\alpha(337nm) \times d \times \eta_F$, où d est l'épaisseur et η_F le rendement quantique de fluorescence. Pour λ=337nm, A_{PVK}=0,04, et A_{BCP}=0,20 (Fig. 3.59a), on a $\alpha_{PVK}(337)$=2,66.10$^4 cm^{-1}$ (d_{PVK} = 15nm) et $\alpha_{BCP}(337)$=1,0.10$^3 cm^{-1}$ (d_{PVK} = 20nm). Finalement la proportion de chaque matériau est donnée par $\frac{\alpha_{PVK}(337)\times d_{PVK}\times\eta_{PVK}}{\alpha_{BCP}(337)\times d_{BCP}\times\eta_{BCP}} = \frac{2,66.10^4\times 15\times\eta_{PVK}}{1,0.10^3\times 50\times\eta_{BCP}} \approx 8\eta_{PVK}/\eta_{BCP}$. Malheureusement nous ne connaissons pas η_{BCP}. Cette valeur pourrait être mesurée à l'aide de la sphère intégrante.

Les spectres pour les épaisseurs 15nm et 35nm se superposent avec le cas témoin, alors que l'intensité du spectre à 80nm se démarque des trois autres cas. Ce décalage est de nature instrumentale, car après normalisation de ce spectre à 385nm, ce dernier se superpose aussi aux autres spectres.

3.3.2 Spectres de PL des diodes avec PMMA et QDs

3.3.2.1 Cas du mélange dans deux solvants (cétone et toluène)

La figure 3.65 montre les spectres de Photoluminescence des diodes hybrides dont la couche nanocomposite est préparée à partir des solutions contenant le PMMA et les QDs et les deux solvants MEC et toluène.

64. Il s'agit en fait de l'émission des triplets du BCP, cf. Chapitre 4

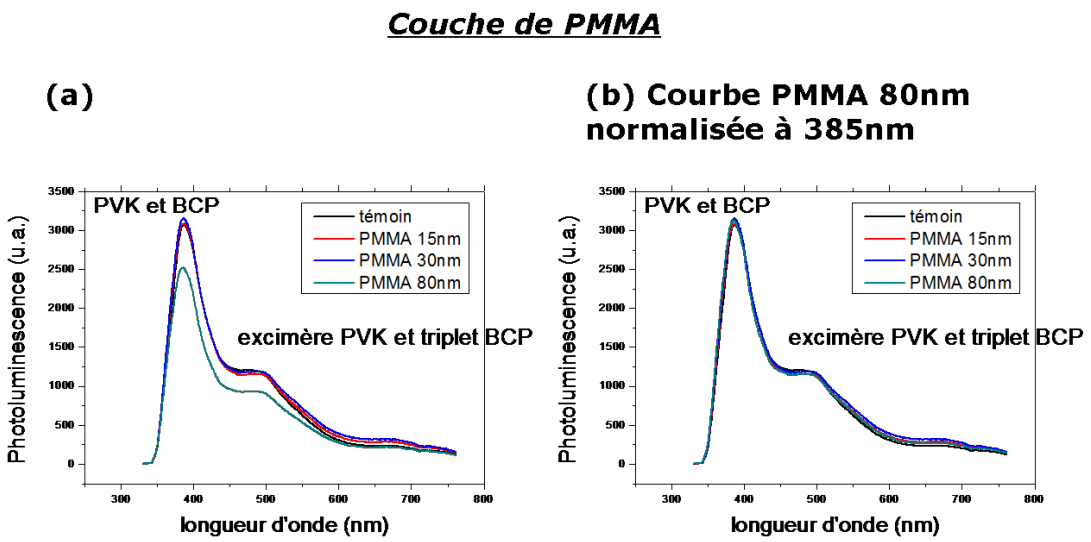


FIGURE 3.64 – (a) Spectres de PhotoLuminescence (PL) des diodes ITO/PEDOT PSS-(30nm)/PVK(15nm)/PMMA(x nm)/BCP(20nm)/Al(150nm) avec x=0 (témoin), 15, 35 et 80nm, (b) Normalisation à 385nm du spectre PMMA 80nm ($\times 1,25$)

Cas « faiblement concentré » Dans le cas faiblement concentré en QDs PMMA(MEC)/QDs(tol) 10/1 (Fig. 3.65a), il apparait deux bandes majeures, une à 390nm provenant du PVK, et une à 500nm provenant de l'excimère du PVK [155] ou de l'excimère du BCP [156], et un petit signal vers 700nm qui émane du BCP comme dans le cas des diodes avec PMMA sans QDs.

Dans le cas faiblement concentré en QDs PMMA(MiBC)/ QDs(tol) 10/1 (Fig. 3.65a), les amplitudes des bandes PVK et excimères du PVK sont identiques. Il y a donc sûrement un effet pendant le dépôt du solvant MiBC sur la couche de PVK sous-jacente, qui sous l'effet du gonflement voit ses cycles carbazoles se réarranger.

Cas « fortement concentré » Dans les cas plus concentrés en QDs, PMMA(MEC)/ QDs(tol) 1/1 et PMMA(MiBC)/ QDs(tol) 1/1 (Fig. 3.65b), en plus des 2 signaux précédemment mentionnés (PVK et excimères), apparait un signal additionnel des QDs à 570nm qui n'apparait pas dans les cas moins concentrés en QDs.

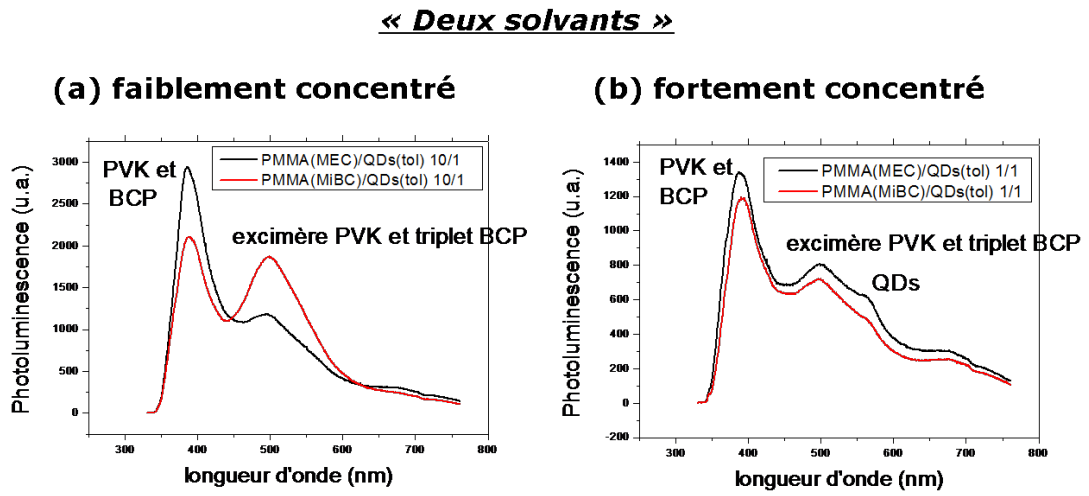


FIGURE 3.65 – Spectres de PhotoLuminescence (PL) des diodes ITO/PEDOT PSS-(30nm)/PVK(15nm)/PMMA-QDs/BCP(20nm)/Al(150nm) devices. (a) faiblement concentré en QDs : PMMA/QDs 10/1 MEC/tol et MiBC/tol ; (b) fortement concentré en QDs : PMMA/QDs 1/1 MEC/tol et MiBC/tol

On peut donc singulièrement déceler la présence des QDs uniquement dans les cas « fortement concentré ». Dans le cas « faiblement concentré » le signal des QDs est indétectable, et ce pour deux raisons : d'une part la faible quantité de nanoparticules (NPs), et d'autre part le fait qu'un changement de concentration est accompagné par une diminution de viscosité car il y a moins de ligands TOPO, ce qui conduit à une épaisseur plus faible.

3.3.2.2 Cas du mélange dans le même solvant MEC

Les spectres de Photoluminescence des diodes hybrides avec couche nanocomposite, préparées à partir de la solution composite PMMA et QDs dans le même solvant MEC (Fig. 3.66) révèlent que par rapport au témoin la bande du PVK à 390nm est fortement diminuée, et que l'excimère à 500nm est augmenté ; en effet il est possible que dans ce cas la couche de PVK soit fortement perturbée par la couche nanocomposite chargée en QDs. En plus de ces deux bandes, la bande des QDs à 570nm est observable uniquement dans la diode avec couche nanocomposite 10/2, conformément à l'aspect visuel (fig. 3.62). On peut donc dire que les couches nanocomposites reflètent assez bien les mélanges réalisés.

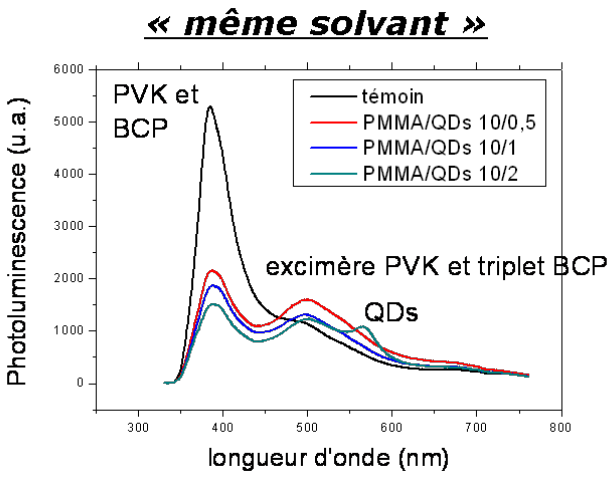


FIGURE 3.66 – Spectres de PhotoLuminescence (PL) des diodes ITO/PEDOT PSS(30nm)/PVK(15nm)/PMMA-QDs/BCP(20nm)/Al(150nm) avec les differentes couches nanocomposites 10/0.5, 10/1, et 10/2. Le solvant de PMMA et des QDs est la MEC.

3.4 Diodes ElectroLuminescentes

3.4.1 Diodes avec PMMA sans QDs

Le diagramme d'énergie et le schéma des différentes OLEDs sont représentés sur la figure 3.67. Le paragraphe suivant concerne l'électroluminescence des diodes avec une couche d'épaisseur variable de PMMA et la confrontation des résultats avec une étude de la morphologie.

3.4.1.1 Résultats d'électroluminescence

Caractéristiques courant-tension Les caractéristiques Densité de courant-Tension appliquée-Luminance (J-V-L) sont mesurées avec le montage d'Electroluminescence transitoire présenté au chapitre 2. Toutes les mesures sont faites à température ambiante dans le vide. Les caractéristiques densité de courant-tension appliquée J-V de la figure 3.68a montrent que la densité de courant diminue lorsque l'épaisseur de la couche interfaciale de PMMA croît.

Par exemple, à 5V (Fig. 3.68b), par rapport à la diode témoin (sans PMMA), la densité de courant est du même ordre de grandeur dans le cas 15nm, alors qu'elle diminue d'un facteur 10 pour l'épaisseur 35nm, et d'un facteur 100 pour l'épaisseur 80nm (Fig. 3.68a,b). Les diodes témoins et 15nm sont plus rectifiantes à 5V (faible courant en inverse et augmentation rapide du courant vers 5V). On s'aperçoit que plus la couche de PMMA est épaisse et moins la chute de tension est importante. Enfin en ce qui concerne l'allure, les diodes avec PMMA présentent le même profil en représentation semi-log : une partie linéaire qui se courbe à haute tension, alors que la caractéristique de la diode témoin reste linéaire. Aussi, on remarque qu'avant 7V, les caractéristiques de la diode témoin et 15nm se superposent.

Spectres d'électroluminescence Il n'apparait aucune électroluminescence dans les diodes avec couche de PMMA. L'électroluminescence est observée uniquement dans la

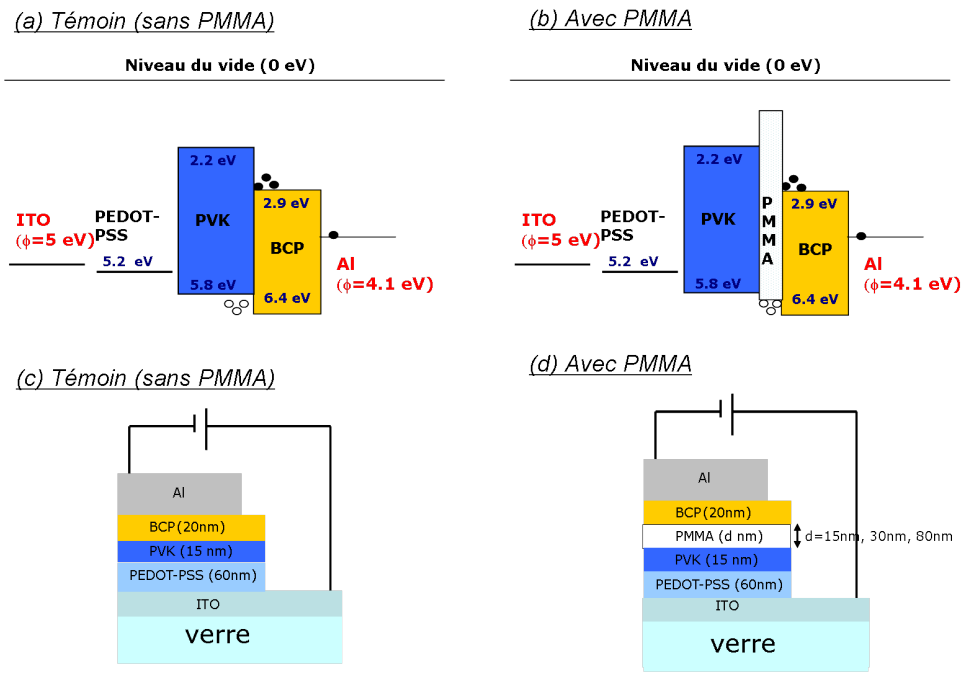


FIGURE 3.67 – Diagramme d'énergie des OLEDs ITO/PEDOT-PSS(30nm)/PVK(15nm)/PMMA (x nm)/BCP(20nm)/Al(150nm) (a) témoin (sans PMMA), (b) avec couches de PMMA de différentes épaisseurs. Schémas des diodes (c) témoin (sans PMMA), (d) avec couches de PMMA de différentes épaisseurs

diode témoin dont les spectres à différentes tension montrent deux bandes (Fig. 3.68d), une à 390nm et une autre à 500nm. La première bande à 390nm provient du PVK, tandis que celle à 500nm provient en partie de l'émission exciplexe [157, 158] qui vient de l'hétérointerface PVK/BCP, à cause du caractère bloquant de la couche de BCP qui retient les trous dans la couche de PVK où ils se recombinent avec les électrons (Fig. 3.67a). Le signal du PVK augmente avec la tension plus rapidement que le signal exciplexe. L'absence de luminescence dans les diodes avec PMMA peut s'expliquer par le fait que la recombinaison a lieu à l'interface PMMA/BCP (fig. 3.67b), car les électrons rencontrent une barrière énergétique importante à l'interface PMMA/BCP (fig. 3.67a), alors que la barrière rencontrée par les trous est faible (0,5eV). Or BCP est phosphorescent et l'énergie disponible délivrée par la recombinaison ici est <3eV, insuffisante pour peupler les niveaux singulets des 2 matériaux en contact. Ceci démontre que le PMMA joue bien son rôle de bloqueur d'électrons, mais en plus que la couche de PMMA est effectivement continue.

Ajustement des caractéristiques J-V Les caractéristiques montrent 2 parties linéaires en représentation semi-logarithmique (Fig. 3.68b) et log-log (Fig. 3.68c). Ces profils évoquent un courant limité par l'injection à basse tension (ICLC), et un courant limité par la charge d'espace (SCLC) à plus haute tension. Cette succession de régimes est assez naturelle : lorsque l'électrode devient suffisamment injectrice, c'est la limitation par le volume qui prend le dessus. Cette dernière limitation apparaît directement liée à la présence du PMMA et croît avec son épaisseur. D'autre part, le courant dans le compartiment PVK-PMMA (compartiment anodique) ne peut être qu'un courant très majoritairement de trous. Dans ces diodes, la couche de BCP est polycristalline, alors

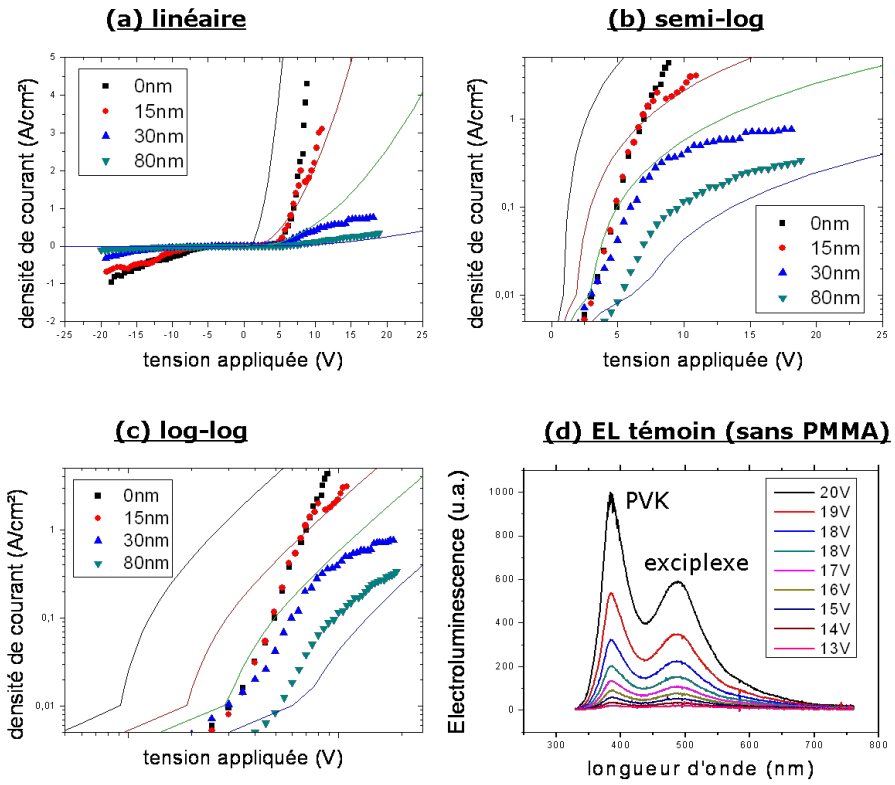


FIGURE 3.68 – Caractéristiques courant-tension (J-V) des diodes ITO/PEDOT PSS-(30nm)/PVK(15nm)/PMMA (x nm)/BCP(20nm)/Al(150nm) devices en représentation linéaire (en pointillé : points expérimentaux, en continu : courbes ajustées) (a), semi-log (b) log-log (c) ; (d) spectres d'électroluminescence de la diode témoin (sans PMMA). L'insert correspond à la tension de programmation du générateur.

que les autres couches sont amorphes et il est raisonnable de penser que la mobilité électronique dans le BCP [159] est supérieure à celle dans les couches de polymères ($\mu_- >> \mu_+$). Si on admet, comme le suggère l'absence de luminescence, que les électrons et les trous sont dans des compartiments séparés, on a J_+ dans les polymères, et J_- dans la bathocuproïne, équivalent à deux diodes unipolaires en série. Au voisinage de l'interface, on a $J_+ = pe\mu_+E_+ = J_- = ne\mu_-E_-$, ce qui impose, puisque $\mu_- >> \mu_+$, $pE_+ >> nE_-$. Mais à l'interface, en l'absence de courant de fuite, les flux de porteurs n et p sont égaux : les 2 courants J_+ et J_- sont égaux au courant de recombinaison donc $\mu_+E_+ = \mu_-E_-$. Le champ à l'interface du coté cathodique est beaucoup plus petit que le champ du coté anodique. Pour ces raisons, on supposera que la tension V se retrouve presque intégralement appliquée sur le compartiment anodique formé par l'ensemble des couches PVK et PMMA, dont l'épaisseur totale d est 15 (sans PMMA), 30, 45 ou 95 nm. Cette épaisseur est celle à prendre en compte aussi bien pour déterminer le champ à l'anode pour le courant d'injection ICLC que dans la loi SCLC donnant le courant limité par la charge d'espace.

Pour la loi ICLC, en raison du champ très élevé, le courant de saturation est choisi de type Fowler-Nordheim (4.24).

$$J_0 = \frac{q^3E^2}{8\pi h\phi_B} e^{-\frac{4}{3}\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}\frac{\phi_B^{3/2}}{qE}} \tag{3.18}$$

En prenant pour constante les valeurs suivantes : $q = 1,6.10^{-19}C$,$\hbar = 1,05.10^{-34}J.s$, l'expression numérique (3.19) est :

$$J = \frac{1,5.10^{-6}E^2}{\phi_B} e^{\frac{-6,8.10^7 \phi_B^{3/2}}{E}} \tag{3.19}$$

avec J en A/cm^2 , E en V/cm et ϕ_B en eV. La limitation par la charge d'espace s'introduit par la continuité du courant et l'équation de Poisson ; on obtient le champ en un point x de la couche organique $E(x)dx = \frac{J}{\mu}\epsilon dx$ [160] avec ici une condition imposée au champ à l'électrode E(0) par la loi d'injection. L'intégration donne $E^2(x) - E^2(0) = 2\frac{J}{\epsilon\mu}x$ soit $E(x) = \sqrt{E^2(0) + 2\frac{J}{\epsilon\mu}x}$ Puis ensuite une intégration de E(x) sur l'épaisseur permet de se relier à la tension imposée V. $V = \frac{\epsilon}{\mu 3J}\left[\left(E^2(0) + 2\frac{J}{\epsilon\mu L}\right)^{3/2} - E^3(0)\right]$ qui contient implicitement, pour un E(0) donné, la relation entre J et V. L'ajustement des paramètres, avec $\epsilon = 2,7.10^{-13}F/cm$, conduit à une hauteur de barrière ϕ_B=0,3 eV et une mobilité de $\mu = 2.10^{-6}cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Les résultats des calculs sont superposés sur les caractéristiques expérimentales I(V) de la figure 3.68, avec un accord raisonnable. On peut de plus, à basse tension, regarder l'influence d'une concentration de porteurs naturellement présents dans la couche, qui donnent une loi ohmique. La densité trouvée est $10^{18}cm^{-3}$, ce qui permet de calculer la résistance $R = \frac{L}{n\mu e}$ d'une couche. Avec les paramètres précédents, une couche de 30 nm d'épaisseur présente une résistance de $200\Omega/cm^2$. Cette valeur correspond bien aux valeurs de quelques milliers à quelques dizaines de milliers d'ohms mesurées sur nos diodes de $4mm^2$. Bien que les paramètres correspondant à l'ajustement soient de l'ordre de grandeur attendu, il subsiste des écarts. On peut invoquer les incertitudes sur les épaisseurs, cependant la couche de PMMA est probablement rugueuse, mais n'est pas trouée (Cf. ci-dessous). A noter une différence supplémentaire : le BCP est, dans la première diode, évaporé directement sur le PVK. Dans les trois autres diodes, il y a eu un dépôt de PMMA à partir d'un solvant qui, bien qu'en principe incompatible, peut provoquer un gonflement du PVK et une modification de sa morphologie. On peut aussi invoquer l'apparition d'une interface supplémentaire de nature différente, avec éventuellement du courant de fuite. Il est également très probable que la loi d'injection Fowler-Nordheim n'est pas valable sur toute la gamme de tension. Il est bon encore de remarquer que ce modèle suppose l'injection d'un courant d'électrons notable du côté cathodique, peu limitant, ce qui semble peu conforme au diagramme énergétique de la Fig.3.67. Nous reviendrons sur ce problème au paragraphe 4.3.2.1. Un dernier fait intriguant est que, bien que ce courant d'électrons se recombine totalement à l'interface, aucune électroluminescence n'est observée. Le courant de recombinaison serait donc complètement non-radiatif. En fait comme on vient de le dire, l'énergie disponible est trop faible pour les singulets. Les seuls états excités produits pourraient être des triplets du BCP, mais ils sont faiblement radiatifs et de longue durée de vie (voir 4.3.4.1). La mesure d'électroluminescence a été faite à des temps d'excitation et à des durées d'observation trop courts pour qu'ils aient eu le temps de s'accumuler et de produire un flux observable dans nos conditions expérimentales.

3.4.1.2 Brève discussion sur la morphologie

La morphologie et la rugosité de surface des films de polymères ont été explorées par AFM. Les observations concernent le substrat nu d'ITO, ainsi que les polymères : la

couche tampon PEDOT-PSS sur ITO, la double couche PEDOT-PSS/PVK sur ITO, et la triple couche PEDOT-PSS/PVK/PMMA sur ITO. L'aire balayée est $1 \times 1\mu m^2$.

Substrat d'ITO (Indium Tin Oxide) La surface d'ITO a un aspect granulaire mais semble homogène (Fig. 3.69a). La grandeur qui nous permet d'évaluer l'état de surface est la rugosité. Pour une surface z(x,y), on définit au moins 3 types de rugosité : la rugosité pic-vallée R_{pv}, la rugosité arithmétique moyenne R_a et la rugosité moyenne quadratique (R_q) [161]. Leurs formules figurent dans le tableau 3.20.

Une section réalisée sur une image de surface d'ITO non recouverte d'$1\mu m^2$ montre une élévation moyenne de 3nm. Parmi les différents types de rugosité [161] (Tab. 3.20), celles choisies pour la comparaison sont la rugosité moyenne arithmétique (R_a, average roughness) et la rugosité moyenne quadratique (R_q, RMS root mean square, écart quadratique moyen) estimée à 9,7nm (Fig. 3.69a).

Rugosité	Expression	Définition
Rugosité pic-vallée (peak-to-valley)	$R_{pv} = z_{max} - z_{min}$	Distance entre le point le plus haut et le point le plus bas
Rugosité moyenne arithmétique (average roughness)	$R_a = \frac{\sum_{i,j}^{n_x,n_y} z_i}{n_x n_y} - \overline{z}$	Moyenne arithmétique du profil de la rugosité de surface
Rugosité moyenne quadratique (écart quadratique moyen, root mean square)	$R_q = \sqrt{\left(\left\lvert \frac{\sum_i^{n_x,n_y} z_i^2}{n_x n_y} - \overline{z} \right\rvert^2\right)}$	Ecart quadratique moyen du profil de rugosité de surface

Table 3.20 – Différents analyses de la rugosité

Les 2 derniers paramètres d'amplitude 2D sont calculés par le logiciel AFM n-Surf 1.0 Beta, accompagnée par une distribution des hauteurs sous forme d'une distribution gaussienne d'écart-type σ : $p(z) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2\sigma^2}}$. Le logiciel calcule aussi un paramètre fonctionnel : le moment d'ordre 3 normalisé $S_k = \frac{1}{q_z} \frac{1}{n_x n_y} \sum_{i,j}^{n_x,n_y} (z(i,j) - \overline{z})^3$ qui traduit la dissymétrie de la surface. Il fournit également la courbe d'Abbott-Firestone obtenue à partir de la distribution des hauteurs qui représente en % le taux de portance $P(z) = 1 - \int_{z_{min}}^{z^{max}} p(z)dz$.

On peut voir que la rugosité de l'ITO est $R_a = 9,66$Å, $R_q = 12,0$Å. La distribution des hauteurs est parfaitement gaussienne (FWHM=3nm) avec une surface bien symétrique ($S_k = 0,12$).

Couche de PEDOT-PSS La morphologie de la couche de PEDOT-PSS (Fig. 3.69b) montre une rugosité peu différente de l'ITO ($R_a = 9,77$Å, $R_q = 13,08$Å), avec une distribution des hauteurs de même FWHM. Le PEDOT-PSS n'augmente donc pas la rugosité, il pourrait même un peu la diminuer par rapport à l'ITO nu. Ceci montre que la couche de PEDOT-PSS est homogène et d'épaisseur assez constante et épouse les variations d'épaisseur de l'ITO.

Couche de PVK Après ajout de PVK, la rugosité a un peu diminué $R_a = 8,85$Å, $R_q = 11,9$Å (Fig. 3.69c). Cependant la surface est moins homogène ; il apparait des petites régions nettement plus hautes qui donnent une queue dans la distribution des hauteurs ; ceci est probablement dû à la présence de grains d'impuretés dans le film.

Une autre explication possible est que la dissolution du PVK n'est pas parfaite (il resterait des petits agrégats).

Couche de PMMA En ajoutant la dernière couche de PMMA déposée à partir du MEC (Fig. 3.69d), l'image témoigne que toute la surface est recouverte de PMMA mais il apparait quelques joints de grains. La rugosité est plus faible $R_a = 3,94$Å, $R_q = 5,09$Å (Fig. 3.69d). PVK et PMMA sont des isolants. Ils peuvent se charger en surface et donc attirer des « petits grains » en suspension dans l'air, occasionnellement visibles. A ces endroits, la diode complète est nettement plus épaisse et on peut donc supposer qu'ils ne contribuent pas au courant observé, ni à la lumière émise s'il y en a.

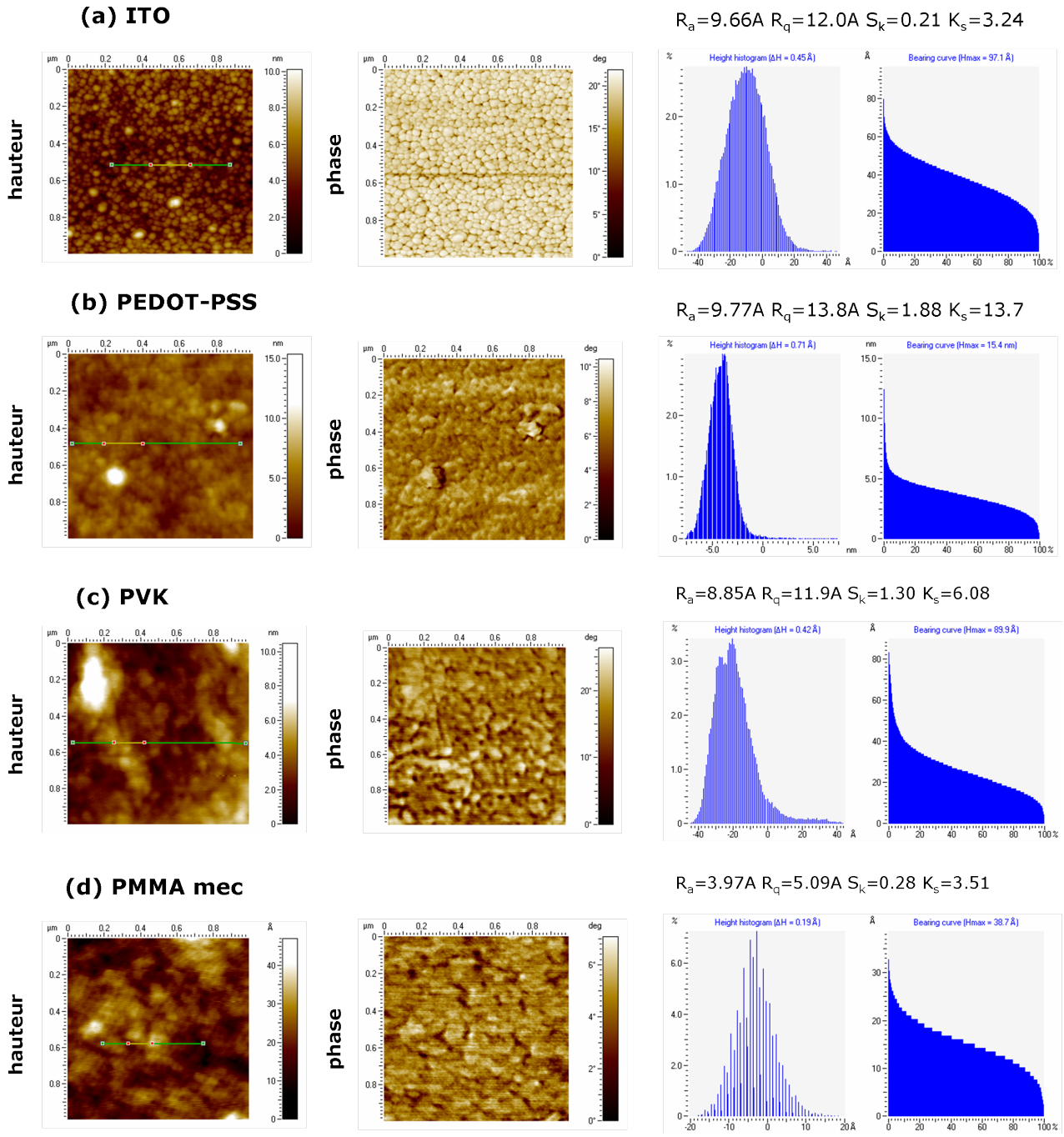


FIGURE 3.69 – Image AFM de hauteur et de phase, et statistiques des hauteurs des images AFM $1 \times 1\mu m^2$ (a) substrat d'ITO , (b) PEDOT-PSS sur ITO, (c) PVK sur ITO/PEDOT-PSS, and (d) PMMA sur ITO/PEDOT-PSS/PVK (logiciel AFM n-Surf 1.0 Beta)

3.4.2 Diodes avec PMMA et QDs

Le schéma d'énergie des OLEDs avec couche hybride nanocomposite est représenté sur la figure. 3.70. Une analyse de la morphologie plus approfondie est entreprise avec ces types d'OLEDs.

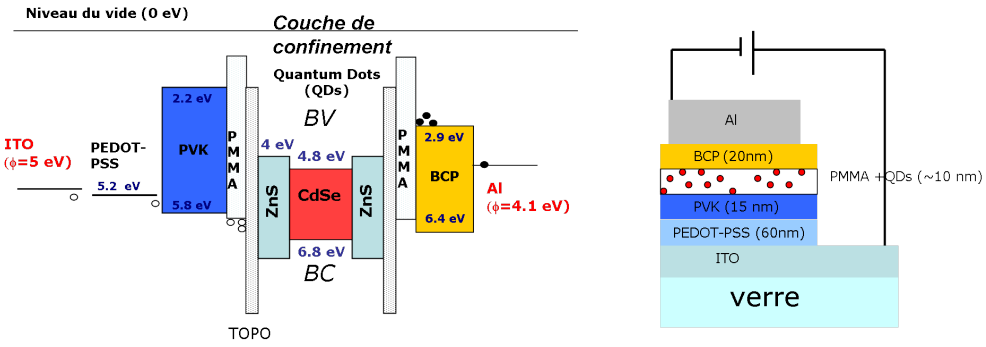


FIGURE 3.70 – (a) Diagramme d'énergie des OLEDs avec couche hybride nanocomposite ITO/PEDOT-PSS(30nm)/PVK(15nm)/PMMA-QDs/BCP(20nm)/Al(150nm) en représentation linéaire ; (b) Schéma de l'OLED avec couche hybride nanocomposite

3.4.2.1 Résultats d'électroluminescence

Caractéristiques Courant-Tension dans le cas « 2 solvants » Les caractéristiques courant-tension (J-V) des dispositifs électroluminescents en polarisations directe et inverse sont montrées sur la figure 3.71. La caractéristique pour le cas PMMA(MEC)/QDs(tol) 10/1 est linéaire en polarisation directe. En remplaçant le MEC par MiBC (PMMA(MiBC) /QDs(tol) 10/1), la caractéristique ressemble plus à celle d'une diode avec une forte augmentation du courant.

Dans le cas plus concentré PMMA(MEC)/QDs(tol) 1/1, la courbe est moins symétrique et le comportement plus rectifiant. Celle déposée avec MiBC (PMMA(MiBC)QD(tol)) est assez similaire avec davantage de courant. On peut donc admettre que l'utilisation du solvant MiBC pour réaliser des couches nanocomposites dans nos OLEDs conduit à des modifications structurales responsables d'une chute de tension importante. Il y a clairement une réduction de la densité de courant dans les OLEDs incorporant une couche nanocomposite, préparées à partir du mélange PMMA(MEC)/QDs(tol) par rapport à celles préparées à partir du mélange PMMA(MiBC) /QDs(tol). Le courant est sous-linéaire en représentation semi-log (Fig. 3.71b), mais est linéaire en représentation log-log (Fig. 3.71c). Le courant suit une loi de puissance.

Caractéristiques Courant-Tension dans le cas « même solvant » En ce qui concerne les OLEDs hybrides obtenues à partir de solution de PMMA et QDs dans le même solvant après échange, les caractéristiques (Fig. 3.72a) exhibent pour tous les types d'OLEDs une densité de courant importante supérieure à $1000mA/cm^2$ et une forme symétrique qui semble la signature d'un important courant de fuite, le courant de fuite apparaissant vers -6V. Les fluctuations de courant entre les différents cas témoin, 10/0.5, 10/1 et 10/2 doivent être imputables aux incertitudes du dépôt (épaisseur, pertubation de la couche sous-jacente).

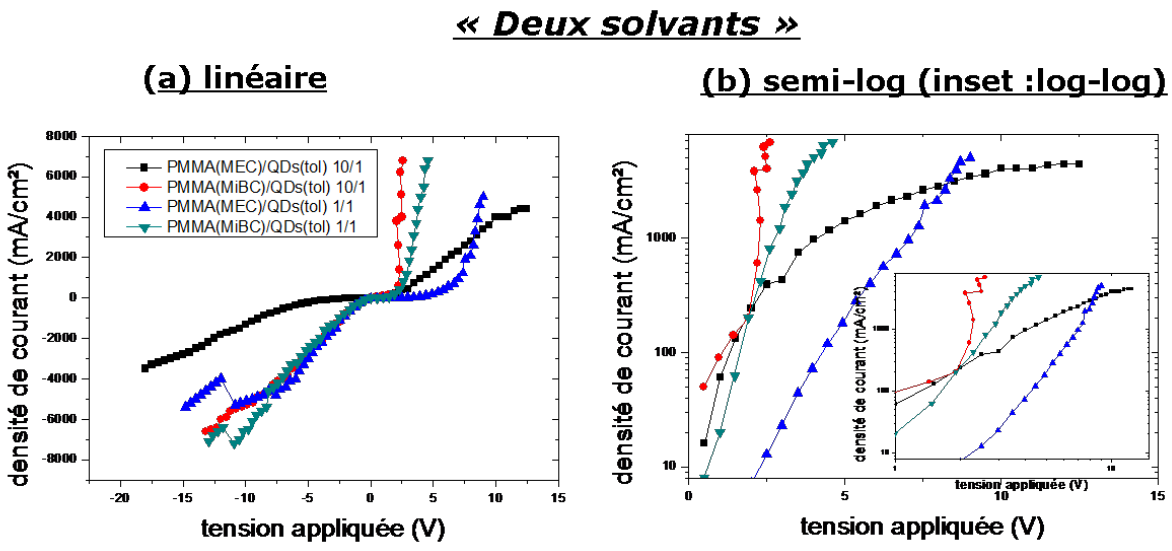


FIGURE 3.71 – Caractéristiques Courant-Tension (J-V) des OLEDs ITO/PEDOT PSS(30nm)/PVK(15nm)/PMMA-QDs(≈ 10nm)/BCP(20nm)/Al(150nm) Cas « 2 solvants » en représentation linéaire (a), semi-log (b), et log-log (insert de c)

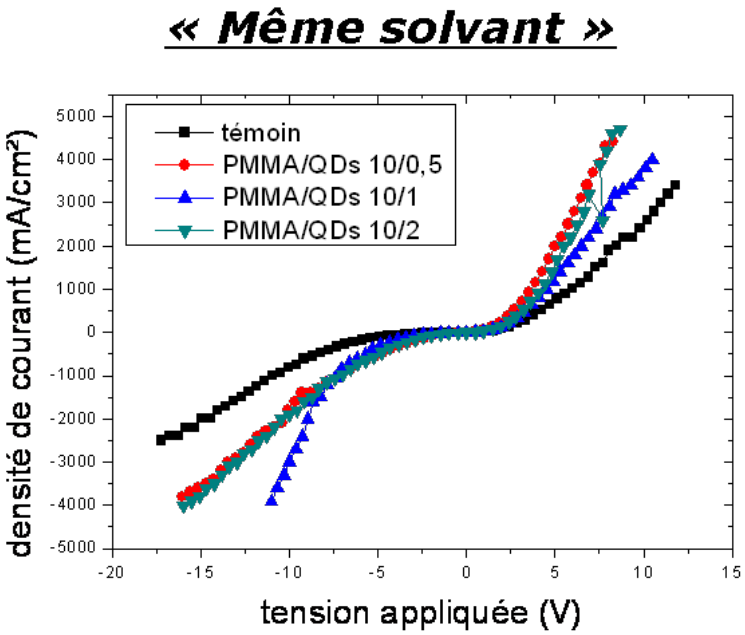


FIGURE 3.72 – Caractéristiques Courant-Tension (J-V) des OLEDs ITO/PEDOT PSS-(30nm)/PVK(15nm)/PMMA-QDs/BCP(20nm)/Al(150nm) (a) PMMA :QDs 10/0.5, (b) PMMA/QDs 10/1, (c) PMMA/QDs 10/2

Spectres d'électroluminescence dans le cas « 2 solvants » à faible concentration des QDs La figure 3.73 montre les spectres d'EL des 4 types d'OLED obtenus à partir d'une solution dans le mélange MEC ou MiBC/toluène. Tous les spectres sont obtenus dans un régime de tension quasi-continue (Offset [65] maximum) et non en pulsé, et le rendement est extrêmement faible. Les spectres laissent apparaitre 3 bandes, dans le cas PMMA(MEC)/QDs(tol) 10/1, qui couvrent tout le spectre visible. La bande la plus grande à 690nm peut provenir du BCP, d'après le spectre de PL (Fig. 3.65). La bande vers 530nm semble provenir d'une émission exciplexe PVK/BCP, quant à la bande vers 720nm, il peut s'agir d'une émission électroplexe d'après la littérature [162, 157, 158]. Il s'agit d'une excitation qui apparait à haute tension en électroluminescence alors qu'elle est absente en photoluminescence. On a vu que le courant dans les diodes MiBC/QDs était particulièrement intense (Fig. 3.71).

Dans le cas PMMA(MiBC)/QDs(tol) 10/1 (Fig. 3.73b), il y a le signal du BCP à 690nm, et l'émission électroplexe intense, mais aucune présence d'exciplexe à 530nm. On peut émettre des doutes quant à la forme du spectre, et penser à une erreur de type instrumentale ou à la destruction de la diode.

Spectres d'électroluminescence dans le cas « 2 solvants » à forte concentration de QDs Les spectres montrent 2 bandes (Fig. 3.73c,d). Le signal le plus intense à 575nm qui provient des QDs, un signal plus faible vers 690nm, semble venir du BCP. En ce qui concerne ce dernier signal vers 690nm, on peut songer à une autre éventualité. En effet il a été observé dans des QDs bleus qui émettent vers 400nm, une émission vers 500nm qui émane des pièges de surface « trap-surface emission » [109]. On est en droit de penser dans notre cas que, puisque les QDs émettent vers 600nm, les pièges de surface émettent vers 700nm. Ceci peut se produire lorsque la surface des QDs est mal protégée [77]. On remarque aussi que le signal du spectre PMMA(MiBC)/QDs(tol) 1/1 (Fig. 3.73d) est le plus intense. L'explication vient peut-être du fait qu'on rajoute plus de QDs pendant le dépôt, mais dans le même temps on met plus de toluène qui va avoir un impact sur la morphologie à l'interface en agissant sur 2 leviers : la volatilité de la cosolution déposée et son action sur la couche de PVK. C'est aussi la diode où le courant est le plus intense. Nous tenterons d'éclaicir cela par les études de morphologie.

65. tension appliquée entre chaque impulsion trapézoïdale

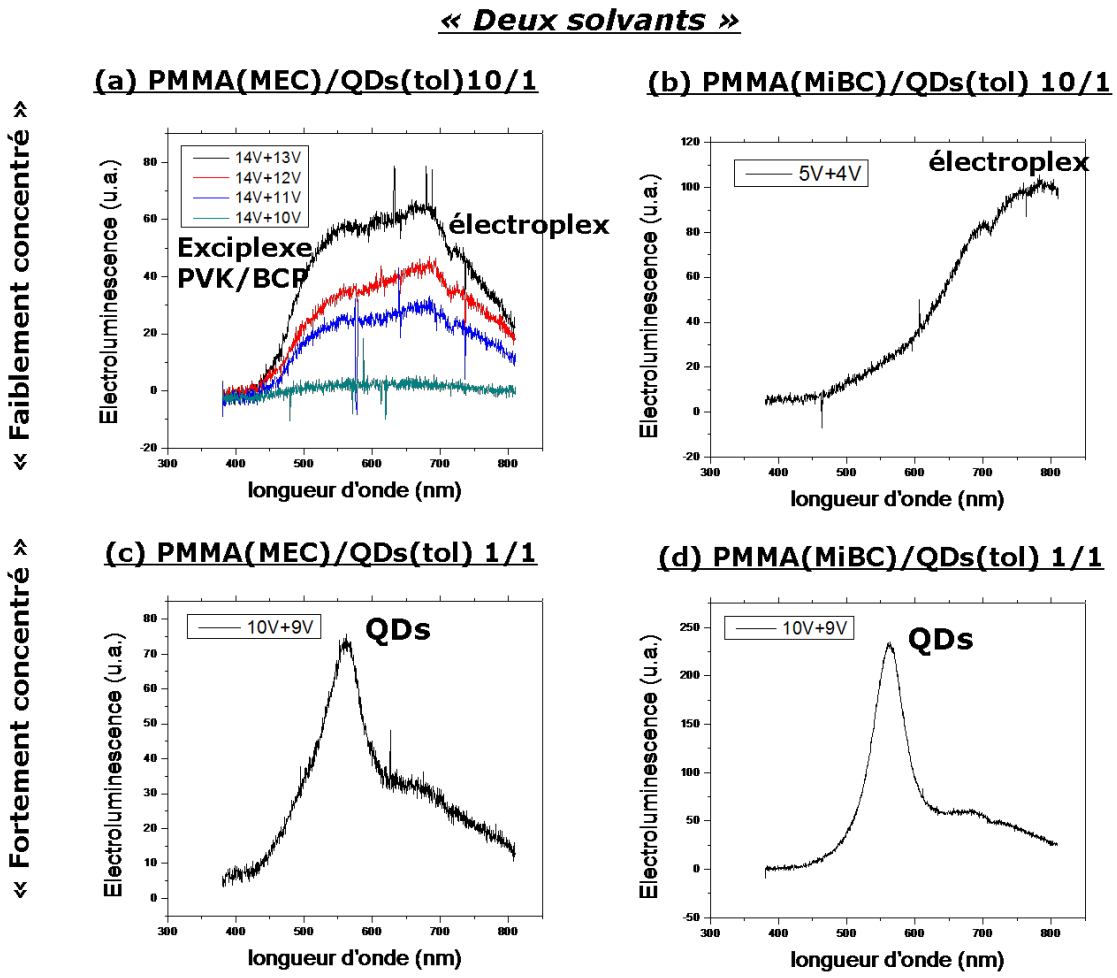


FIGURE 3.73 – Spectres d'ElectroLuminescence (EL) des diodes ITO/PEDOT PSS(30nm)/PVK(15nm)/PMMA-QDs/BCP(20nm)/Al(150nm). (a) PMMA-(MEC)/QDs(tol) 10/1 ; (b) PMMA(MiBC)/QDs(tol) 10/1 ; (c) PMMA-(MEC)/QDs(tol) 1/1 ; (d) PMMA(MiBC)/QDs(tol) 1/1

Spectres d'électroluminescence dans le cas « même solvant » Pour obtenir un spectre d'EL avec les diodes obtenues à partir de solutions dans le même solvant, il a fallu encore être en régime d'excitation quasi-continue (Fig. 3.74) montrant une émission bruitée (gain important) qui s'étend sur tout le spectre visible donnant une lumière faiblement blanche. Nous avons obtenu ces spectres uniquement dans les cas 10/0,5 et 10/1. Pour tenter de reconnaitre les bandes nous avons lissé ces 2 spectres. On peut distinguer la bande à 575nm des QDs et la bande vers 690nm du BCP ou des pièges de surface et la bande supplémentaire vers 720nm attribuée à l'émission électroplexe.

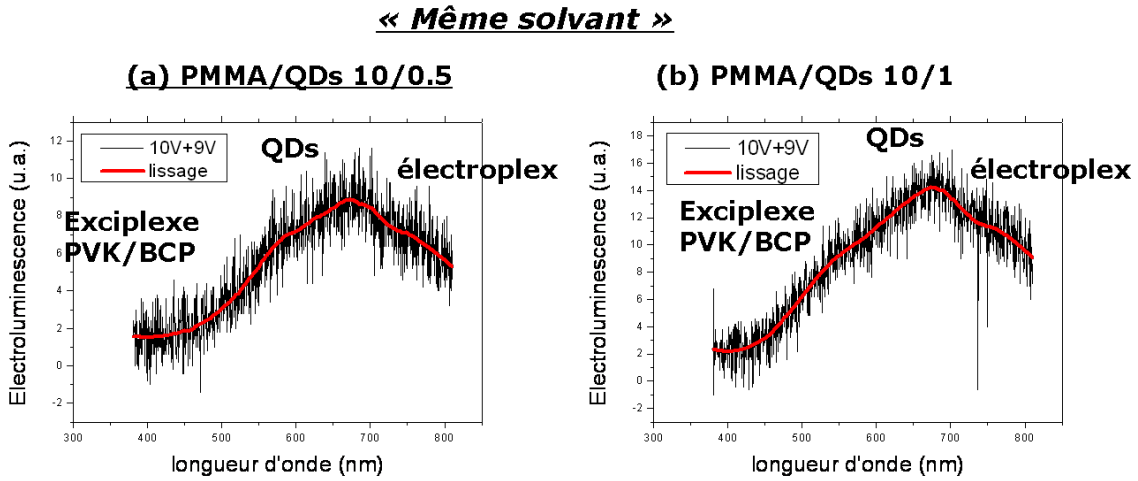


FIGURE 3.74 – (a) Spectres d'ElectroLuminescence (EL) des diodes ITO/PEDOT PSS-(30nm)/PVK(15nm)/PMMA-QDs/BCP(20nm)/Al(150nm) : (a) PMMA/QDs 10/0.5, (b) PMMA/QDs 10/1

Nous avons calculé les coordonnées CIE (Cf. Annexe D), pour avoir une idée de la couleur obtenue dans le cas « deux solvants » (Tab. 3.21) et « même solvant » (Tab. 3.22). Les coordonnées pour chaque diode sont positionnées sur le diagramme CIE (Fig. 3.75). On voit que dans les cas « faiblement concentré », la couleur est orange avec MEC, jaune-orangé avec MiBC, tandis que dans les cas « fortement concentré », les couleurs sont dans le jaune-vert. Dans le cas « même solvant », les coordonnées se situent dans le jaune-orangé. Dans tous les cas, la présence d'une bande exciplexe PVK/BCP ne peut se justifier que si la couche PMMA+QDs est discontinue et laisse des contacts entre PVK et BCP, où les recombinaisons des porteurs peuvent avoir lieu. Sinon l'émission pourrait venir des triplets du BCP, produits à l'interface PMMA-BCP, comme il a été évoqué en 3.4.1.1.

diode	CIE
PMMA(mec)/QDs(tol) 10/1	(0,50 ;0.45)
PMMA(mibc)/QDs(tol) 10/1	(0,56 ;0.40)
PMMA(mec)/QDs(tol) 1/1	(0,45 ;0.48)
PMMA(mibc)/QDs(tol) 1/1	(0,46 ;0.51)

TABLE 3.21 – Coordonnées CIE des diodes avec couche hybride nanocomposite « deux solvants »

diode	PMMA-QDs 10/0,5	PMMA-QDs 10/1	PMMA-QDs 10/2
CIE	(0,52 ;0.41)	(0,51 ;0.42)	–

TABLE 3.22 – Coordonnées CIE des diodes avec couche hybride nanocomposite « même solvant »

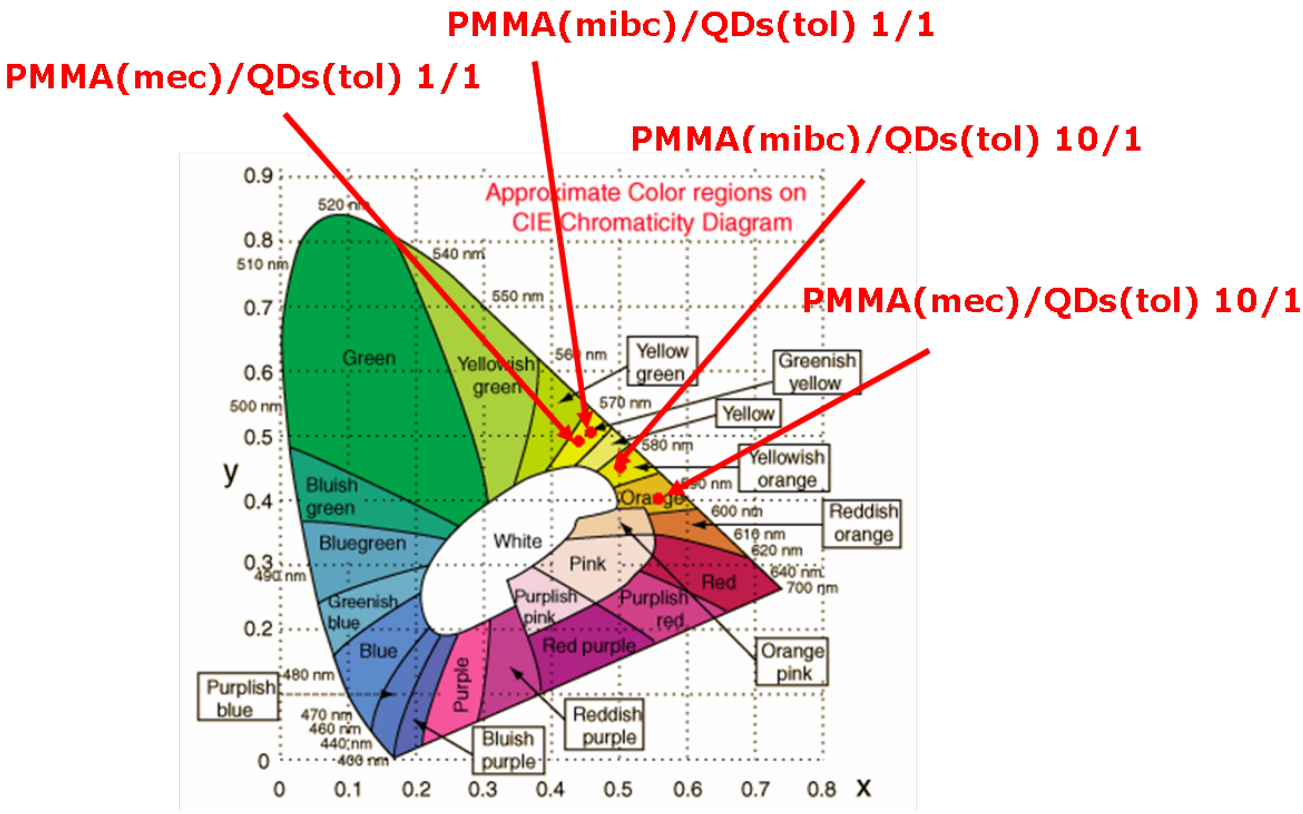


FIGURE 3.75 – Positionnement sur le diagramme CIE des coordonnées obtenues pour les OLEDs PMMA-QDs déposées avec mélange de solvants

3.4.2.2 Discussion sur la morphologie des couches nanocomposites PMMA-QDs

Les couches composites sont caractérisées par les mesures de Microscopie de Force Atomique (AFM) opérant aux fréquence de balayage 0.5, 1 et 2Hz.

Effet du solvant La diminution de la densité de courant peut être reliée à la morphologie de la couche nanocomposite qui est largement influencée par le solvant pendant le dépôt par spin coating. La continuité de la couche PMMA-QDs est meilleure avec le solvant MEC qu'avec MiBC. En effet, dans les images AFM (Fig. 3.76) du film de PMMA, la rugosité augmente par un facteur 2 avec MiBC. En ce qui concerne l'effet des QDs dans la couche de PMMA, ce point sera discuté dans le paragraphe suivant.

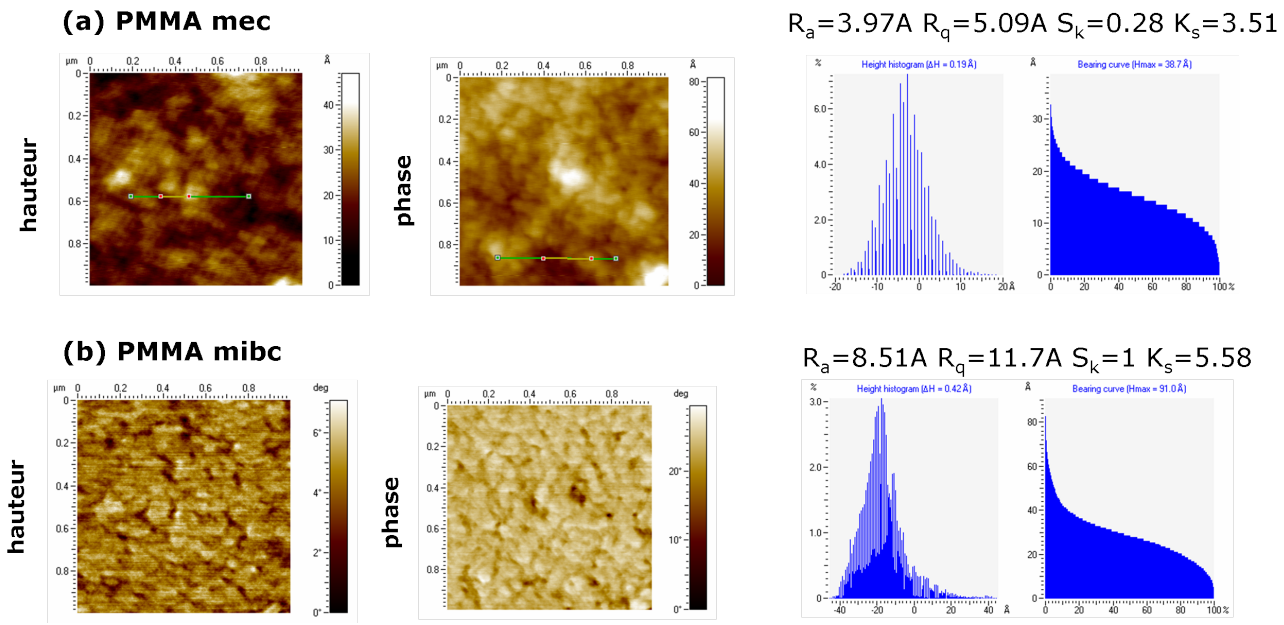


FIGURE 3.76 – Images AFM de hauteur et de phase de surface $1 \times 1 \mu m^2$ et statistiques des hauteurs des images AFM des films PMMA sur ITO/PEDOT-PSS/PVK deposés à partir de deux solvants cétoniques : (a) MEC, (b) MiBC

Effet des Quantum Dots Avant de montrer les images AFM, nous avons jugé utile de faire une précision : nous avons rencontré des problèmes inhérents à la matière molle. En effet pendant l'acquisition des images, nous étions la plupart de temps entre le régime attractif et le régime répulsif[66] (Cf. Chapitre 2, AFM). Dans ces cas nous avons constaté des sauts de phase brutaux de grande amplitude, si bien que l'image en hauteur devient peu crédible. L'obtention de bonnes images nécessite d'être dans le même mode (attractif ou répulsif), autrement dit la gamme d'amplitude « setpoint » est limitée. Nous avons montré les images correspondant à ces cas et une partie des images est interprétée de manière qualitative. La figure 3.77 montre les images d'AFM du film nanocomposite PMMA/QDs 10/1 MEC/tol sur la structure multicouche ITO/PEDOT-PSS/PVK. Il peut être observé que le film n'est pas homogène. Il y a des objets circulaires sur la surface et également quelques trous. Malgré tout la rugosité est faible.

66. régime de bistabilité

D'après les images en phase, les objets observés en image de hauteur correspondent à des nanoparticules (NPs), qui deviennent de plus en plus visibles quand on change le réglage de l'appareil. Il semble que ces aggrégats de nanoparticules soient distribués aléatoirement à l'intérieur du PMMA et qu'il y ait des trous dans la couche.

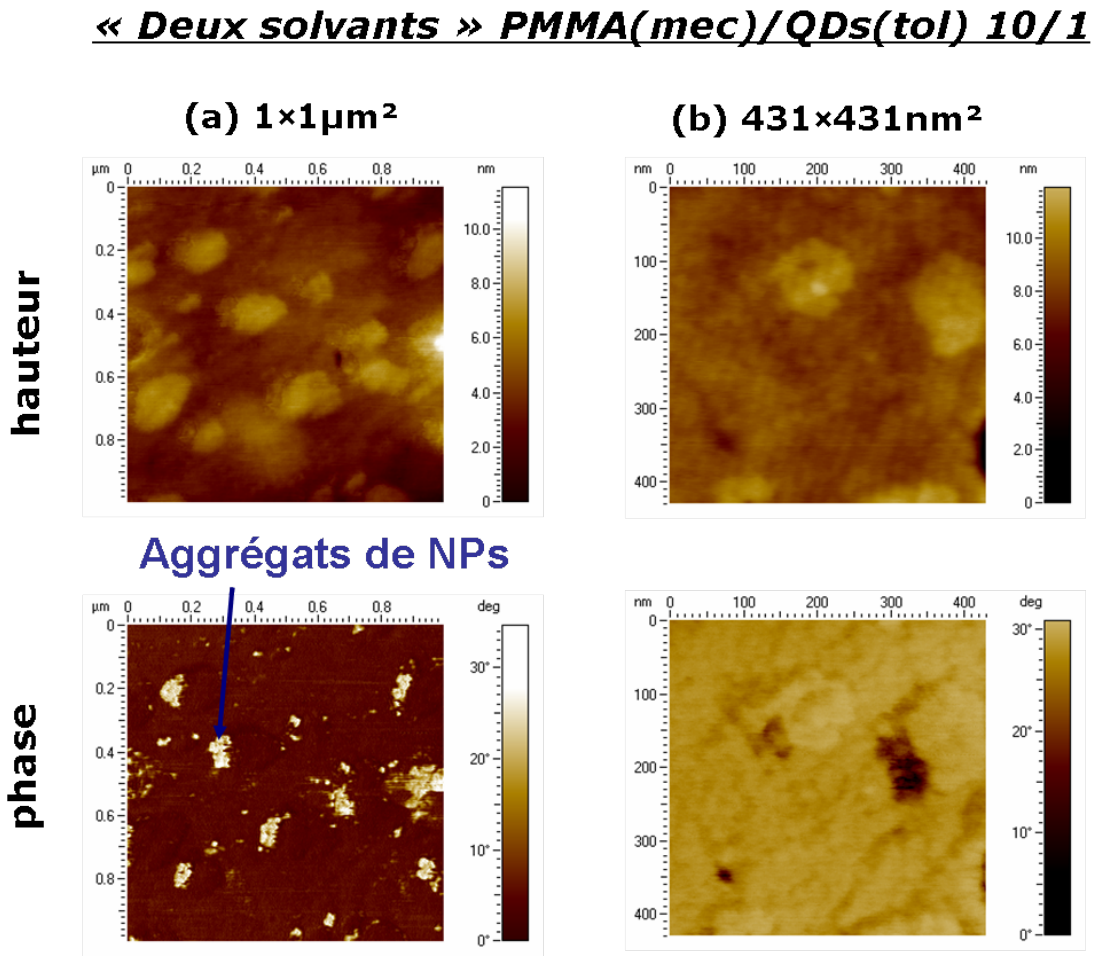


FIGURE 3.77 – Images AFM de hauteur et de phase de surface $1 \times 1\mu m^2$ des films nanocomposites sur ITO/PEDOT-PSS/PVK déposés à partir d'une solution PMMA/QDs MEC/tol 10/1 à différentes échelles : (a), $1 \times 1\mu m^2$, (b) $431 \times 431nm^2$

L'image en hauteur du film nanocomposite PMMA/QDs 1/1 MEC/tol (Fig. 3.78) montre une structure nettement plus rugueuse en forme de grappe de raisin, et les images obtenues pour différents balayages et différentes régions montrent toutes la même morphologie. L'image de phase montre pour une amplitude setpoint appropriée la présence de petites particules avec une taille typique qui équivaut à une graduation de l'échelle : $0,01\mu m = 10nm$ (image de phase de Fig. 3.78). Cet argument confirme le fait que ces nanoparticules correspondent à des particules individuelles dispersées à l'intérieur du polymère. Ceci est en accord avec le spectre de PhotoLuminescence qui confirme la présence des QDs (Fig. 3.65b).

Les images topographiques des films PMMA-QDs 1/1 MiBC/tol (Fig. 3.79) montrent des objets de forme ovoïde de 100nm de taille environ (Fig. 3.79). D'après les images de phase, il y a deux phases distinctes dans le régime de faible amplitude setpoint (0.45V) (Fig. 3.79a). Dans ces conditions, la pointe révèle les QDs sous les structures en forme d'ovoïdes, de même que des petits aggrégats de NPs autour de ces dernières. Ceci est

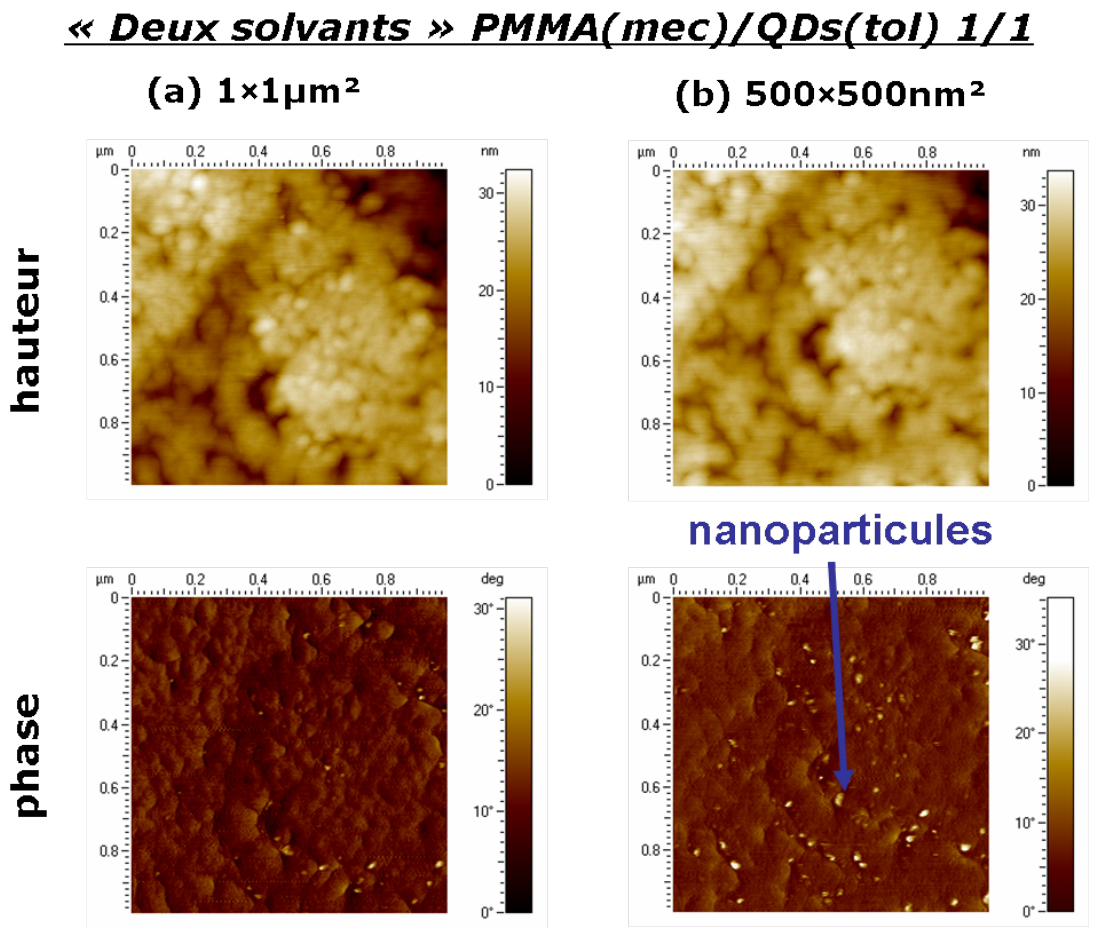


FIGURE 3.78 – Images AFM de hauteur et de phase de surface $1 \times 1\mu m^2$ des films nanocomposites ITO/PEDOT-PSS/PVK deposés à partir d'une solution PMMA/QDs MEC/tol 1/1 à différentes échelles (a) $1 \times 1\mu m^2$, (b) $500 \times 500nm^2$

confirmé par la mesure de la hauteur de ces petits aggrégats, d'environ 6nm.

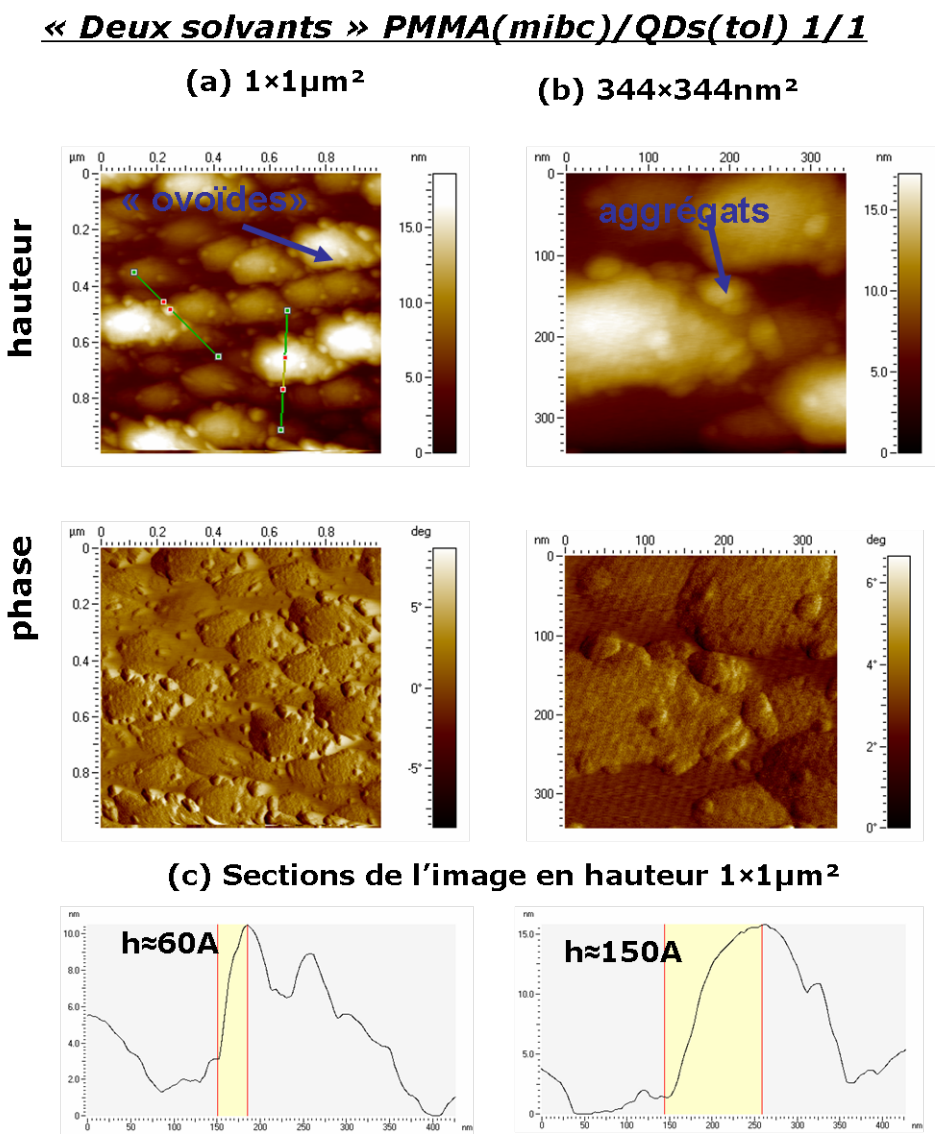


FIGURE 3.79 – Images AFM de hauteur et de phase de surface $1 \times 1\mu m^2$ des films nanocomposites ITO/PEDOT-PSS/PVK déposés à partir d'une solution PMMA/QDs MiBC/toluène 1/1 différentes échelles : (a) $1 \times 1\mu m^2$, (b) $344 \times 344nm^2$, mesure du profil d'une section de l'image $1 \times 1\mu m^2$

Microscopie de fluorescence Attendu que les NPs de quelques nanomètres de diamètre fluorescent dans le visible, leur localisation à l'intérieur du film polymère peut être particulièrement aisée en utilisant la microscopie de fluorescence. Les images ont été prises avec des gains et des temps d'exposition différents. Les images de microscopie de fluorescence sont prises avec le système caméra CCD et une lampe à vapeur de Mercure comme source d'excitation (Cf. Chapitre 2). Des films fins de composites PMMA-QDs sont préparés par spin-coating comme décrit ci-avant, sur une structure multicouche ITO/PEDOT-PSS/PVK. Compte-tenu de le définition de la caméra et de l'objectif, l'image montre une zone de $35 \times 26\ \mu m^2$. L'intensité de la lumière sur la photo est plus intense dans le cas PMMA(MEC)/QDs(tol) 1/1 (Fig. 3.80b). Qui plus est, le film nanocomposite PMMA(MiBC)/QDs(tol) 1/1 montre un aspect ondulé (Fig. 3.80c), alors que sur les images de microscopie optique, on observe des stries, qui

seraient causées par la viscosité de la solution composite comme en atteste l'article de Rehg [163] qui traite du spin-coating des suspensions colloïdales. La répartition des QDs apparait inhomogène La résolution est évidemment insuffisante pour observer les nanoparticules individuelles.

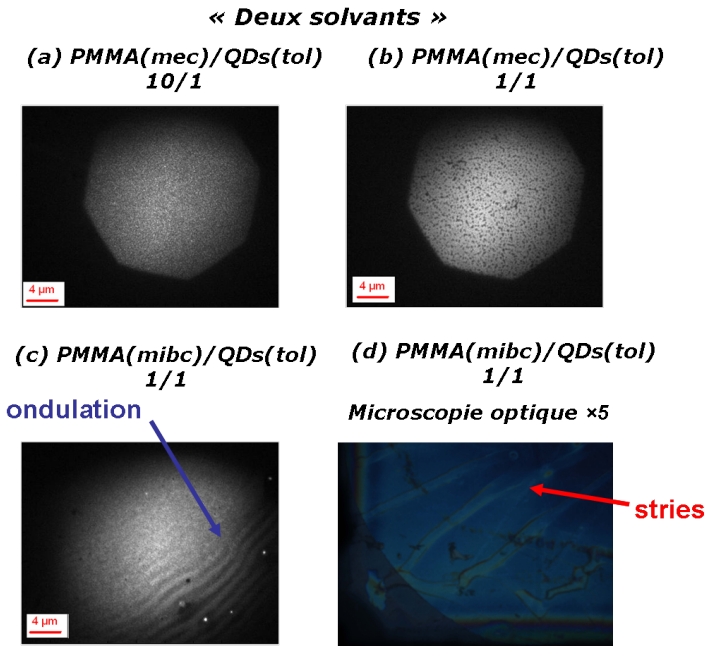


FIGURE 3.80 – Images de microscopie de fluorescence ($35 \times 26\mu m^2$) des films nanocomposites PMMA-QDs sur la structure ITO/PEDOT-PSS/PVK : (a) PMMA/QDs 10/1 MEC/tol, (b) PMMA/QDs 1/1 MEC/tol, (c) PMMA/QDs 1/1 MiBC/tol, et (d)image de microscopie optique PMMA/QDs 1/1 MiBC/tol

Description quantitative de la morphologie des couches nanocomposites PMMA-QDs Du reste, il est intéressant de comprendre la formation du film nanocomposite. Selon la théorie du spin-coating, pendant le processus de centrifugation, la majeure partie du volume déposé est expulsée et il reste une fraction sur une épaisseur d (Fig. 3.81) qui dépend de plusieurs paramètres, en particulier la viscosité de la solution.

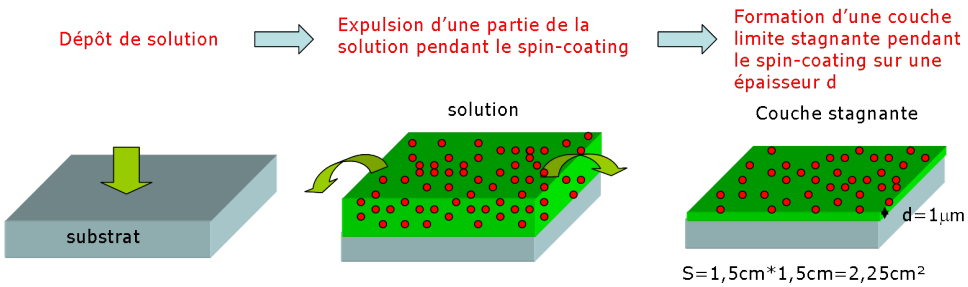


FIGURE 3.81 – Schéma de la formation du film pendant le processus de spin-coating

Un calcul donne une estimation de la densité de surface des QDs dans la couche finale avec l'hypothèse que $d = 10\mu m$ et que les concentrations dans la solution initiale et dans la couche limite stagnante sont les mêmes. Les informations concernant la

composition dans chaque solution composite figurent sur le tableau 3.23. Dans le cas dilué il y a 40 fois plus de PMMA que de QDs (en masse) et, comme ces derniers sont beaucoup plus denses, l'épaisseur de la couche est en grande partie celle qu'aurait le polymère pur.

solution composite	cas dilué (faiblement concentré) $100\mu L$ PMMA (MEC ou MiBC) $(5mg/cm^3)$ $+10\mu L$ QDs (tol) $(1,3mg/cm^3)$	cas non-dilué (fortement concentré) $50\mu L$ PMMA (MEC ou MiBC) $(5mg/cm^3)$ $+50\mu L$ QDs (tol) $(1,3mg/cm^3)$
masse de chaque élement	m(PMMA)=$0,5mg$ m(QDs)=$0,013mg$	m(PMMA)=$0,25mg$ m(QDs)=$0,065mg$
concentration de chaque élement	[PMMA]=$4,45mg/cm^3$ [QDs]=$0,12mg/cm^3$ =$3nmol/cm^3$	[PMMA]=$2,5mg/cm^3$ [QDs]=$0,65mg/cm^3$ =$16,3nmol/cm^3$

TABLE 3.23 – Compositions des solutions composites réalisées à partir de la suspension colloïdales de QDs dans le toluène ($1,3mg/cm^3$ - $32,7nmol/cm^3$) et du PMMA dans la cétone ($5mg/cm^3$)

Dans le cas dilué en QDs, la quantité de PMMA contenue dans la couche stagnante, d'épaisseur supposée 10 microns, est 4,45.10^{-3} g/$cm3 \times 10^{-3}$ cm, soit 4,45.10^{-6} g/cm^2. Compte tenu de la densité (1,18) du PMMA, l'épaisseur correspondante du film solide après dépôt serait 3,8.10^{-6} cm, soit 38 nm. Pour les QDs, il est plus simple de compter leur densité dans la couche stagnante, soit 3.10^{-9} mole/$cm^3 \times 10^{-3}$ cm $\times N_A$, ce qui donne 1,8.10^{12} QDs/cm^2. Compte du volume d'un QD (65 nm^3 pour un diamètre de 5nm), ils participent dans le film pour une épaisseur de 1,8.$10^{12} \times 65.10^{-21}$ cm, soit 1,2 nm seulement. Le même calcul pour le dépôt à partir de la solution non diluée en QDs indique une densité de 1013 QDs/cm^2 , ce qui conduit à une répartition des épaisseurs de 21nm et 6,5nm pour le PMMA et les QDs, respectivement. Si la solution est moins visqueuse, avec une couche limite épaisse d'un micron, ces valeurs seront naturellement 10 fois plus petites. L'épaisseur totale du film serait alors de l'ordre de grandeur de la taille des nanoparticules. Dans tous les cas, la quantité attendue sur une surface observée de 1 micron carré est très importante. Même pour la dilution en QD la plus grande et en supposant une épaisseur de couche stagnante de un micron, il y en aurait 1 800, ce qui représente cependant bien moins que l'équivalent d'une couche complète de nanocristaux , et ceux-ci seraient alors noyés dans une couche mince de PMMA, d'épaisseur voisine de leur taille. C'était le but primitif que nous nous étions fixé. Nous essayerons de déterminer, dans la suite de ce chapitre, si le nanocomposite est déposé en couche homogène et continue ou non, de quelle épaisseur, et si les QDs y sont aléatoirement répartis.

Influence du PMMA sur la couche finale Le rapport des quantités respectives de polymère et de nanocristaux incite à se pencher sur les propriétés rhéologiques de ces deux matériaux, et d'abord du PMMA. On définit le rayon de giration R_g [164] d'une chaine de polymère par son carré R_g^2, qui est la moyenne des carrés des distances entre les différentes unités de la chaine et son centre de masse. $R_g^2 = \frac{1}{N+1}\sum_0^N \left\langle \left(\vec{\tau_i} - \vec{R_G}\right)^2 \right\rangle$ où la position du centre de masse est donnée par

$R_G = \frac{1}{N+1}\sum_0^N \tau_i$

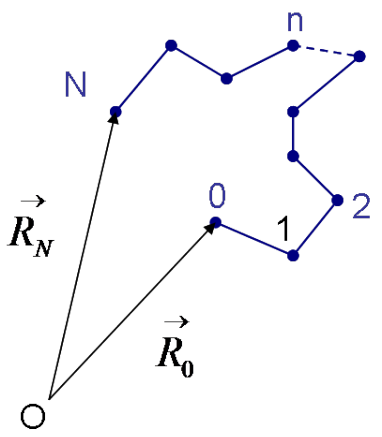


FIGURE 3.82 – Représentation d'un polymère gaussien

Une chaîne est contenue dans une sphère de rayon R_g. La géométrie d'une chaîne est déterminée par le rapport entre l'énergie d'interaction entre monomères et celle entre monomères et solvant. Quand elles sont égales, on dit que la chaîne est idéale et on a alors : $R_g^2 = \frac{1}{6}b^2N$ où N est le nombre de monomères (ou de brins rigides) dans la chaîne, et b est la longueur d'un monomère (ou d'un brin rigide). En bon solvant, la chaine « préfère » être entourée de molécules de solvants et l'équation ci-dessus devient $R_g \approx bN^{0,59}$. C'est le cas du PMMA en bon solvant. R_g sert à définir 3 régimes pour une solution de polymère :

- régime dilué où la distance moyenne entre centres de masses des chaines est supérieure à R_g. Alors la concentration est $c < c^* \propto R_g^{-3}$.
- régime semi-dilué où c est compris entre c^* et c^{**} qui est moins bien définie ; typiquement, à c^{**}, la fraction volumique du polymère est de l'ordre de 0,2 à 0,3. Dans ce régime, les chaînes commencent à s'enchevêtrer.
- régime concentré au dessus de c^{**}.

Dans une expérience de spin-coating, la solution passe continûment du régime dilué au régime concentré. Cela implique une variation rapide et considérable de la viscosité. Cette description vaut pour le PMMA ou le PVK, mais non pour le PEDOT-PSS qui est un mélange de 2 polyélectrolytes, où les interactions électrostatiques jouent un grand rôle. Dans le cas du mélange PMMA/QDs dans un même solvant, on a une solution à la fois de colloïde et de polymères, et la modélisation du processus de dépôt devrait en tenir compte.

Le PMMA utilisé étant flexible, le rayon R_g est petit et, comme la solution de PMMA est très diluée (Fig. 3.83a), la solution du mélange PMMA-QDs est très dispersée (Fig. 3.84). La longueur de contour des chaînes de PMMA est L=$N \times l_0$, où N est le nombre de maillons, et $l_0 = 2,5$Å est la taille d'un monomère. Or M=$N \times m_0$ avec M=10^5g/mol et m_0=100g/mol soit N=1000 donc l_0=1000 × 2,5=2500A et $R_g \approx \sqrt{1000} = 30A$. En solution, une macromolécule de PMMA occupe à peu près le même volume qu'un QD.

A supposer que les QDs soient bien dispersés dans la solution, comment se fait-il alors que l'on observe des inhomogénéités dans les couches finales ? Nous allons tenter dans le paragraphe qui suit d'apporter quelques éléments d'explication et faire le lien avec l'émission obtenue en électroluminescence.

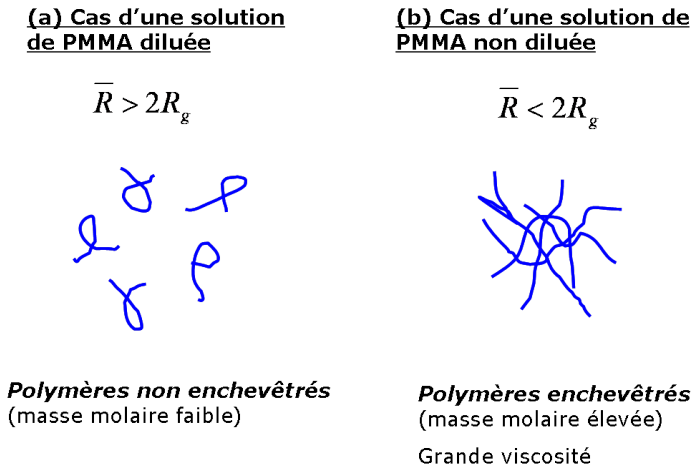


FIGURE 3.83 – Schématisation des différents régimes de dilution des polymères dans un solvant

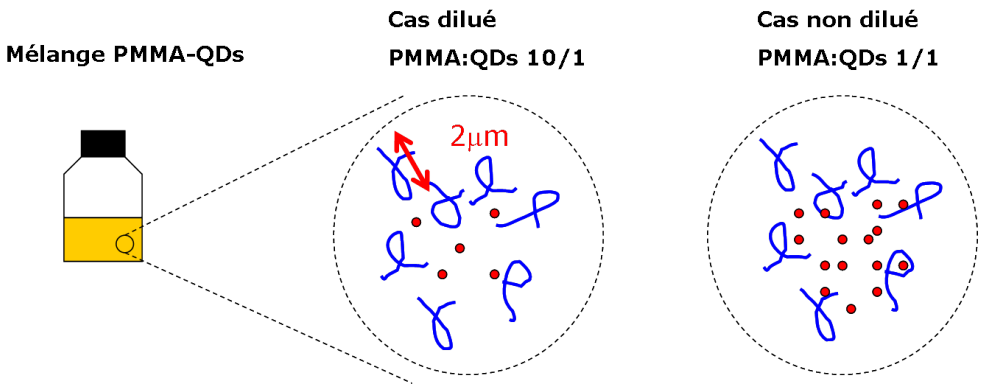


FIGURE 3.84 – Schéma des QDs dispersés dans les chaînes de PMMA

Scénario possible pour expliquer la formation du film nanocomposite. Dans le cas de la solution PMMA(MEC)/QDs(tol) 10/1, pendant le dépôt de la solution, le solvant, qui est majoritairement le MEC (VP=12,6kPa, $BP = 79.6°C$), avec une petite fraction de toluène (VP=3,79kPa, $BP = 110°C$), s'évapore très rapidement et les NPs s'aggrègent durant la formation du film comme on peut le voir sur les images AFM en phase (Fig. 3.85). Le restant de toluène entraine un gonflement de la couche de PVK, donnant lieu dans la diode à l'émission de l'exciplexe PVK/BCP par contact entre la couche de PVK et la couche de BCP qui sera évaporée ultérieurement. Cette émission est malgré tout faible et, comme le courant (Fig. 3.71) fait penser à celui des diodes avec uniquement du PMMA (Fig. 3.68), il est possible que la couche soit assez continue et ne laisse que peu de contacts entre PVK et BCP.

Dans le cas PMMA(MEC)/QDs(tol) 1/1, MEC et le toluène sont dans les mêmes proportions, et il y a plus de QDs, mais après évaporation du solvant MEC, il reste du toluène dans lequel les NPs sont bien dispersées (Fig. 3.86), résultant en un film avec une dispersion aléatoire des QDs, dont la présence est confirmée par l'électroluminescence. Il y a environ une centaine de petits objets par μm^2 de dimension 0,02μm=20nm, qui représentent chacun quelques dizaines de NPs (Fig. 3.86), donc en tout une image contient environ quelques milliers de NPs. On a trouvé d'après le calcul précédent que la densité surfacique de QDs pouvait varier de 10^{12} à 10^{13} QDs/cm^2, suivant la couche

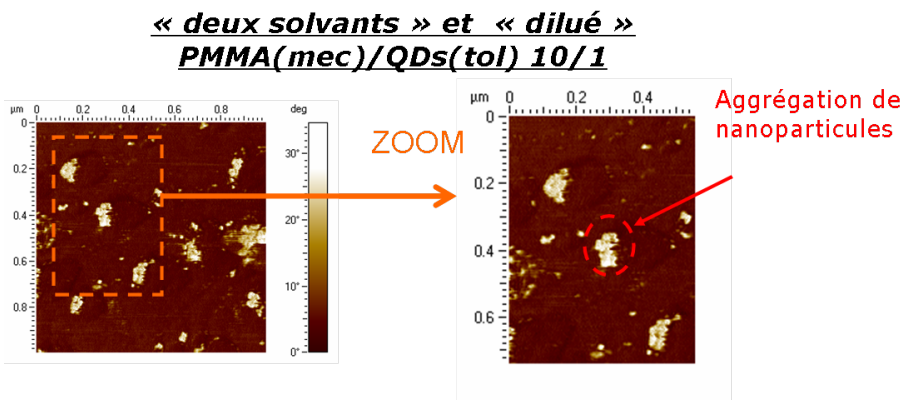


FIGURE 3.85 – Images AFM de phase de surface $1 \times 1\mu m^2$ montrant l'aggrégation des NPs dans le cas PMMA(MiBC)/QDs(tol) 10/1

stagnante, et donc qu'on pourrait observer de 10000 à 100000 QDs sur $1\mu m^2$. On est à la limite inférieure du comptage escompté et ceci montre qu'il est difficile de décompter les NPs sur une image AFM où l'on observe des agrégats ; en outre on ne peut pas savoir si les amas sont plats ou non.

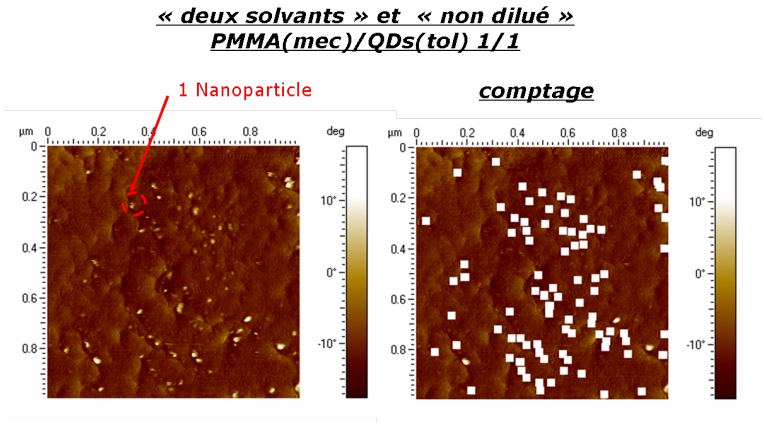


FIGURE 3.86 – (a) Image AFM de phase de surface $1 \times 1\mu m^2$ montrant (a) la dispersion de simple NPs dans la matrice PMMA,(b) le comptage du nombre de NPs sur l'image (a) : $88 NPs/\mu m^2$

Le courant (Fig. 3.68) montre un coude assez net, comme dans le cas de la diode témoin sans PMMA. Il y aurait donc, sans doute à cause de la présence pertubatrice du toluène, des contacts entre PVK et BCP, avec la création d'états excités à l'interface, suivie de transfert d'excitation aux QDs. Ceci nécessite que les QDs se trouvent rassemblés justement au voisinage de ces zones de contacts.
Dans le cas PMMA(MiBC)/QDs(tol) 1/1, les NPs s'aggrègent dans la solution composite. Nous n'avons pas d'éléments d'explication, par contre il est connu que MiBC et le surfactant TOPO sont utilisés en solution dans les procédés complexes d'extraction d'ions métalliques [165]. A l'issue du dépôt le PMMA forme une couche rugueuse avec des ovoïdes autour duquel apparaissent des agrégats de QDs (Fig. 3.87). Malgré tout, les spectres d'électroluminescence montrent une émission plus importante des QDs. En gros le comportement qualitatif du courant et de la photoluminescence sont voisins de ceux des cas précédents avec les mêmes conclusions sur l'interface PVK-BCP, mais un

contact plus grand entre PVK et BCP.

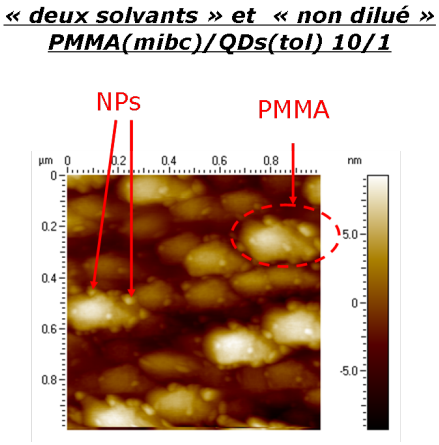


FIGURE 3.87 – Image AFM de hauteur de surface $1 \times 1\mu m^2$ montrant l'aggrégation des NPs en grandes structures entourées d'aggrégats plus petits

3.4.3 Discussion d'ensemble et conclusion

3.4.3.1 Analyse RBS

Les analyses RBS de couches nanocomposites déposées sur substrat de carbone vitreux vont permettre d'avoir des informations sur la nature de chacun des éléments présent dans le film, leur concentration et éventuellement leur distribution en profondeur. Une série d'échantillons est fabriquée : 2 avec des rapports de volume 10/1 MEC/tol et 1/1 MEC/tol et 2 différentes épaisseurs : une couche fine ($\approx 70nm$) et une couche plus épaisse($\approx 120nm$). Ceci est résumé dans le tableau 3.24 et les photos des 4 solutions figurent sur la figure 3.88.

solution composite	**vitesse de dépôt**	**film nanocomposite**
I : $100\mu L$ PMMA (MEC) $1wt.\%$ + $10\mu L$ QDs (tol)	$2000rpm$	PMMA/QDs 10/1 ($\approx 70nm$)
II : $100\mu L$ PMMA (MEC) $2,5wt.\%$ + $10\mu L$ QDs (tol)	$2000rpm$	PMMA/QDs 10/1 ($\approx 120nm$)
III : $50\mu L$ PMMA (MEC) $1wt.\%$ + $50\mu L$ QDs (tol)	$3000rpm$	PMMA/QDs 1/1 ($\approx 70nm$)
IV : $50\mu L$ PMMA (MEC) $2.5wt.\%$ + $50\mu L$ QDs (tol)	$3000rpm$	PMMA/QDs 1/1 ($\approx 120nm$)

TABLE 3.24 – Résumé de la fabrication des différents échantillon pour les mesures RBS

La Figure 3.89a montre le spectre RBS de l'échantillon servant à la calibration, à savoir le bismuth implanté dans le silicium. Sur les figures 3.89b sont reportés les spectres pour chaque échantillon (Détection 165°, $^{+}He^{+}$, 1,9MeV, diamètre du faisceau 2mm, 50μC). Chaque élément lourd est clairement identifié (Cd, Se, Zn, S) (Fig. 3.89b). Mais la largeur de chaque pic n'est pas suffisante pour observer un profil de concentration dans les films d'épaisseur 70 et 120nm. Cependant, on remarque que l'amplitude du pic augmente dans le cas plus concentré PMMA-QDs 1/1 (Fig. 3.89c).

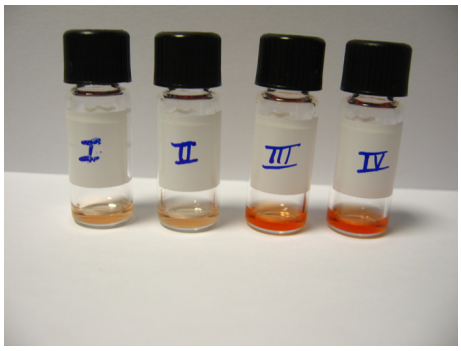


FIGURE 3.88 – Photo des 4 solutions composites PMMA-QDs (I, II, III, IV) (Cf. Tab. 3.24 ayant servi à la réalisation des films sur carbone vitreux pour les mesures RBS

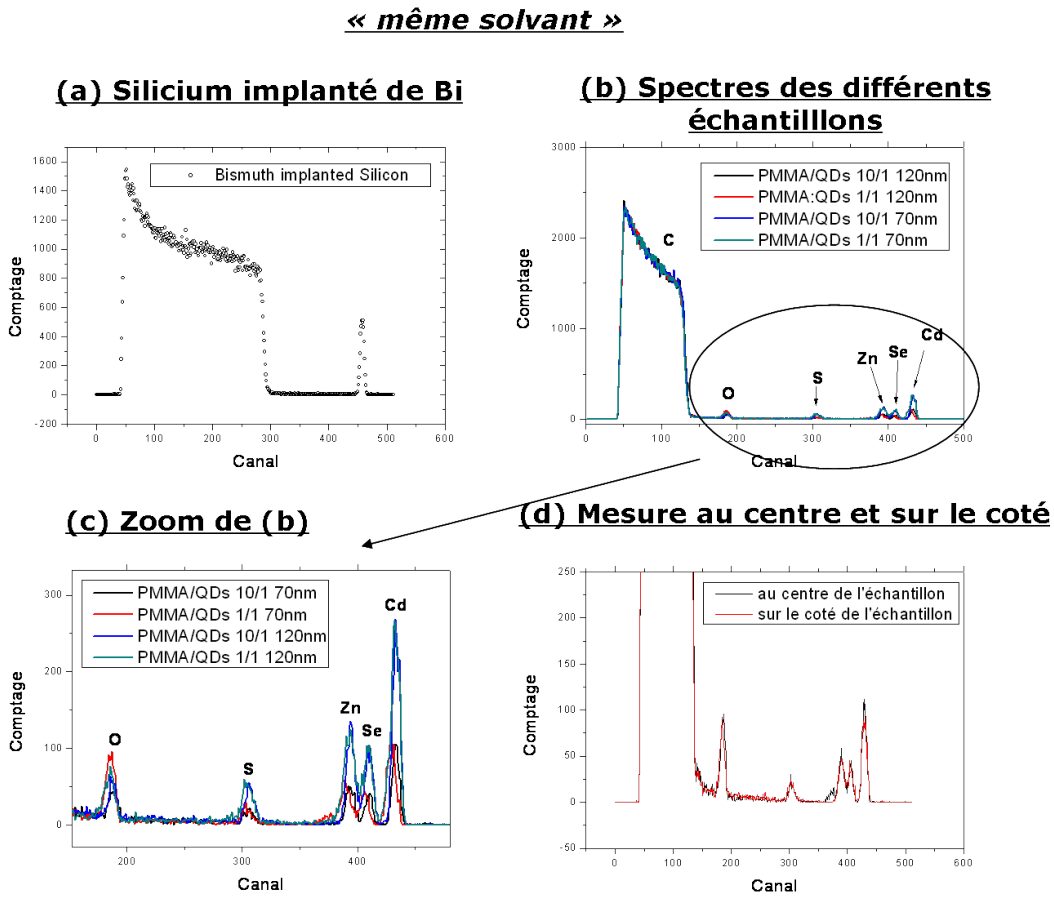


FIGURE 3.89 – Spectre RBS (a) Bismuth implanté dans le Silicium, (b) film nanocomposite PMMA-QDs Nanocomposite sur carbone vitreux, (c) zoom de (b), (d) PMMA-QDs 1/1 au centre

Le programme d'ajustement des spectres RBS [67] permet de calculer la concentration de chaque élément. Les résultats pour un échantillon (PMMA/QDs 1/1 ($\approx 120nm$)) sont donnés dans le tableau 4.28 :

La composition de chaque élement est donné par $C_X = \frac{A_X}{\sigma_X} \propto \frac{H_X \Delta E_X}{Z_X^2}$, avec

67. SIMNRA version 6.03

Element	concentration $10^{15} atomes/cm^2$	incertitudes statistiques
Cadmium (Cd)	$0,60294$	$3,5\%$
Sélénium (Se)	$0,483898$	$5,1\%$
Zinc (Zn)	$0,841024$	$2,9\%$
Soufre (S)	$1,063648$	$6,3\%$

TABLE 3.25 – Résultats des mesures RBS

A_X=l'aire du pic, σ_X la section efficace de diffusion de Rutherford, H_X la hauteur du pic, ΔE_X la largeur du pic, Z_X le nombre atomique de l'élement. Cependant ce n'est pas tout à fait vrai, car la position des pics et les sections efficaces de Rutherford dépendent de l'énergie de l'ion incident. Or les ions sont ralentis pendant leur trajet dans le PMMA. Le programme de dépouillement en tient compte dans l'ajustement. En plus, on suppose que les QDs sont isolés et répartis en profondeur. Nous avons comparé des spectres sur un même échantillon, avec des doses d'excitation $5\mu c$ et $30\mu C$ et avons constaté une sévère dégradation du PMMA. En revanche, les QDs ne devraient pas être affectés (leurs pics ne changent pas), mais en ce qui concerne le TOPO, la situation est moins claire. On peut donc en tirer la composition des QDs avec les densités surfaciques calculées par le logiciel. On voit que les concentrations entre les éléments Cd et Se d'une part, Zn et S d'autre part sont approximativement égales à Cd+Zn=934 et Se+S=1001, l'écart est de 7%. On remarque que Cd/Se>1 et Zn/S<1, donc on n'a pas de cœur pur mais, comme $\frac{Cd+Zn}{S+Se} \approx 1$, on peut admettre une composition $CdSe_{0,8}S_{0,2}$ pour ce produit [68]. La surface de l'échantillon est homogène car les mesures réalisées sur le coté ou au centre sont les mêmes (Fig. 3.89d). Cette mesure nous montre seulement que les Quantum Dots ne correspondent pas exactement aux spécifications du fournisseur. Ceci peut expliquer le désaccord entre le coefficient d'extinction molaire calculé et mesuré (Cf. 3.3.5 coefficient d'extinction molaire des Quantum dots), puisque la relation de Yu et al. est valable pour CdSe pur et non pour un alliage. Comme cette relation est un pur fit polynomial sans contenu physique, il n'est pas possible de la modifier pour l'adapter à la composition réelle. On peut aussi souligner que l'épaisseur 120nm n'est pas compatible avec la largeur des pics dans le spectre, mais comme la formule chimique et l'épaisseur de PMMA doivent varier rapidement pendant la mesure, on ne peut rien en conclure. Effectivement il aurait peut-être fallu diminuer le courant. Nous reviendrons plus complètement sur ce problème aux chapitre 4.2.2.1.

3.4.3.2 Proposition de Modèles

Modèles Les différents cas rencontrés avec les différentes couches nanocomposites sont présentés dans la figure 3.90 à l'aide de modèles :

- Dans le cas PMMA(MEC)/QDs(tol) 10/1, il y a peu ou pas de QDs visibles. Le courant est faible et l'émission vient essentiellement des recombinaisons à l'hétérointerface (exciplexe PVK/BCP, BCP, électroplexe), ce qui suppose que la couche de PMMA est discontinue, avec malgré tout une assez bonne couverture de la surface. Peu de QDs sont à proximité des zones de recombinaison.

- Dans le cas PMMA(MEC)/QDs(tol) 1/1, il y a assez de QDs qui sont répartis

68. Lot # PJC 120705

en amas bien dispersés, ainsi l'émission vient des QDs et des pièges de surface (Fig. 3.90b).

– Finalement dans le cas PMMA/QDs 1/1 MiBC/tol, les QDs forment des aggrégats qui sont bien dispersés avec encore plus de contacts PVK/BCP et l'émission provient des QDs (Fig. 3.90c), mais on suppose que la couche de PMMA est continue.

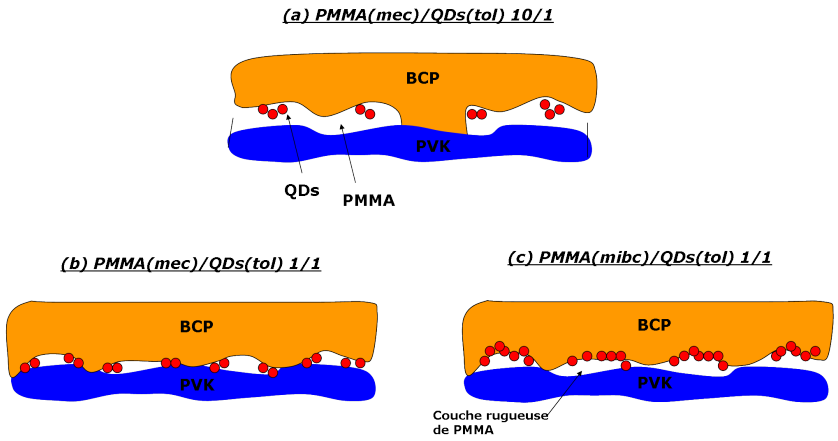


FIGURE 3.90 – Modèle des couches nanocomposites formées dans les différents cas (a) PMMA/QDs 10/1 MEC/tol, (b PMMA/QDs 1/1 MEC/tol, (c) PMMA/QDs 1/1 MiBC/tol

Microscopie de fluorescence Les images de microscopie de fluorescence dans la couche composite PMMA/QDs sur la structure ITO/PEDOT-PSS/PVK (Fig. 3.91) corroborent la dernière assertion, car l'intensité de l'émission est plus forte dans le cas PMMA/QDs 10/1. Pour montrer uniquement l'émission des QDs, et l'émssion parasite du PVK, les images de fluorescence sont prises dans la situation d'une unicouche PMMA/QDs sur un substrat de quartz (Fig. 3.91), qui nous permet d'évaluer le nombre de QDs par unité de surface. Mais ceci ne correspond pas à la situation réelle dans une diode, car PVK joue un rôle actif dans la formation de la couche contenant les QDs. On trouve approximativement $5QDs/\mu m^2$ (Fig. 3.91e), en supposant que les QDs restent isolés, sinon il s'agit seulement du nombre d'aggrégats. La faible résolution spatiale ne permet pas de trancher.

AFM Les mesures AFM sur le film nanocomposite PMMA/QDs 10/0,5 déposé sur la structure multicouche ITO/PEDOT-PSS/PVK montrent une surface inhomogène. En effet l'image topographique (Fig. 3.92, 3.93) montre une structure poreuse, avec des trous à l'intérieur desquels le matériau est différent (Fig. 3.92b). Les trous ont une profondeur de l'ordre de grandeur des QDs. Il semble que les QDs couvrent toute la surface laissant quelque trous ici et là.

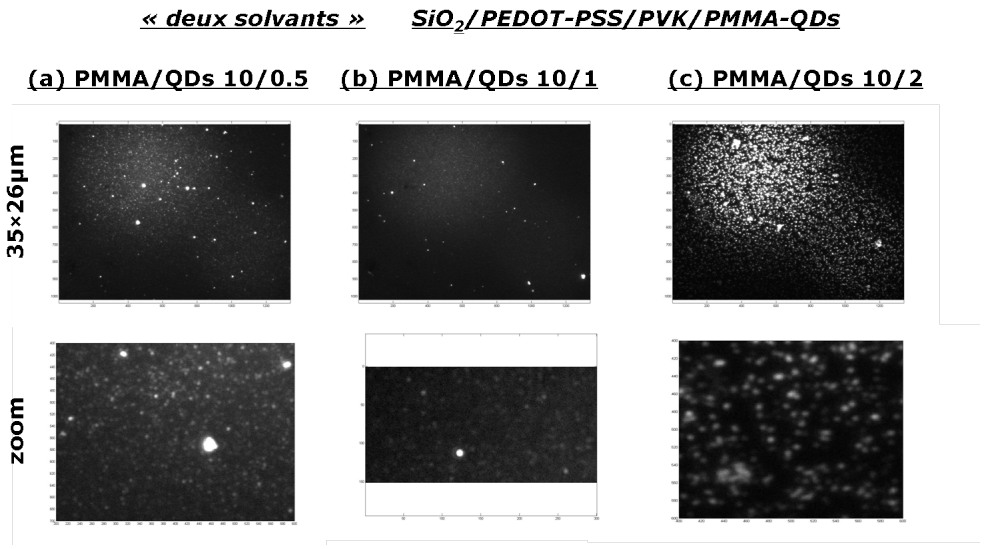


FIGURE 3.91 – Images de microscopie de fluorescence ($35 \times 26\mu m^2$) des films nanocomposites PMMA/QDs sur la structure SiO_2/PEDOT-PSS/PVK (a) PMMA/QDs 10/0,5, temps d'exposition=3s, Gain=3, (b) Zoom ; (c) PMMA/QDs 10/1, temps d'exposition=3s, Gain=3, (d) Zoom ; (e)PMMA/QDs 10/2, temps d'exposition=50s, Gain=200, (f) Zoom (excitation d'UV, filtre d'entrée=438nm, filtre dichroïque=510nm, filtre passe-haut=532nm)

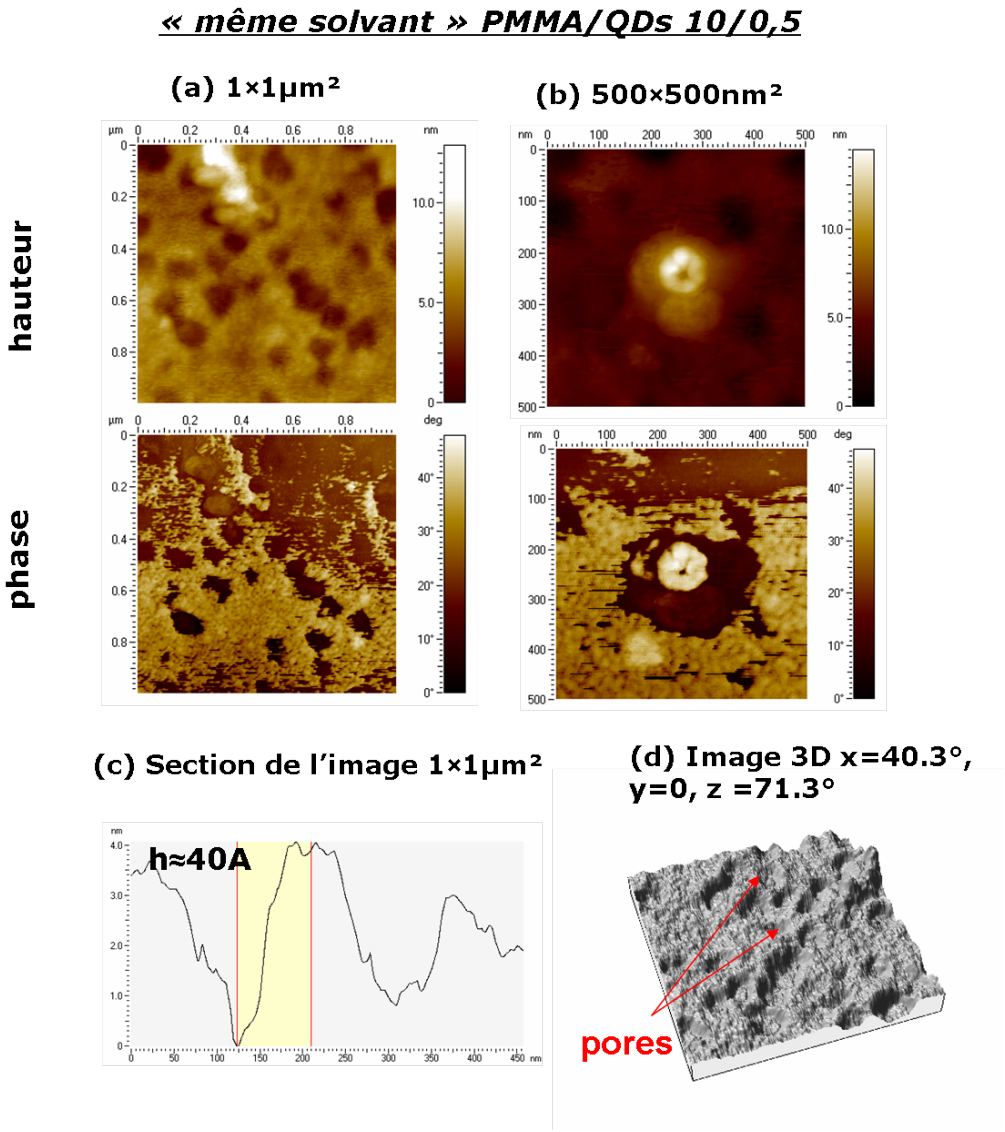


FIGURE 3.92 – Images AFM de hauteur et de phase des films nanocomposite PMMA/QDs 10/0.5 sur la structure multicouche ITO/PEDOT-PSS/PVK à différentes échelles (a) $1 \times 1\mu m^2$, (b) $500 \times 500nm$, (c) section de l'image $1 \times 1\mu m^2$, (d) image 3D $1 \times 1\mu m^2$

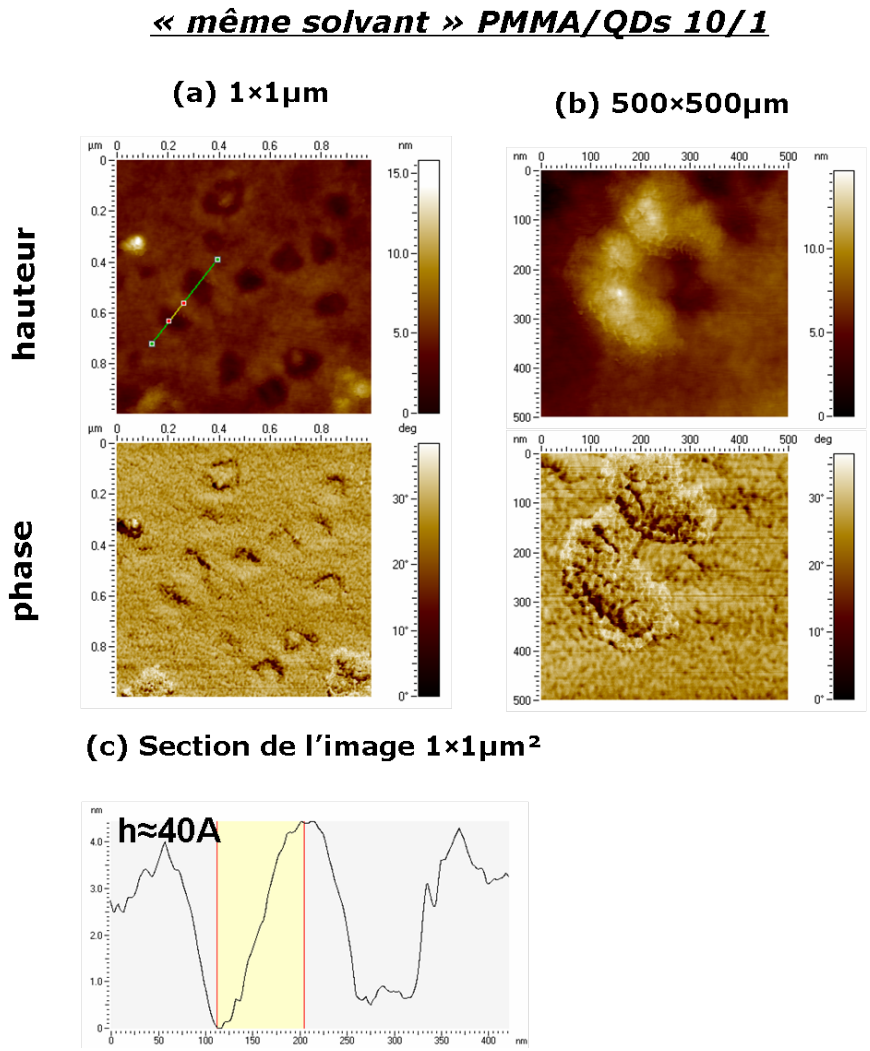


FIGURE 3.93 – Images AFM de hauteur et de phase des films nanocomposite PMMA/QDs 10/1 sur la structure multicouche ITO/PEDOT-PSS/PVK à différentes échelle (a) $1 \times 1\mu m^2$, (b) $500 \times 500nm$, (c) section de l'image $1 \times 1\mu m^2$

Spectrofluorimétrie Les spectres d'excitation de fluorescence de la figure 3.94a réalisés sur le film nanocomposite PMMA/QDs 10/2 sur quartz montrent, pour la longueur d'onde de détection 574nm, une bande vers 475nm, alors que pour une détection à 750nm, la bande se situe vers 560nm, avec une toute petite excitation vers 370nm. La correspondance est très bonne avec le spectre d'absorption des QDs (Fig. 3.59a). Quand à la petite raie étroite vers 370nm, il s'agit du deuxième harmonique de l'excitation insuffisamment filtrée, détectée à 750nm. Cependant l'examen plus précis de l'émission des couches excitées (unicouche ou sur PVK) à 400nm (Fig. 3.97) met en évidence des caractéristiques plus difficiles à interpréter. Les unicouches de diverses compositions montrent une évolution des bandes de QDs à peu près cohérente, avec l'émission à 750nm à peu près de même intensité que l'émission à 560nm, les deux augmentant avec la concentration des QDs ; plus surprenante est la présence d'une émission vers 470nm, d'origine inconnue. Dans le cas du multicouche, où les QDs sont déposés sur le PVK, l'émission bleue de ce dernier film est bien visible avec à peu près la même intensité. Cependant, quand les QDs sont les plus concentrés (10/1 et 10/2), leur émission (ainsi que la bande à 750nm) est presque totalement absente. Pourtant l'absorption caractéristique des QDs est bien visible, surtout pour le cas 10/2 (fig. 3.98). Il est probable qu'un mécanisme de désexcitation très efficace des QDs soit mis en œuvre à forte concentration ou plus simplement que le processus de dépôt conduise à une expulsion des QDs. Les spectres d'émission de fluorescence (Fig. 3.95) effectués sur les échantillons unicouche quartz/PMMA-QDs et multicouche quartz/PEDOT-PSS/PVK/PMMA-QDs, montrent l'émission importante des QDs, dans le cas de la couche PMMA/QDs 10/2 sur multicouche, avec une autre bande à 750nm. Ce dernier pic est excité par l'absorption des QDs. Il s'agit :

- ou bien d'une autre émission des QDs comme par exemple de défauts ;
- ou d'une excitation autre générée par transfert d'énergie, liée par exemple à une impureté dans la solution de QDs ou présente dans le PMMA.

Quant aux spectres d'émission de fluorescence, faites sur l'unicouche Quartz/PMMA-QDs 10/2, obtenus pour plusieurs longueurs d'ondes d'excitation allant de 270 à 555nm (Fig. 3.95), ils font état d'un changement d'amplitude des 2 bandes à 575 et 750nm, avec la longueur d'onde. Il apparait également que ces 2 pics sont proportionnels car en normalisant les spectres à 500nm, les bandes se superposent (Fig. 3.94b).

Modèle pour les diodes « même solvant » Le modèle pour les diodes déposées à partir du solvant commun MEC pour le PMMA et les QDs est le suivant (fig.3.96) : une couche continue assez épaisse de PMMA recouverte d'un film ségrégé assez compact de QDs. Le courant (Fig. 3.71) est alors voisin de ce qu'on avait observé pour des couches de PMMA pures (3.4.1). L'électroluminescence très faible (fig. 3.74) proviendrait de la recombinaison dans les trous de la couche de QDs à l'interface PMMA/QDs. Les triplets du BCP créés peuvent alors transférer leur excitation aux QDs.

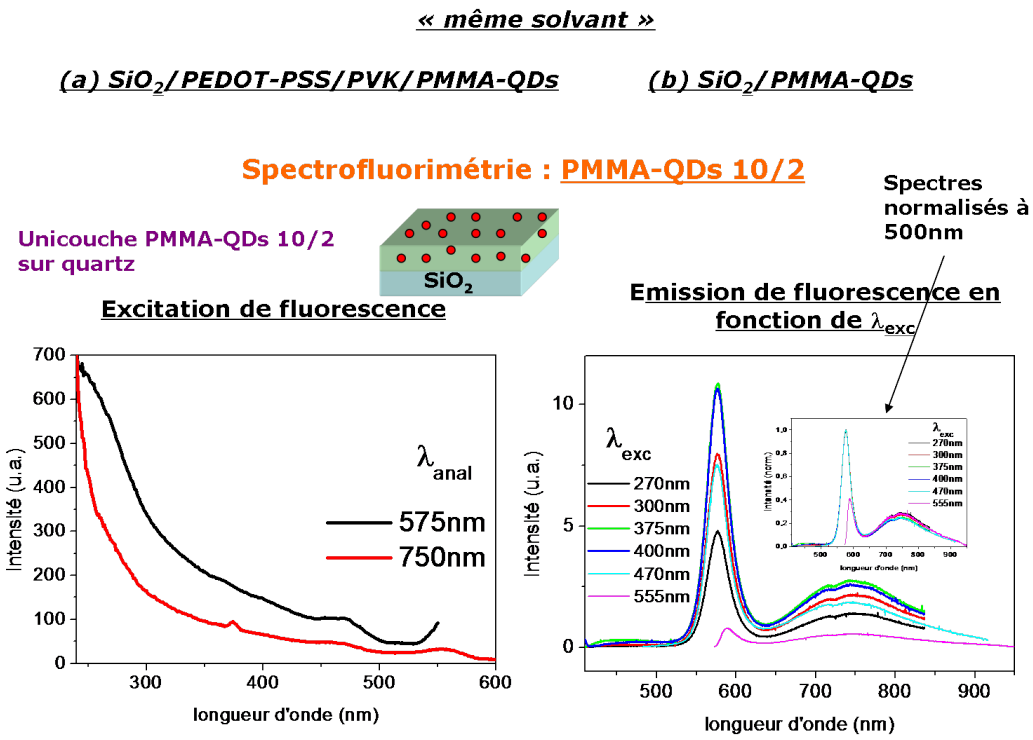


FIGURE 3.94 – (a) Spectres d'excitation de photoluminescence (PLE) du film PMMA/QDs 10/2 sur substrat de quartz à 2 longueurs d'ondes de détection (575 et 750nm), (b) spectres de fluorescence du film unicouche PMMA/QDs 10/2 sur substrat de quartz à différentes longueurs d'onde d'excitation, (insert) spectres normalisés à 500nm

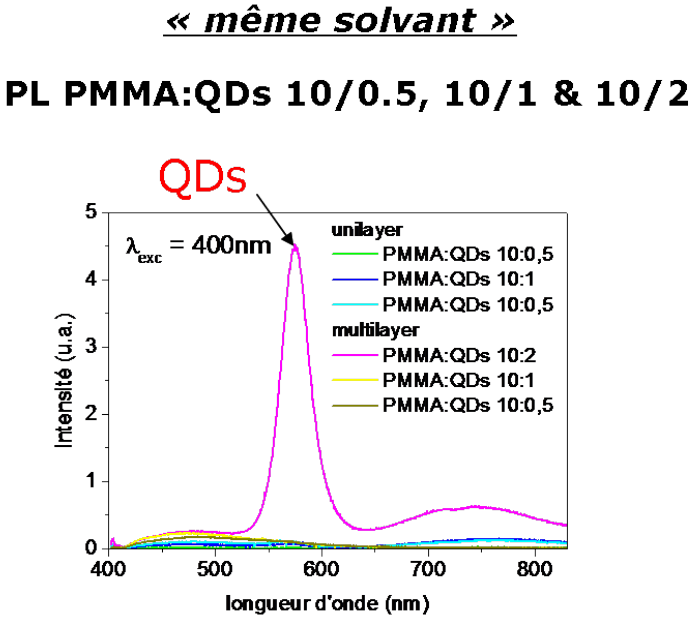


FIGURE 3.95 – Spectres de fluorescence du film PMMA :QDs sur substrat de quartz et sur structure multicouche quartz/PEDOT-PSS/PVK à la longueur d'onde d'excitation 400nm

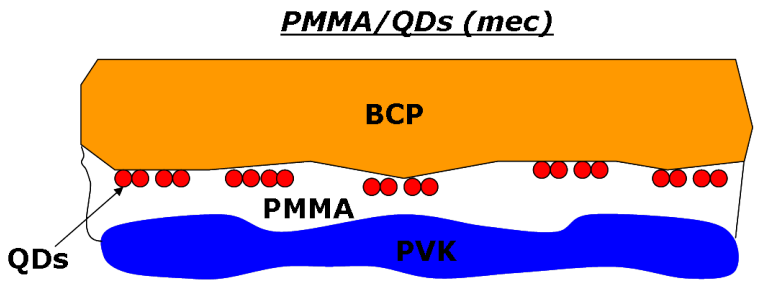


FIGURE 3.96 – Modèle des couches nanocomposites formées dans les différents « même solvant » pour le PMMA et les QDs

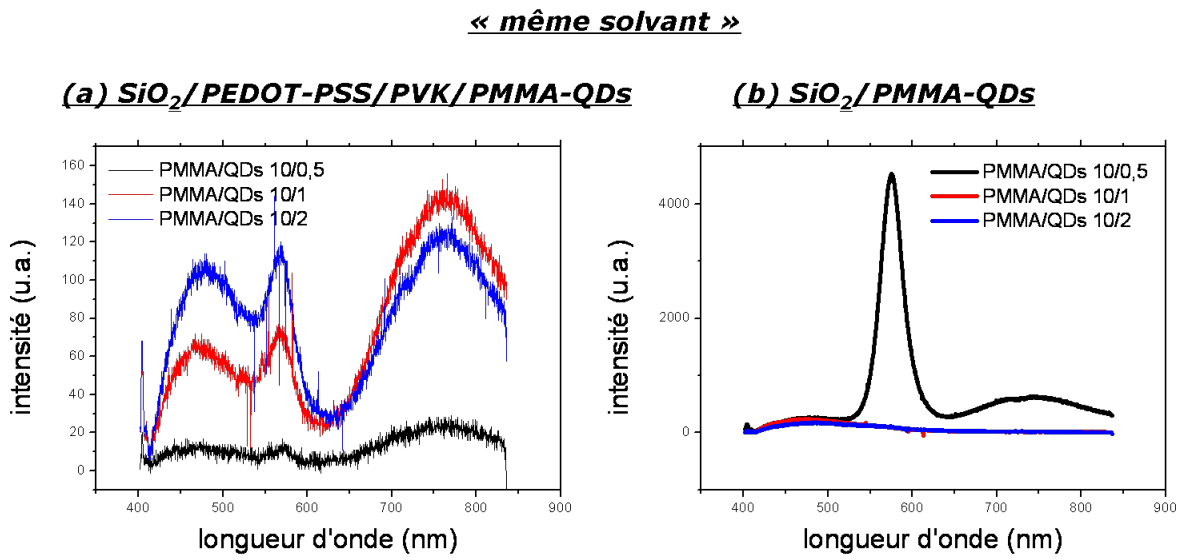


FIGURE 3.97 – Zoom du spectre de fluorescence (fig. 3.94.b) du film PMMA/QDs sur substrat de quartz et sur structure multicouche quartz/PEDOT-PSS/PVK à la longueur d'onde d'excitation 400nm

Absorption UV-Visible Les spectres d'absorption UV-Visible des films nanocomposites PMMA-QDs sur structure multicouche ITO/PEDOT-PSS/PVK (Fig. 3.98) révèlent uniquement la structure vibronique du PVK, les couches doivent être très minces. Dans l'unicouche composite, une bande d'absorption des QDs à 570nm apparait mais uniquement dans le cas 10/2. Cette couche semble plus épaisse ; les conditions de dépôt, de viscosité en particulier, doivent dépendre fortement de la concentration en QDs.

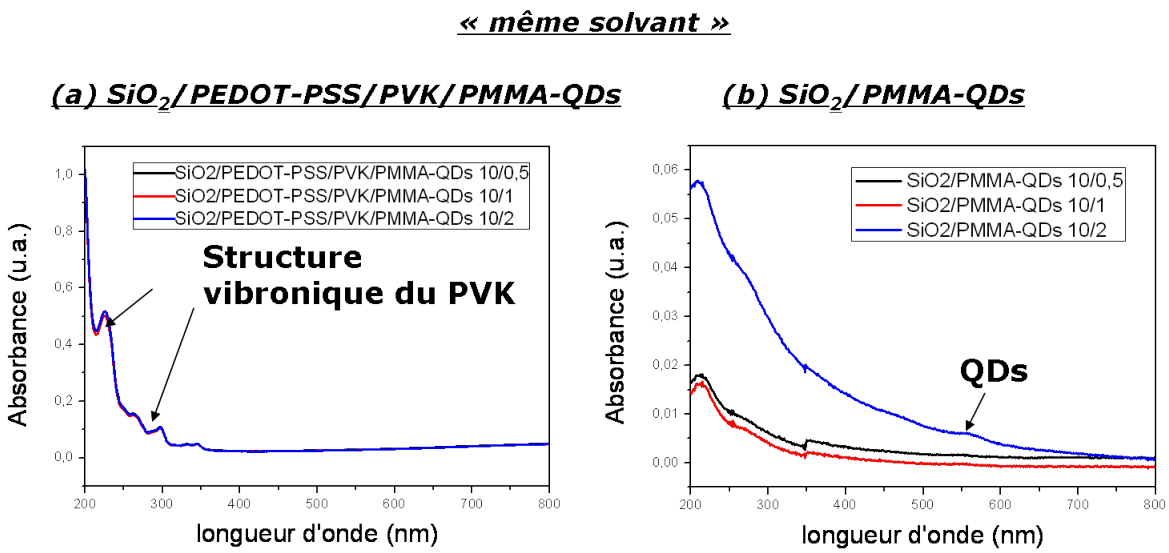


FIGURE 3.98 – Spectre d'absorption UV-Vis des films nanocomposites (a) PMMA/QDs sur la structure multicouche quartz/PEDOT-PSS/PVK multilayer, (b) PMMA-QDs unicouche sur substrat de quartz

3.5 Conclusion

Il ressort de ce travail de réalisation d'OLEDs avec couche hybride nanocomposite PMMA-QDs, dont la demi structure est constituée de couches de polymères superposées, que le choix des solvants est un tant soit peu restreint. Pour la couche de PMMA, le solvant MEC présente des propriétés intermédiaires entre le chloroforme et le toluène, donnant une couche continue, comme le montrent les faibles rugosités observées. Dans la structure PVK/PMMA/BCP, la couche de PMMA joue le rôle de bloqueur d'électrons, et permet de confiner les excitons à l'interface PMMA/BCP, mais sans émission aucune, car l'énergie libérée par les recombinaisons est insuffisante pour créer une excitation singulet du BCP. Une émission éventuelle ne pourrait donc qu'être une phosphorescence qui est peu intense dans BCP. Le courant, quant à lui, est limité par l'injection aux faibles tensions qui correspondent malgré tout à des champs très élevés et est ensuite limité par le volume à des tensions encore plus élevées.
Nous nous sommes ensuite attelés à incorporer les QDs dans le PMMA, pour élaborer des couches nanocomposites PMMA-QDs. Nous avons distingué 2 méthodes. Dans la méthode à « 2 solvants », on doit prendre en compte l'effet synergétique du type de solvant du PMMA (MEC ou MiBC) et l'effet du couple (QDs+toluène). Dans le cas « faiblement concentré », l'émission d'électroluminescence des QDs est insignifiante, et provient essentiellement du BCP, et de deux autres espèces (exciplexe, électroplexe), alors que dans le cas « fortement concentré » apparaît l'émission des QDs à 575nm, en plus de la deuxième bande du BCP qui est plus intense quand on emploie le solvant MiBC.
Les étude de morphologie montrent que dans le cas faiblement concentré la formation supposée d'agrégats de QDs peut s'expliquer par le fait que dans la co-solution la volatilité importante de MEC induit de facto pendant la phase de dépôt une agglutination des QDs qui se répercute dans le film final, alors que dans le cas « fortement concentré », quand bien même il y a évaporation rapide de MEC, les QDs restent tout de même bien dispersés en raison d'une plus grande quantité de toluène, et le film est au final plus homogène avec une dispersion aléatoire des amas de QDs proches de l'interface comme l'ont montré les images AFM ; on observe alors l'émission prépondérante des QDs, avec une deuxième bande vers 690nm (BCP ou pièges). Nous avons tenté avec un succès relatif, puisqu'on observe en fait une distribution d'amas, de comparer la densité surfacique de QDs calculée à partie des images AFM. Dans le cas « fortement concentré » avec le solvant MiBC, on voit apparaître des objets ovoïdes dont on n'a pas trouvé d'explication, sinon que les images de microscopie de fluorescence montrent des stries qui doivent correspondre à des instabilités d'épaisseur mais à une autre échelle.
Les études « même solvant », où intervient la procédure de changement de solvant pour préparer les solutions composite PMMA-QDs dans le MEC, ont permis uniquement de déceler par fluorescence (PL, microscopie) et absorption la présence des QDs dans le cas 10/2. La morphologie montre pour ce type de couche nanocomposite un aspect poreux, avec la présence de cratères dont la profondeur correspond typiquement à la taille des QDs, alors que l'émission dans les OLEDs avec ce type de couche est très faible, peut-être simplement en raison de la présence d'un film continu de PMMA.

La présence de PMMA ne conduit pas à des diodes efficaces et la dispersion homogène des QDs n'est pas assurée. Cela ne semble donc pas une voie d'avenir. On est donc passé à l'étude des diodes hybrides sans PMMA. L'ensemble des résultats importants de ce chapitre est reporté sur le tableau 4.38.

Diodes	**EL**	**I(V)**	**morphologie à l'interface**	**remarques**
témoin sans PMMA	PVK (S+excimère) BCP (S+T)	injection FN	rugosité 10A	couche continue
PMMA MEC	rien	injection FN + SCLC	rugosité 4A	couche continue
PMMA MiBC	rien	injection FN + SCLC	rugosité 9A	couche continue
MEC+toluène 10/1	exciplexe + BCP + électroplexe	linéaire	grains 0,2μm	couche non homogène
MEC+toluène 1/1	BCP + électroplexe	injection	grains + QDs	couche non homogène
MiBC+toluène 10/1	QDs + pièges ou BCP ?	linéaire		couche non homogène
MiBC+toluène 1/1	QDs + pièges ou BCP ?	injection	ovoïdes 0,1μm +QDs dispersés	couche non homogène
MEC 10/0,5	pratiquement rien (rouge)	symétrique	cratères	couche non homogène
MEC 10/1	pratiquement rien (rouge)	symétrique	cratères	couche non homogène
MEC 10/2	rien	symétrique		QDs (d'après PL)

TABLE 3.26 – Tableau récapitulatif des diodes avec couche nanocomposite PMMA-QDs

Chapitre 4

Influence du taux de couverture des QDs de la couche émissive sur le fonctionnement des diodes hybrides organiques inorganiques

Influence du taux de couverture des QDs de la couche émissive sur le fonctionnement des diodes hybrides organiques inorganiques

4.1 Introduction

Contexte Le chapitre précédent montre la difficulté de déposer les Quantum Dots à partir d'une solution contenant à la fois QDs et polymère. Loin d'être répartis dans la matrice, les QDs sont déposés sous forme d'agrégats, en faible concentration moyenne, et les couches sous-jacentes sont pertubées par l'incompatibilité des solvants. Il est cependant souhaitable de mettre à profit les propriétés photophysiques des QDs dans la couche émissive d'une structure multicouche [66, 166].
Dans la structure archétype tricouche HTL/QDs/ETL, deux processus principaux peuvent contribuer à l'émission des QDs [100] :

1. l'injection directe des porteurs dans les QDs, suivie de la formation des paires électrons-trous (excitons), puis la recombinaison (désexcitation) radiative de ces paires électron-trou donnant l'émission saturée des QDs ;
2. la formation d'excitons dans la ou les couche(s) organique(s) (ETL et/ou HTL) puis un transfert d'énergie résonnant [69] vers les QDs suivi de l'émission des QDs.

Ainsi pour tenter d'optimiser l'émission par injection directe de charges dans les QDs, plusieurs auteurs ont choisi de réaliser une monocouche compacte (*close-packed monolayer*) de QDs par 2 méthodes différentes :

- Une méthode faisant intervenir un solvant [70], qui est tout bonnement le dépôt par spin-coating d'un mélange polymère-QDs, ou bien d'un mélange petite molécule-QDs qui est dans ce cas suivi d'une séparation de phase (*self-segregation* ou auto-ségrégation) [84] (Cf. Chapitre 1)
- Une méthode où l'on s'affranchit du solvant [71] [100, 98], qui est la méthode tampon (Contact printing) [98] (Cf. Chapitre 1)

Ces méthodes (séparation de phase ou tampon) ont fait leurs preuves, car elles permettent de contrôler l'assemblage des QDs dans la couche avec une bonne précision, et même de parvenir à obtenir une monocouche compacte et des Rendements Quantiques Externes (EQE) appréciables [82, 101, 84, 81, 104, 91]. Cependant la méthode tampon

69. en anglais : Förster resonance energy transfer
70. *Solvent processing method*
71. *Solvent-free deposition method*

est la plus prometteuse car elle n'est plus sujette aux problèmes de compatibilité de solvants.

But du travail Dans ce chapitre, nous allons montrer que réaliser une telle couche compacte par spin-coating à partir une solution de QDs, en n'ayant recours ni à la séparation de phase (qui suppose un mélange avec une petite molécule) ni à la technique tampon (qui suppose de disposer des outils adéquats) est une tâche difficile mais pas impossible. Puis nous montrerons que le premier processus d'émission proposé ci-dessus n'est pas possible ou au moins très improbable compte-tenu de notre choix de matériaux. En effet à cause des niveaux d'énergie très bas de la BV et de la BC des QDs, seuls les électrons peuvent être piégés par les QDs comme on peut le constater sur le diagramme d'énergie de la figure 4.99. La seule possibilité d'émission des QDs se fait alors via le second mécanisme. Assez paradoxalement une couche compacte gêne les recombinaisons et les transferts d'énergie menant à l'émission des QDs. Mais même dans une telle situation, l'existence de petites ouvertures dans la couche de QDs est inévitable, et il subsiste un transfert d'énergie efficace à partir des excitons créés à l'interface des couches organiques, dans ces orifices [84].

Plan du travail Dans ce travail, nous décrivons dans une première partie les différentes étapes qui vont nous permettre de réaliser une couche plus ou moins compacte de QDs, à savoir la caractérisation des QDs pour connaitre leur taille, en vue d'effectuer un calcul de la concentration de la solution de QDs à utiliser pour obtenir une couche compacte, et enfin la réalisation proprement dite et l'observation par AFM de la morphologie des couches obtenues. Ensuite nous allons nous focaliser sur les résultats d'électroluminescence et les discussions des mécanismes proposés pour l'émission de lumière dans ces OLEDs avec QDs, ainsi que dans les OLEDs témoins (sans QDs) pour montrer l'influence des quantum dots dans le piègeage des électrons, et l'accumulation des trous. Cette étude sera assortie de mesures complémentaires de Photoluminescence résolue en temps qui vont nous permettre d'étoffer nos interprétations.

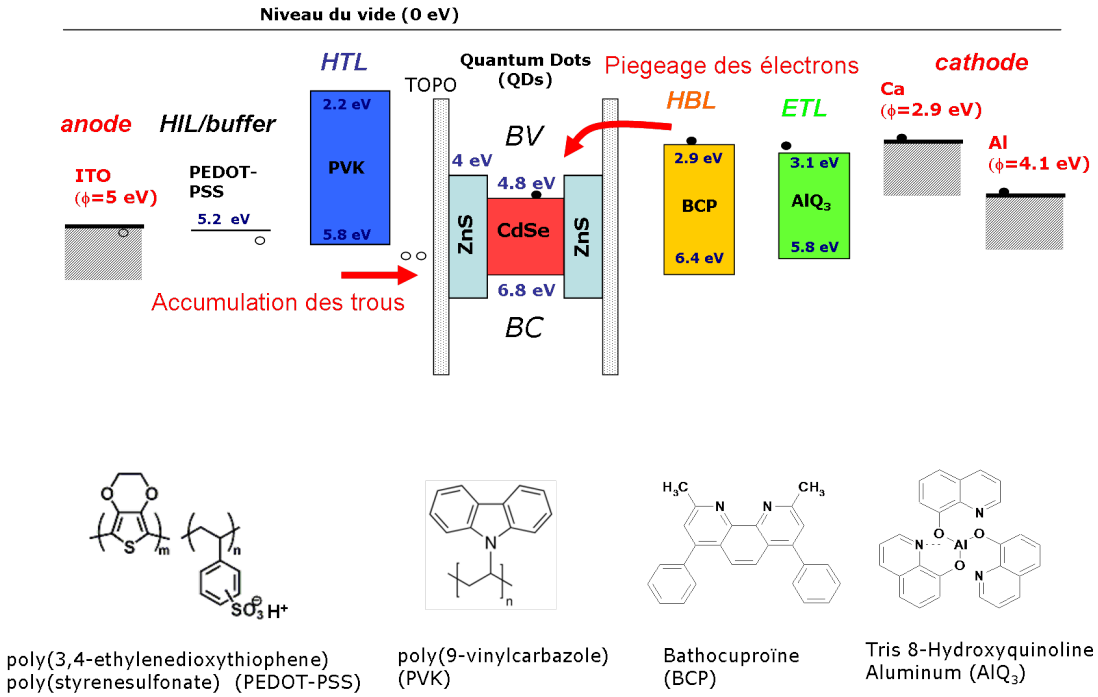


FIGURE 4.99 – Diagramme des niveaux d'énergie et formules chimiques des molécules

4.2 Réalisation d'une couche compacte de Quantum Dots

La première étape est de caractériser les QDs pour connaitre la taille des nanoparticules (NPs), puis en déduire à travers un calcul la concentration initiale de la solution de QDs à utiliser pour arriver à une couche compacte de QDs.

4.2.1 Taille des Quantum Dots

Descriptif du produit Les QDs à notre disposition sont issue d'un produit commercial (Evident Technology) dont les caractéristiques qui figurent dans le tableau 4.27 sont différentes de ceux utilisés dans le chapitre précédent (Birch Yellow) : en l'occurence ils émettent à une longueur d'onde un peu plus grande (606nm-Fort orange, ED-C11-TOL-0600) et ils sont plus concentrés (40mg/mL-200nmol/mL).

pic d'émission (nm)	600	diamètre du cristal (nm)	4
tolérance du pic d'émission(nm)	± 10	coefficient d'extinction molaire (1er pic excitonique (10^6))	$2,6$
FWHM typique (nm)	< 30	poid moléculaire ($74\mu g/nmol$)	74
excitation suggérée (nm)	< 400	rendement quantique	30 – 50%
premier pic excitonique (nm)	590		

TABLE 4.27 – Propriétés optiques des Quantum Dots Fort Orange (ED-C11-TOL-0600, catalogue Evident Technology)

Taille des QDs La taille de ces QDs utilisés dans nos QD-LEDs, de type coeur/coquille CdSe/ZnS entouré du ligand TOPO est caractérisée par microscopie électronique en

transmission. L'échantillon est préparé par *drop-casting*[72] de $2\mu L$ d'une solution de QDs à la concentration 4mg/mL sur une grille de cuivre recouverte d'une couche de carbone de 400 mailles (fig. 4.100a).

Les mesures sont faites avec un MET Jeol JEM-2011. Sur ces clichés, les QDs individuels coeur/coquille apparaissent comme des cercles sombres approximativement dans une structure hexagonale compacte (Fig. 4.100). Il s'agit en fait, de la partie minérale des NPs, la partie organique TOPO étant semble-t'il carbonisée par le faisceau électronique très énergétique. Une analyse de taille des QDs à l'aide d'un logiciel de traitement des images TEM[73] donne une taille moyenne de $5,9nm$ avec une dispersion de taille de $0,4nm$.

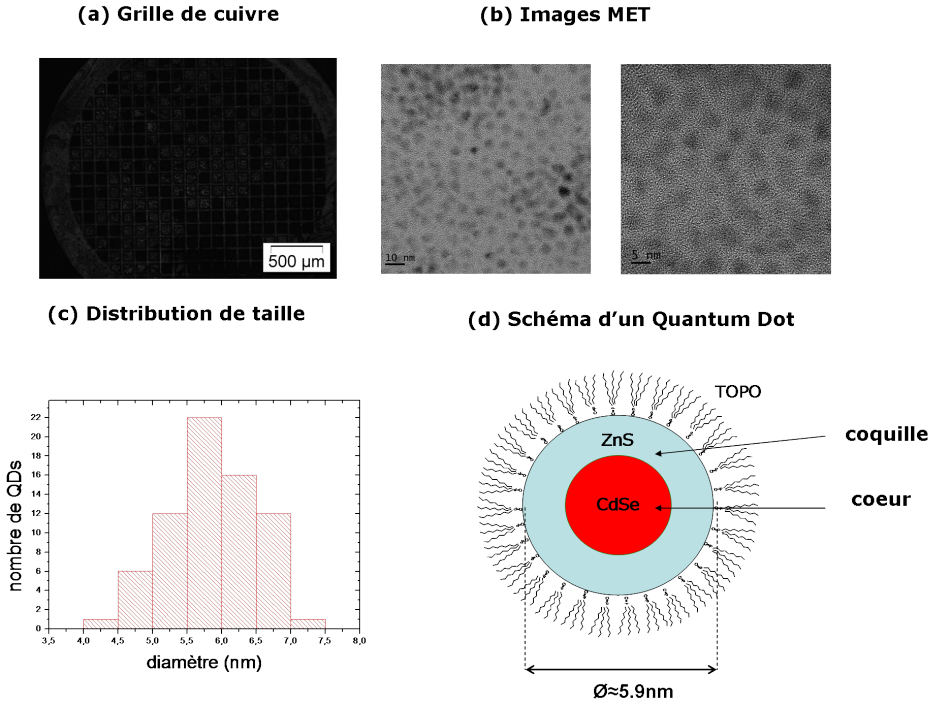


FIGURE 4.100 – (a) Photo de microscopie optique montrant une grille de cuivre et le dépôt sur quelques mailles (b) Images MET des CdSe/ZnS(TOPO), (c) Histogramme des tailles, (d) Schéma d'un QD coeur/coquille CdSe/ZnS(TOPO) (TOPO 1nm)

La longueur d'onde d'émission mesurée sur les QDs utilisés se situe vers 2,1eV (Fig. 4.113).

72. dépot statique d'une goutte de solution
73. $DigitalMicrograph^{TM}$

4.2.2 Composition des Quantum Dots

4.2.2.1 Analyse RBS

Nous nous sommes ensuite penchés sur la composition de ces QDs, en tirant les enseignements apportés par les mesures RBS au chapitre 3. La composition chimique des QDs est déterminée par spectroscopie de diffusion Rutherford (RBS). La figure 4.101 montre un spectre RBS obtenu sur un échantillon nanocomposite PMMA/QDs déposé sur substrat de carbone vitreux, le PMMA servant uniquement de matrice pour maintenir les QDs. Elle montre les pics des éléments constitutifs qui apparaissent dans l'ordre croissant des numéros atomiques dans l'échelle des énergies : Oxygène($Z = 8$), Soufre($Z = 16$), Zinc($Z = 30$), Sélenium($Z = 34$) et Cadmium($Z = 48$). Le programme d'ajustement des spectres RBS [74] fournit la composition exacte de ces élements qui figurent dans le tableau 4.28 avec des incertitudes statistiques estimées à $2 - 3\%$ pour Se et S, and $< 1\%$ pour Cd et Zn.

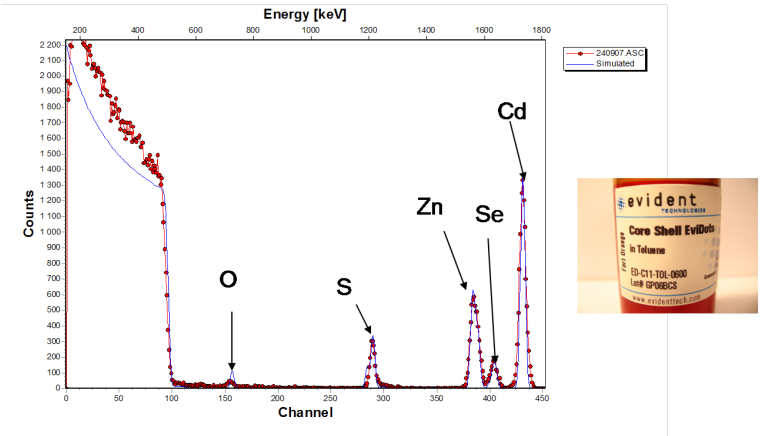


FIGURE 4.101 – Spectre RBS ajusté d'un film nanocomposite PMMA/QDs sur substrat de carbone vitreux montrant la composition des Quantum Dots

Element	concentration ($atomes/cm^2$)	incertitudes statistiques
Cadmium (Cd)	$6,7.10^{15}$	$< 1\%$
Sélénium (Se)	$1,9.10^{15}$	$2 - 3\%$
Zinc (Zn)	$9,9.10^{15}$	$< 1\%$
Soufre (S)	$13,7.10^{15}$	$2 - 3\%$

TABLE 4.28 – Résultats des mesures RBS

On remarque au premier abord que les éléments du coeur (Cd et Se) et de la coquille (Zn et S) ne sont pas dans les proportions attendues. Cela suggère donc que le coeur n'est pas purement du CdSe mais contient une part substantielle de Soufre pour former un alliage $CdSe_{1-x}S_x$; le surplus en Cd ou plutôt le déficit en Se serait compensé par cet apport en S. On aurait pu penser que l'intensité anormalement élevée du Soufre soit due à un problème de canalisation [75] ou que le Se soit éliminé au cours de la

74. SIMNRA Version 6.03
75. La canalisation (*channeling* en anglais) est un cas où pour une orientation particulière du cristal le faisceau d'ions ne rencontre pas d'atomes sur sa trajectoire, et ne donne pas lieu à de la diffusion

mesure par dégradation et évaporation, mais des expériences complémentaires ont permis d'éliminer ces deux hypothèses, d'ailleurs très improbables. Bien que les rapports des éléments du coeur et de la coquille ne soient pas proches de l'unité ($\frac{Cd}{Se} \approx 3,53$, et $\frac{Cd}{S} \approx 0,723$) donnant l'alliage $CdSe_{0,3}S_{0,7}$, la neutralité entre les éléments cationiques Cd^{2+}, Zn^{2+}, et anioniques Se^{2+}, S^{2-} est bel et bien conservée attendu que $\frac{Cd+Zn}{Se+S} \approx 1.064$ (Tab. 4.28). Il s'avère que le produit est imparfait et que la composition réelle n'est pas celle annoncée par Evident Technology [76]. On pourrait penser que l'imperfection trouve son origine dans l'une des étapes de la synthèse des QDs, et que par exemple, l'excès de Cadmium mesuré proviendrait de précurseurs Cd présents dans la solution originelle de QDs, mais comme cet excès serait éliminé lors la préparation de la solution PMMA/QDs pour réaliser le film nanocomposite PMMA/QDs sur carbone vitreux, cette hypothèse est à écarter. L'excès de Cd en comparaison du Sélénium, et l'excès de S par rapport au Zn, serait plutôt inhérent à la croissance du coeur qui ne s'est pas faite dans les bonnes conditions comme en témoignent des spectres RBS similaires aux nôtres observés dans la littérature [167]. Nonobstant cette imperfection du coeur, ceci n'influence pas les conclusions de notre étude qui sont reliées aux propriétés électroniques du coeur qui sont approximativement les mêmes pour CdSe et l'alliage $CdSe_{0.3}S_{0.7}$. Les conséquences de cette stœchiométrie sur les niveaux d'énergie des Bandes de Valence (BV) et de Conduction (BC) ont été analysées au chapitre 3.2. Le sens des variations de la BC entraine que le QD sera toujours un piège à électrons. La Bande de Valence (BV) fera barrière pour les trous venant du PVK. Les niveaux d'énergie indiqués sur les diagrammes pour les QDs sont très indicatifs.
Pour ce qui est de la présence d'oxygène, elle peut avoir 3 sources possibles : soit il provient du PMMA, soit d'une contamination, ou bien l'oxygène fait partie de la composition du QD(TOPO), mais comme le PMMA se dégrade pendant la mesure, il est difficile de conclure. En tout cas, la technique RBS est un moyen puissant pour scruter la stochiométrie des QDs.

4.2.2.2 Caractérisation géométrique des QDs

Nous pouvons tirer profit des résultats RBS pour caractériser géométriquement les QDs. Les QDs sont supposés être des sphères de diamètre $d_{QDs} = 5,9nm$. Le rapport $\frac{Cd}{Se} = 3,53$ va nous permettre de calculer le diamètre du coeur d_{Coeur} comme suit :
Les volumes moléculaires des différentes cellules de Wigner-Seitz sont : $V_m(CdSe) = 39,6A^3$, $V_m(CdS) = 49,5A^3$, $V_m(ZnS) = 56,6A^3$, on en déduit le volume de l'alliage du coeur : $V(CdSe_{0.3}S_{0.7}) = 51,5A^3$ en supposant que la densité de l'alliage massif varie linéairement : $CdSe_{0.3}S_{0.7} = 0,3CdSe + 0,7CdS$ [168]. Il existe naturellement une relation entre les volumes $V(CdSe_{0,3}S_{0,7})$, $V(ZnS)$ et les diamètres du coeur d_{coeur} et de la coquille $d_{coquille}$ d'après l'égalité suivante : $\frac{V(ZnS)}{V(CdSe_{0,3}S_{0,7})} = \frac{n(Zn)\times V_m(CdS)}{n(Cd)\times V_m(CdSe_{0,3}S_{0,7})} \approx 1,48 \times 0,77 = \frac{d^3_{QD}-d^3_{coeur}}{d^3_{coeur}}$.

Après calcul, on trouve $d^3_{coeur} = \frac{d^3_{QD}}{2,138} = 96$ unités. On en conclut que le diamètre du coeur est $d_{Coeur} = \sqrt[3]{96} = 4,58nm$, alors que l'épaisseur de la coquille est $\frac{d_{QD}-d_{coeur}}{2} = \frac{1,32}{2} = 0,66nm$ (Fig. 4.102), soit approximativement le double de la longueur de la liaison Zn-S.

76. Lot #GPO6BCS

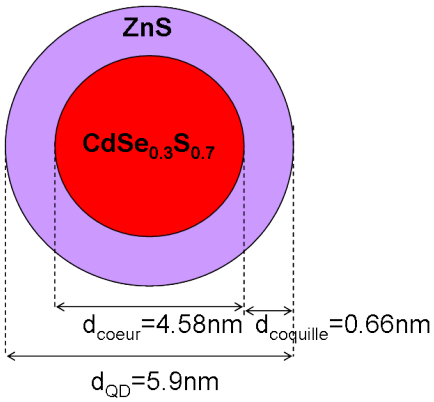


FIGURE 4.102 – Composition et structure réelle d'un Quantum Dot

4.2.3 Réalisation de la couche de Quantum Dots

4.2.3.1 Calcul de la concentration de la solution de dépôt

Nous allons tenter de déposer une couche compacte de QDs avec la méthode de spin-coating. Il est connu que durant la dynamique du spin-coating d'une solution, la plupart du matériau [169] est expulsé à cause des forces centrifuges, et le reste va former une couche limite stagnante après équilibre entre les forces visqueuses et centrifuges. Si nous connaissons approximativement cette épaisseur de couche limite qui dépend du matériau, de même que le diamètre des QDs et la quantité de QDs déposés, on peut en déduire la concentration initiale nécessaire pour obtenir une couche compacte.
Le calcul de cette concentration procède d'un raisonnement en 3 étapes :

Etape 1 : Calcul de l'aire du parallèlogramme Pour calculer la densité des Quantum-dots de diamètre $\approx 6nm$ dans la situation idéale d'un réseau hexagonal compact, il suffit de calculer l'aire du parallélogramme rouge (A) (Fig. 4.103).

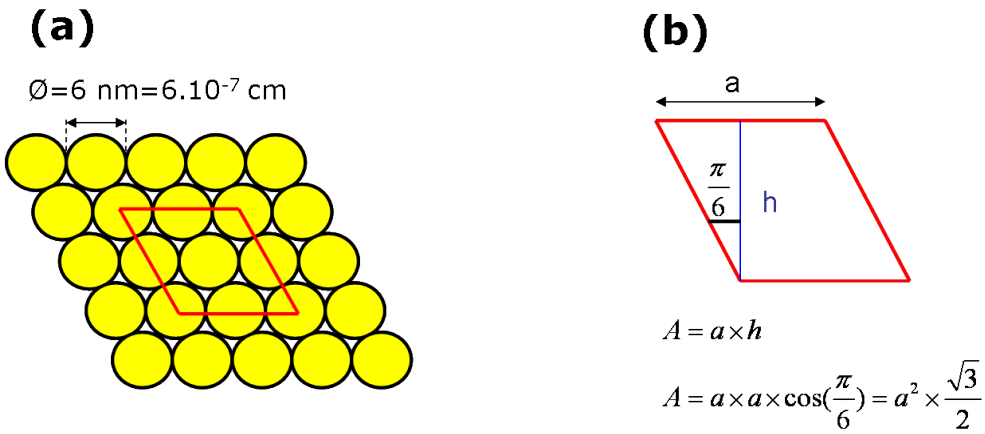


FIGURE 4.103 – (a) Schéma d'une couche compacte idéale de Quantum Dots, (b) aire du parallégramme rouge sur la figure (a) (*a=base du parallèlogramme*, *h=hauteur du parallèlogramme*)

$A = a^2 \times h$
avec a=12.10^{-7}cm et $h = \frac{\sqrt{3}}{2}$ on a A=$124{,}7.10^{-14} cm^2$

Etape 2 : Calcul de la densité du film compact de QDs(σ_{comp}) Dans ce parallélogramme, il y a 1 NP par maille, 4 NPs partagées par 4 mailles, et 4 NPs partagées par 2 mailles, soit au total $n = 1 + \frac{4}{4} + \frac{4}{2} = 4$ Quantum-dots. La densité compacte de QD σ_{QDs} est donc $\sigma_{comp} = \frac{n}{A} = \frac{4}{86{,}5.10^{-14}cm^2} = 3,22.10^{12}cm^{-2}$
Connaissant la densité de Quantum Dots dans le film, après avoir estimé l'épaisseur de la couche limite stagnante à $10\mu m$, nous pouvons déduire quelle doit être la concentration idéale pour parvenir à une couche compacte.

Etape 3 : Détermination de la concentration c de la solution de départ pour réaliser un film compact
Au spin-coating, on déposera $V_{dép} = 100\mu L = 0.1mL = 0.1cm^3$ de solution de QDs dans un solvant donné à $cmol/cm^3$, la quantité de quantum dots déposée est : $n_{dép} = c \times V_{dép} \times N_A = c \times 10^{-1}cm^3 \times 6,023.10^{23} QDs$ soit $n_{dép} = 6,023.10^{23} c\ QDs$. Si l'épaisseur de la couche stagnante est $d \approx 10\mu m = 10^{-3}cm$, alors le volume de la couche stagnante V_{CS} est (Fig. 4.104) : $V_{CS} = S \times d = 2,25cm^2 \times 10^{-3}cm = 2,25.10^{-3}cm^3$. Dans ce volume, la quantité de QDs n_{QDs} est : $n_{QDs} = \frac{n_{dép} \times V_{CS}}{V_{dép}} = \frac{6{,}023.10^{23} QDs \times 2{,}25.10^{-3}cm^3}{0{,}1cm^3}$
$n_{QDs} = 1,35.10^{20} c\ QDs$

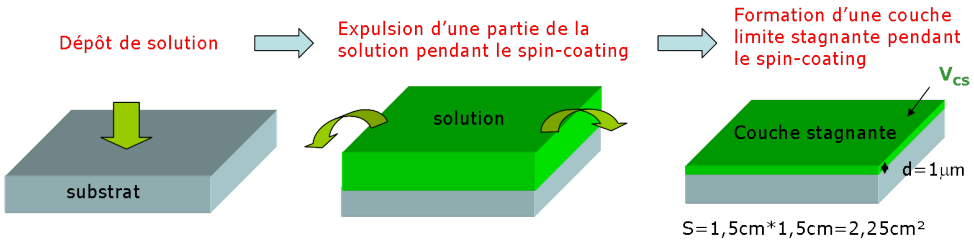


FIGURE 4.104 – Schéma de la couche stagnante

On aboutit à une densité de QDs déposés : $\sigma_{dép} = \frac{n_{QDs}}{S} = \frac{1{,}35.10^{10} c\ QDs}{2{,}25cm^3} = 6,02.10^{19} c\ cm^{-2}$
Si on veut réaliser une couche compacte il faut que le densité de QDs déposés ($\sigma_{dép}$) soit égale à la densité compacte de QDs (σ_{comp}) soit :. $\sigma_{dép} = \sigma_{comp}$ $6,02.10^{19} c\ cm^{-2} = 3,22.10^{12}cm^{-2}$. D'où : $c = \frac{3{,}22.10^{12}cm^{-2}}{6{,}02.10^{19}cm^{-2}} = 5,35.10^{-8}mol.cm^{-3} = \frac{5{,}35.10^{-8}mol/cm^3 \times 40mg/cm^3}{199{,}6.10^{-9}mol/cm^3} = 10,5mg/cm^3$
La concentration nécessaire de Quantum Dot à utiliser est finalement de : $\boxed{10\text{mg}/cm^3}$

4.2.3.2 Morphologie de la couche obtenue

Images AFM Pour vérifier la justesse de cette estimation de la concentration, nous avons préparé des solutions de QDs dans l'heptane comme solvant à trois concentrations différentes 10, 15 et 20mg/mL, et les avons déposées par spin-coating sur une structure multicouche ITO/PEDOT-PSS(30nm)/PVK(15nm) qui correspond à une demi-diode. La figure 4.105 montre les photos de ces échantillons éclairés sous lumière UV [77].

La morphologie des films de QDs obtenus est caractérisée par AFM, en utilisant le Nanoscope IIIa de Digital Instruments. Les images sont prises en mode contact intermittent (Tapping mode) à température ambiante en utilisant une pointe en Silicium avec une fréquence de balayage de 0,5Hz.

77. lampe UV Fisher Bioblock scientific UL-4L CW-365nm tube power 8W

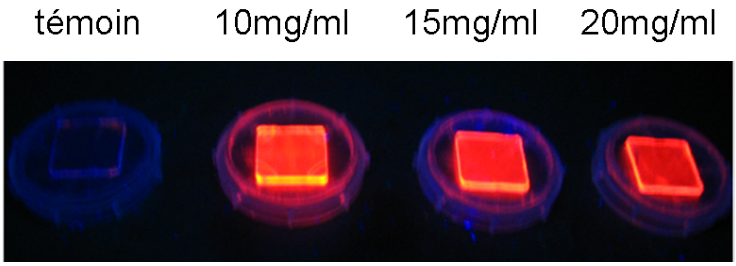


FIGURE 4.105 – Photos des 4 demi-diodes ITO/PEDOT-PSS/PVK/QDs avec les couches de QDs déposées à partir des 3 concentrations (10, 15 et 20mg/mL) sous lumière UV

Les images topographiques d'AFM (Fig. 4.106a,b,c) montrent clairement la formation de domaines dont la surface augmente avec la concentration (20%, 60% and 100% pour resp. 10, 15 and 20mg.mL^{-1}). Le taux de couverture a été déterminé à l'aide d'un logiciel de traitement d'images [78] qui permet d'effectuer une binarisation des images. Dans ces images topographiques, la partie claire semble correspondre à un matériau qui est au-dessus d'un autre matériau. En effet, il y a une très bonne correspondance entre les parties sombres et claires des images en hauteur des figures 4.106a,b et les parties claires et sombres des images en phase des figures 4.106e,f. Dans le cas 20mg/mL (couverture totale), le contraste est inversé. Toujours est-il que cette inversion de contraste entre les parties sombres et claires est vraisemblablement due à l'existence du régime de bistabilité (Fig. 4.107) où l'on bascule facilement d'un régime répulsif à un régime attractif, suivant le réglage de l'amplitude « setpoint ».

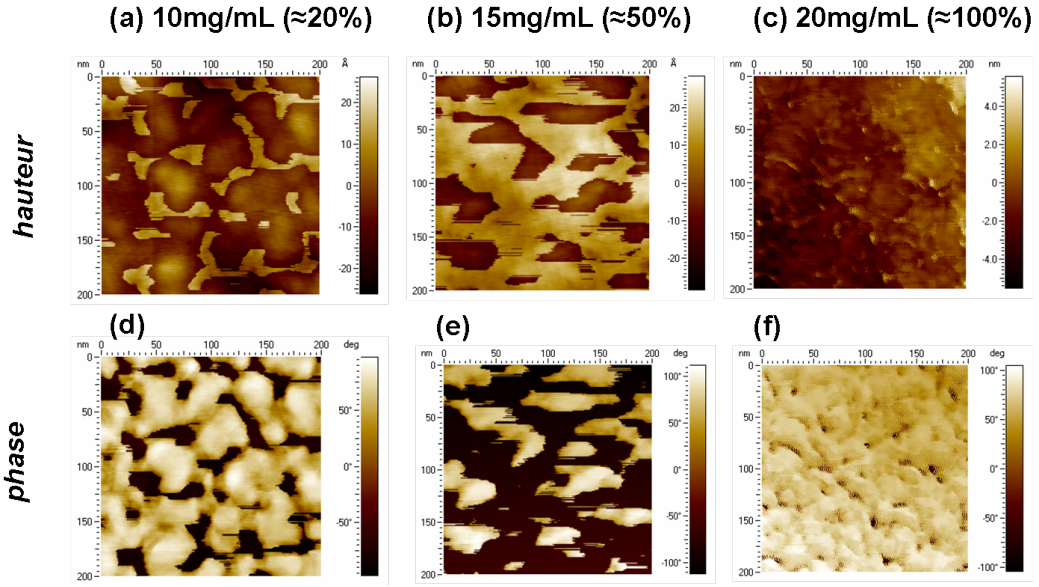


FIGURE 4.106 – Image AFM en hauteur et en phase des différentes couvertures de surface : (a),(d) 10$mg.mL^{-}1$ (20%) (b),(e) 15$mg.mL^{-}1$ (60%). (c),(f) 10$mg.mL^{-}1$ (100%) (N.B : Dans le cas 100% il y a une inversion du contraste de phase, à cause d'un autre choix de « setpoint »)

78. ImageJ 1.42

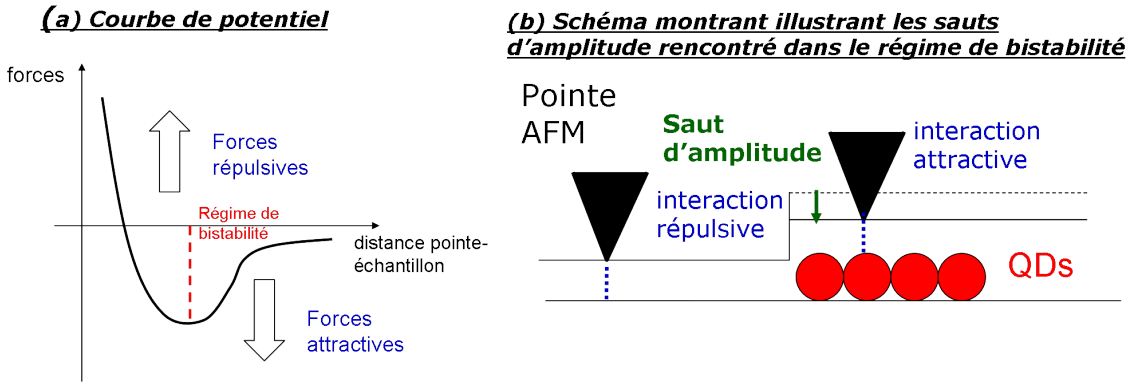


FIGURE 4.107 – (a) Potentiel de Lennard-Jones et (b) schéma illustrant le phénomène de bistabilité rencontré en AFM

Nous avons examiné une section, et avons constaté singulièrement que la hauteur des domaines est d'environ 2nm (Fig. 4.109). Une explication possible de la faible hauteur apparente est que les QDs sont partiellement immergés dans le PVK. S'il y a démouillage, il peut y avoir eu gonflement du PVK aux endroits où la solution subsistait. Le gonflement produit un ramollissement qui peut favoriser cette immersion.

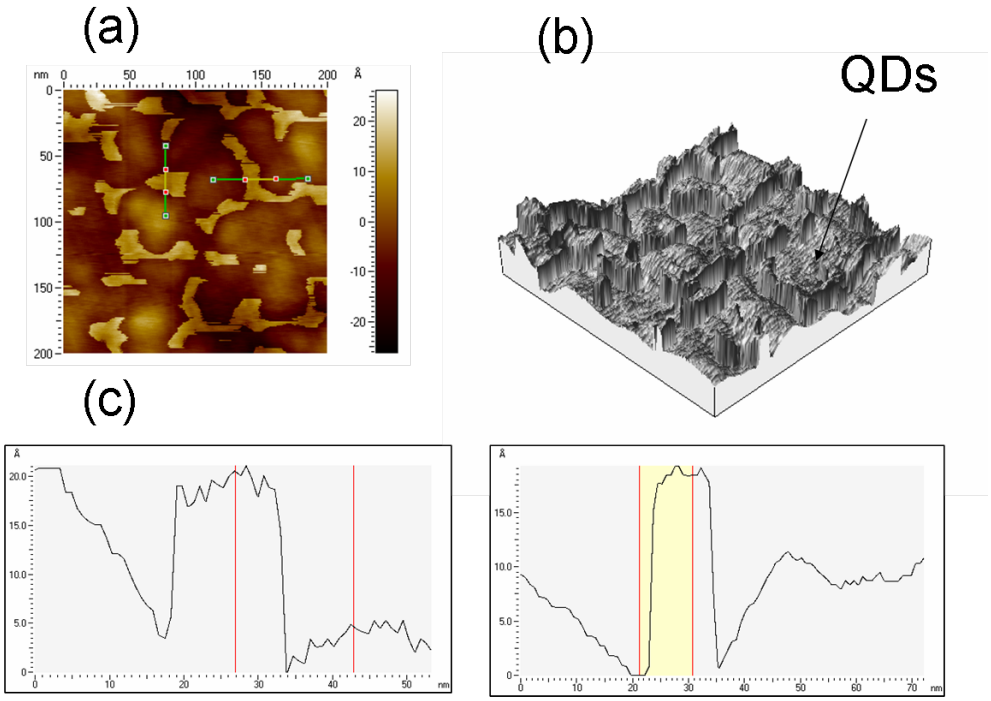


FIGURE 4.108 – (a) Image AFM de hauteur (couverture 20%), (b) Image 3D montrant les domaines de QDs, (c) Section de l'image a montrant la hauteur des domaines de QDs

Des images semblables ont été observées dans la littérature. Ainsi Uddin el al.[119] ont observé par AFM une monocouche de QDs obtenue par autoségrégation à partir du mélange TPD/QDs dans le chloroforme en faisant varier la concentration (0,5-20mg/mL) et ont constaté que la densité de la monocouche autoassemblée est homogène pour des concentrations inférieures à 3mg/mL. Ils ont estimé l'épaisseur de la

couche TPD/QDs à 40nm grâce à des mesures RBS. Ils observent également des aggrégations attribuées à la « décomposition de phase spinodale », car le solvant qu'ils utilisent est un solvant convenable pour obtenir une couche complète sur le tampon de microcontact printing. Haverinen et al.[117] ont déposé par jet d'encre les QDs CdSe/CdS/ZnS(acide oléïque) à partir du chlorobenzène qui a une faible pression de vapeur saturante (1,6kPa), sur une couche de polyTPD, donnant lieu à un autoassemblage de hauteur apparente subnanométrique. Bae et al. [109] ont montré une image homogène de QDs $Cd_{1-x}Se_xZn@ZnS$ d'épaisseur 1,4ML déposés à partir d'hexane (1wt.%) sur une couche mixte polyTPD/CBP. Les images AFM de Rizzo et al. [107] montrent une distribution très uniforme d'un mélange de QDs de couleurs différentes (bleu, rouge, vert) déposé par la technique microtampon [79] avec une rugosité moyenne de 5nm. Il en est de même pour Anikeeva et al. [102] qui ont obtenu des images AFM montrant des QDs (de tailles différentes) dans une structure compacte déposée par la technique tampon. Kim et al. [98], qui a aussi utilisé la technique tampon pour avoir une monocouche compacte, a observé que lors du spin-coating de la solution de QDs dans le chloroforme sur le tampon PDMS [80], se produisait un « démouillage » ; les résultats les conduisent à postuler à l'existence de motifs de « décomposition spinodale », laquelle peut être évitée en prenant soin de recouvrir le PDMS avec un polymère aromatique, le Parylène-C déposé par la technique CVD [81], pour minimiser l'énergie de surface avec le TOPO du QDs. Niu et al. [106] ont montré que la couche de QDs était plus uniforme après un recuit. Coe-sullivan et al. [84] ont mis en évidence l'augmentation du taux de couverture de QDs après ségrégation de phase à partir du mélange TPD/QDs dans le chloroforme (0,48mg/mL-1%, 1,6mg/mL-12%, 4,8mg/mL-25%, 16mg/mL-88%, 48mg/mL-100%) expliquée par la recherche de la conformation de plus basse énergie. Ces résultats font suite aux travaux de Coe et al. [83, 82] dont on peut souligner au passage que les concentrations utilisées pour avoir une couverture totale sont du même ordre de grandeur que les concentrations que nous avons déterminées.

4.2.3.3 Explication de la morphologie obtenue

La formation de domaines dans nos échantillons peut avoir plusieurs causes :

- une interaction attractive entre les QDs
- le système cherche à minimiser son énergie de surface (ou tension superficielle). Par ex. si le PVK à un γ_S [82] plus petit que celui des QDs, alors le système cherchera à maximiser la surface libre
- le solvant des QDs ne mouille pas le PVK (pour des raisons d'énergie également) et, pendant la dernière étape de son évaporation, se produit un démouillage comme schématisé sur la figure 4.109

La figure 4.106a suggère que c'est la dernière explication qui est plausible, auquel cas il faut plus de QDs pour obtenir une couverture totale. Bien souvent, les termes décomposition spinodale et démouillage sont confondus [119, 102] alors qu'il s'agit de deux mécanisme distincts :

- la décomposition spinodale est un processus ne tenant pas compte de la surface, où on considère un mélange de 2 molécules ou polymères, et où dans certains cas de concentration et de température, la solution homogène devient instable, et se

79. *microcontact printing*, μCP
80. élastomère constituant le tampon
81. Chemical Vapor Deposition
82. constante de tension superficielle

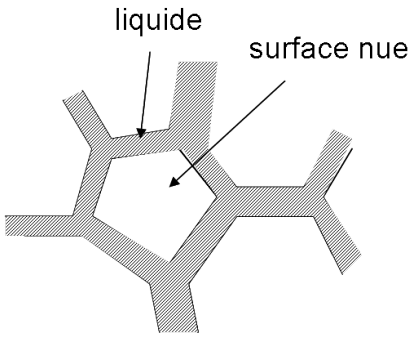


FIGURE 4.109 – Schéma montrant des motifs résultant du démouillage

sépare en 2 phases : une phase riche en soluté et une phase riche en solvant. Ce processus se fait de manière homogène (contrairement à la germination).

– le démouillage [83] est une interaction de surface entre le liquide et le solide, quand l'énergie de surface dépend de la concentration. Ce n'est pas une question d'énergie de surface mais de pression de vapeur qui est faible dans la phase condensée, si bien que le solvant de la phase peu concentrée s'évapore plus vite. Dans ce cas la phase homogène démouille, c'est à dire que des gouttes s'évaporent, libérant de la surface.

La figure (Fig. 4.106a) suggère un processus de démouillage de la solution de QDs sur PVK. Ce processus mène à la formation d'ilôts. Une couverture totale est réalisée par formation de larges domaines de vide, où a lieu un contact entre les couches organiques de part et d'autre de la couche de QD. Des images similaires ont été obtenues dans la littérature [84] avec d'autres types de solvants et de QDs. Ainsi cette topologie est générale. Dans le paragraphe suivant, nous détaillons la fabrication des QD-LEDs utilisant les monocouches de QDs avec les 3 taux de couverture (20%, 60% et 100%), qui laissent subsister des contacts directs entre le PVK et l'AlQ_3.

4.2.4 Préparation des OLEDs

Le schéma des différentes OLEDs fabriquées et le diagramme d'énergie de ces structures sont présentés sur la figure 4.110. Les niveaux HOMO et LUMO des matériaux organiques sont déterminés d'après la littérature (PEDOT-PSS [120, 123, 112], PVK [124, 128, 121, 97], AlQ_3 [124, 100, 170], BCP [170, 103, 85, 97]). Quant aux niveaux BV et BC des QDs $CdSe_{0,3}S_{0,7}/ZnS$ ils ne peuvent être qu'indicatifs, comme nous les avons discutés aux chapitres 4.2.2.1 et avant en 3.2.

L'épaisseur des couches est déterminée par profilométrie ($Dektak^3$). Le spin-coating est réalisé avec le spin-coater Karl Süss Microtech. Le résultat de la calibration des épaisseurs est montré sur la figure 4.111.

Pour ce qui est des couches de polymères, une fine couche tampon de PEDOT-PSS (Aldrich) d'épaisseur 30nm (Fig. 4.111a) est déposée à partir d'une solution aqueuse sur un substrat d'ITO sur verre à la vitesse de 4000rpm. Ensuite une couche de PVK (Aldrich, polydispersité $\approx$ 2 M_W=72,000da,M_N=42,000da) [84] d'épaisseur $\approx$ $15nm$ (Fig.4.111d) est déposée à partir d'une solution dans le trichloroéthylène (0.5 wt.%) à la vitesse de 4000rpm, et la solution de QDs est déposée depuis une solution d'heptane

83. en anglais, *dewetting*
84. Il s'agit d'un produit différent de celui utilisé dans le chapitre 3 (Sand Corp.)

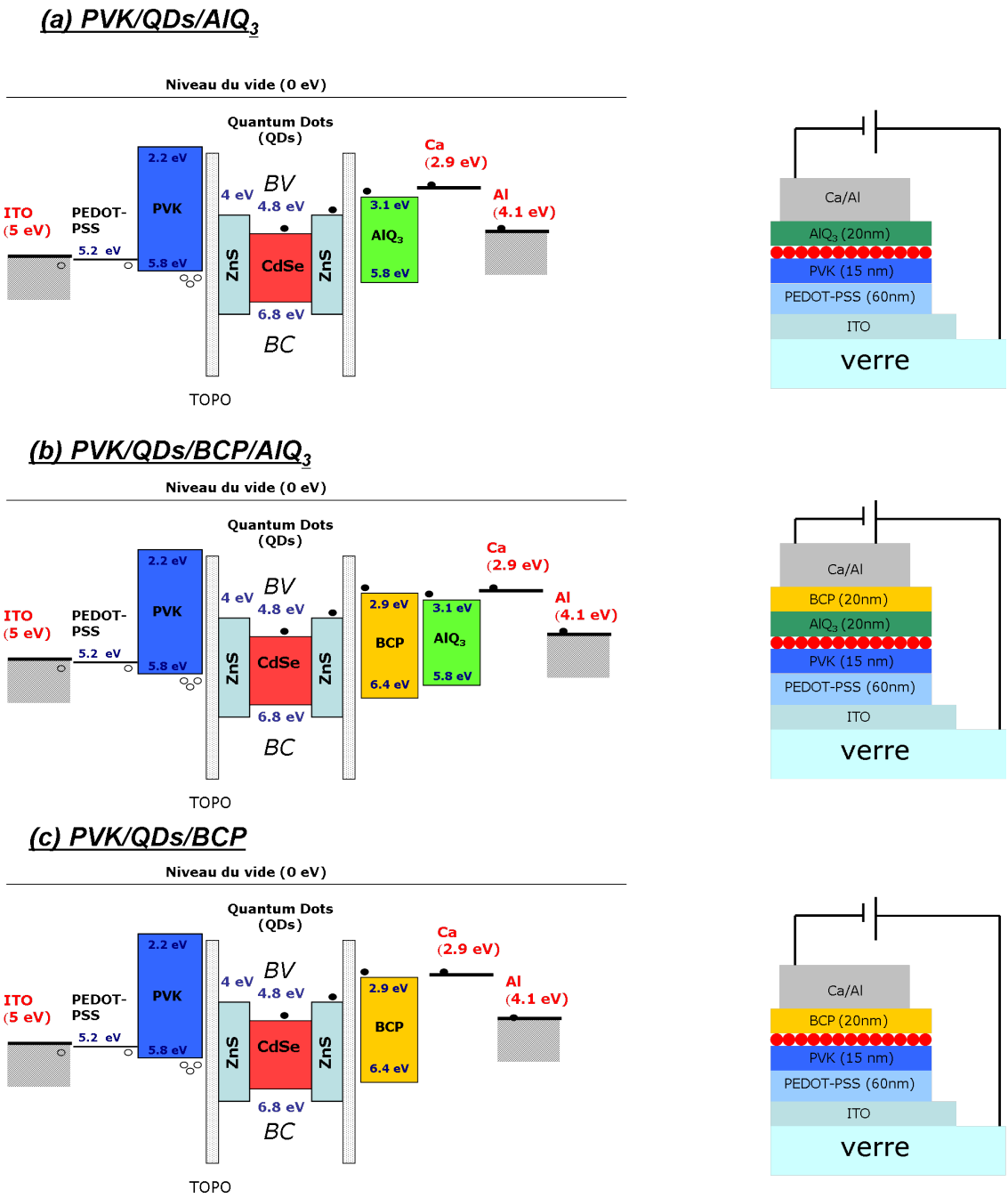


FIGURE 4.110 – Diagramme d'énergie et schéma des différentes diodes

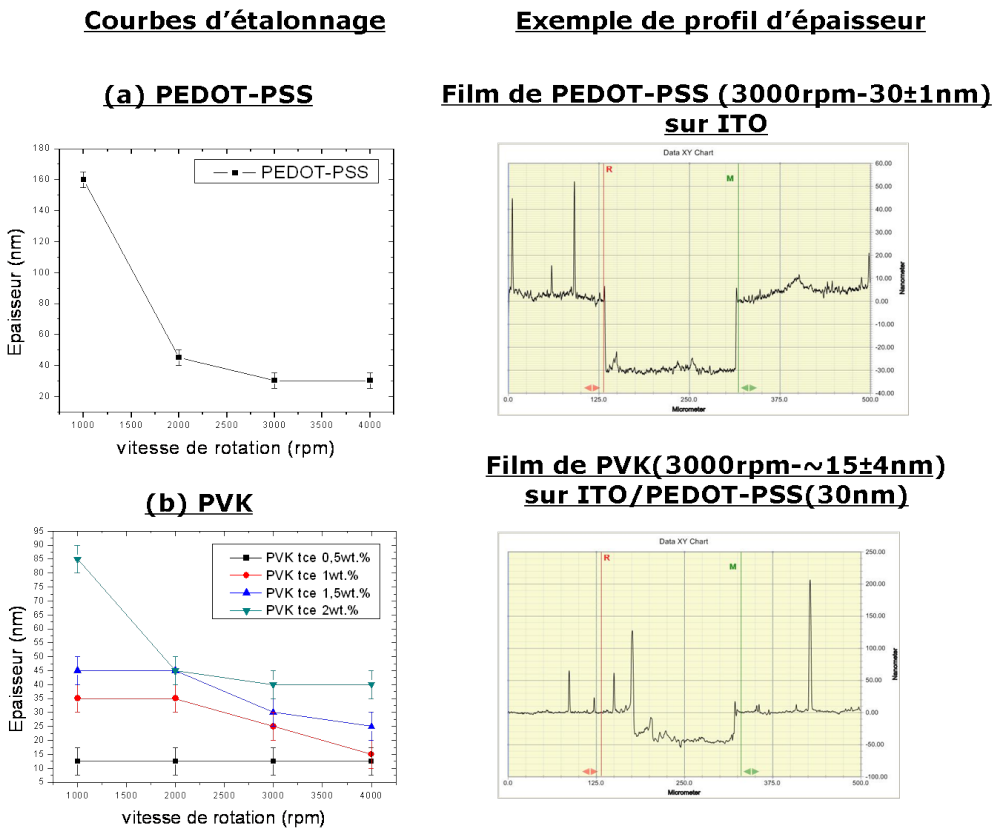


FIGURE 4.111 – Calibration des épaisseurs des polymères (a) PEDOT-PSS, (b) PVK (Tournette : Karl Süss Microtech, Profilomètre : *Dektak*^{3})

dans les 3 concentrations : 10, 15 and 20 mg.mL^{-1}. Nous avons procédé à un échange du solvant toluène des QDs, pour le remplacer par l'heptane (selon la méthode présentée dans le chapitre précédent) ; celui-ci est un solvant approprié pour les QDs et il ne dissout pas le PVK. En effet, le problème principal du spin-coating de couches successives est que le solvant d'une couche ne dissolve pas ou ne gonfle pas la couche précédente. Il est à noter qu'on trouve dans la littérature un seul type de polymère faisant office de couche transporteuse de trous (HTL) qui résiste au solvant toluène ; il s'agit du polyTPD [118], et on peut noter aussi un engouement certain pour les solvant alcanes pour déposer les QDs par spin-coating. La pression de vapeur saturante à 25°C et la température d'ébullition dans l'air de ces solvants est similaire (4,6 et 3,79kPa, et 98°C and $110,6°C$ resp. pour le toluène et l'heptane). Des exemples de profils d'épaisseur pour les couches de BCP, AlQ_3, calcium et aluminium sont présentés sur la figure 4.112 suivante.

Après chaque dépôt, l'échantillon est mis à l'étuve pendant 2h pour éliminer complétement le solvant avant un nouveau dépôt. Tous les processus de fabrication de cette partie de diodes sont faits en salle blanche. Finalement, les couches AlQ_3 (Aldrich) et BCP (Aldrich) [85] sont déposées par évaporation thermique à la vitesse 0.5-1Å/s, à la pression de $10^{-7}torr$ et à des températures de 200 et 300°C respectivement, à travers un masque circulaire. L'Aluminium est évaporée à la vitesse de 10Å/s à travers le masque avec les pistes en positions croisées (Cf. Chapitre 2). Lorsqu'une couche de Calcium (Aldrich) est utilisée, il est évaporé avant l'Aluminium juste après l'évapora-

85. Ce produit est différent de celui utilisé dans le chapitre 2

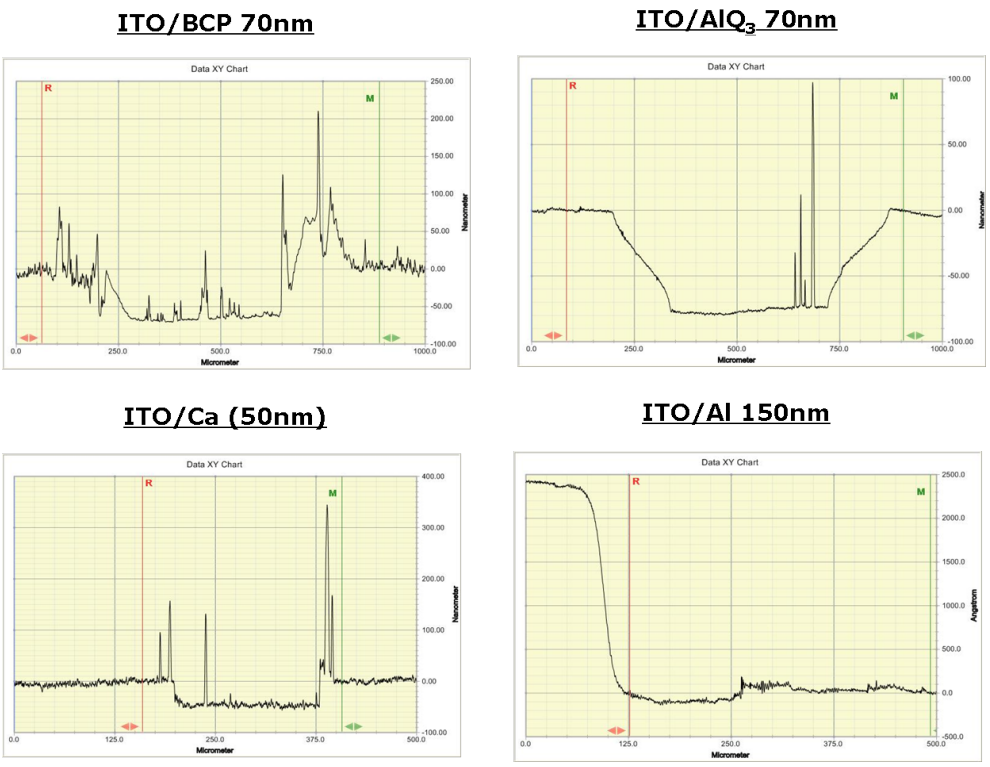


FIGURE 4.112 – Profils d'épaisseur des films de (a) BCP (70nm), (b) AlQ_3 (70nm), (c) Calcium (50nm) et (d) aluminium (150nm), mesurés au profilomètre *Dektak*[3] (Les épaisseurs ont été obtenues pendant l'étalonnage)

tion des matériaux organiques, à travers le masque circulaire à la vitesse de 10Å/s à la température de 600°C.

4.3 Résultats et discussion

4.3.1 Photoluminescence

Les spectres de Photoluminescence (PL) de tous les films en couches minces (PVK, AlQ_3, BCP et QDs) sur substrat de quartz ont été obtenus à l'aide du montage présenté au chapitre 2 (Laser à Azote, $\lambda_{exc} = 337nm$, fréq.=20Hz, fente d'entrée=0.5mm, temps d'aquisition=$5 \times 10s$). Le spectre d'absorption des QDs a été mesuré avec le spectrophotomètre Cary5000 (cf. Chapitre 2) sur une solution de QDs dans le toluène dans une cuve dont la longueur du chemin optique est de 2mm, à la concentration 4mg/mL pour garder une densité optique inférieure à 1. On observe sur les spectres superposés (Fig. 4.113) qu'il existe un recouvrement spectral entre l'émission de toutes les molécules organiques et l'absorption des QDs. Il y a donc une possibilité de transfert d'énergie entre AlQ_3, BCP, PVK et les QDs. Dans ce travail nous négligerons le transfert du PVK vers les QDs car le PVK a un faible rendement quantique et par conséquent une courte durée de vie qui dévaforise le transfert d'énergie.

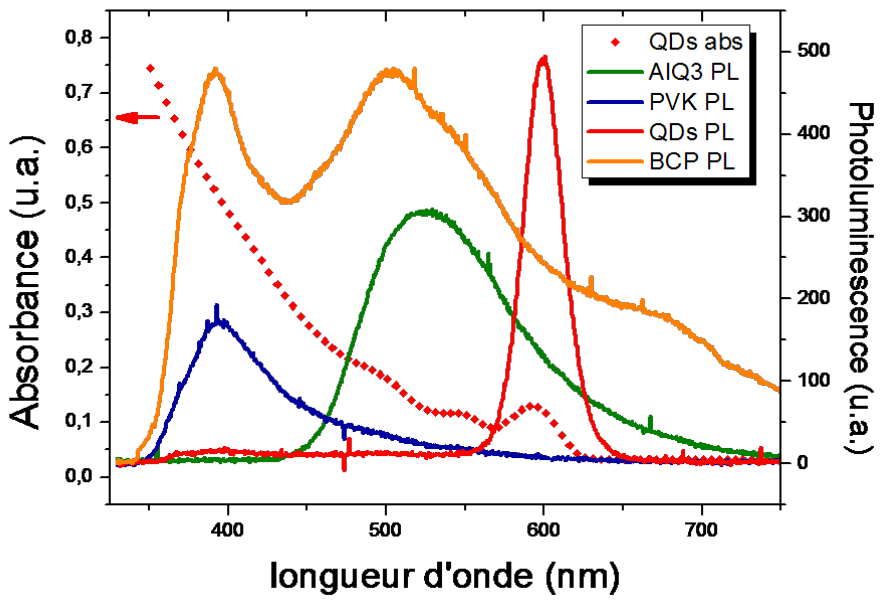


FIGURE 4.113 – Spectres de Photoluminescence (PL) de films de PVK, AlQ_3, BCP et QDs sur substrat de quartz and spectre d'absorption normalisé d'une solution de QDs

Selon la théorie de transfert d'énergie de Förster [171], la vitesse de transfert d'énergie [86] d'un état donneur vers un état accepteur est donnée par l'expression (4.20) :

$$k_F \propto \left(\frac{R_F}{r}\right)^6 \tag{4.20}$$

où r est la distance effective qui sépare les molécules donneur et accepteur et R_F est le rayon de Förster. Il représente une distance entre l'accepteur et le donneur, pour laquelle l'efficacité du transfert d'énergie est de 50%, l'efficacité étant donnée par

86. en anglais, Transfer rate

l'expression $E = \frac{1}{1+(R/R_0)^6}$ [87]. Le rayon de Förster est donné par l'expression suivante (4.21) [172] :

$$R_F^6 = \frac{9000(\ln 10)\kappa^2\Phi_D}{128\pi^5 N_A n^4} \int F_D(\lambda)\epsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda \tag{4.21}$$

Cette relation est réarrangé selon l'expression suivante (4.22) (avec R_F en Å, λ en nm et ϵ_A en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ (l'intégrale de recouvrepment est en $L.mol^{-1}.cm^{-1}.nm^4$) :

$$R_F = 0,2108 \left[\frac{\kappa^2\Phi_D}{n^4} \int F_D(\lambda)\epsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda\right]^{1/6} = 0,2108 \left[\frac{\kappa^2\Phi_D}{n^4} \int \frac{F_D(\overline{\nu})\epsilon_A(\overline{\nu})}{\overline{\nu}^4} d\overline{\nu}\right]^{1/6} \tag{4.22}$$

Cette expression est valide si le donneur et l'accepteur sont ponctuels. Les différents termes qui apparaissent dans le dernière expression sont :
Φ_D est le rendement quantique de fluorescence du donneur ; $\overline{\nu} = 1/\lambda(cm^{-1})$ désigne le nombre d'onde, $F_D(\overline{\nu})$ est le spectre de fluorescence normalisé du donneur ($\int_0^\infty F_D(\overline{\nu})d\overline{\nu} = 1$, et $\epsilon_A(\overline{\nu})$ est le spectre d'extinction molaire de l'accepteur. N_A est le nombre d'Avogadro
$\kappa = \cos\theta_{DA} - 3\cos\theta_D\cos\theta_A = \sin\theta_D\sin\theta_A\cos\phi - 2\cos\theta_D\cos\theta_A$ est le facteur géométrique d'orientation relative des dipôles de transition entre l'accepteur (Å) et le donneur (D) [172, 132, 107].

- Si D et A tournent à une fréquence $\kappa \gg \tau^{-1}$ (cas d'une solution), alors $\kappa = 2/3$. C'est la valeur habituellement utilisé dans la littérature [111, 107]
- Si D et A sont immobiles sans orientation préferentielle (cas des amorphes), alors $\kappa^2 = 0,475$ [173].

n est l'indice de réfraction du milieu (solvant en phase liquide, AlQ_3 en phase solide) et est supposé égale au matériau organique n=1,5, tout du moins dans la zone de transparence.

De cette expression, on trouve pour l'intégrale la valeur 4,70.10$^{16}M^{-1}cm^{-1}nm^4$ dans le cas du donneur AlQ_3, et on peut déduire que $R_F = 7nm$ en prenant Φ_D=30% [174].

Pour le donneur BCP, qui est une azine aromatique du genre phénanthroline, l'état singulet le plus bas est $^1n\pi^*$ et le triplet peut aussi être $^3n\pi^*$; les rendements quantiques de ces états sont de toute façon très faibles. Il s'ensuit que le rayon R_F de la BCP est très petit, ce qui se traduit par une faible probabilité de transfert à longue distance. Le recouvrement spectral (l'intégrale souvent notée J) est en fait plus petit pour l'AlQ_3 que pour la BCP, mais ce désavantage est plus que compensé par la force d'oscillateur bien supérieure de la fluorescence de l'AlQ_3. Un certain nombre d'auteurs ont calculé des rayons de Förster dans des systèmes où les entités D et A forment un mélange [102, 127, 107, 92, 83, 82], ou bien sont des couches distinctes [111, 127, 97, 96, 93, 176, 92]. Les différentes valeurs sont reportées dans le tableau 4.29

87. Les interactions intermoléculaires de type dipôle-dipôle en rotation, ainsi que les interaction de type London sont en $1/R^6$, alors que dans le cas statique (en milieu rigide) les interactions sont en $1/R^3$

Donneur	Accepteur	Rayon de Förster* (nm)	Référence
AlQ_3, BCP	CdSe/ZnS (606nm)	7nm, faible	thèse
spiroTPD, TPBi	CdZnSe (647nm)	?	Anikeeva et al. [102]
	CdSe/ZnS (600nm)	?	Anikeeva et al. [102]
	ZnSe/CdSe/ZnS (540nm)	?	
	ZnCdS (460nm)	?	
	ZnCdS (490nm)	?	
	ZnCdS (460nm),(490nm)	?	
TPD, AlQ_3	CdSe/ZnS (604nm)	7,5nm	Anikeeva et al. [100]
PSF	CdSe/ZnS (630nm)	4-6nm	Chin et al. [111]
BADF	CdSe/ZnS (605nm)	?	Ahn et al. [127]
TPD, AlQ_3	CdSe/ZnS (620nm)	?	Anikeeva et al. [99]
	ZnSe/CdSe (540nm)	?	
	ZnCdS (440nm)	?	
PF2/6	CdSe/ZnS (620nm)	6,7-7nm	Kaufmann et al. [175]
PVK	CdSe (560nm)	3-5nm	Tang et al. [97]
CBP	CdSe(1,5nm)/ZnS	2,3nm	Rizzo et al. [107]
PVK	CdSe/CdS (530nm)	?	Xuan et al. [96]
CBP, AlQ_3	CdSe(1,89nm)/ZnS	?	Li et al. [95]
	CdSe(2,37nm)/ZnS	?	
	CdSe(5,11nm)/ZnS	?	
PPF-MEH	CdSe/ZnS (630nm)	3-5nm	Li et al. [93]
PDFC	CdSe/ZnS (5,1± 0,6)	5,6± 0,2	Anni et al. [176]
PDHFPPV	CdSe (≈ 3nm)	?	Park et al. [92]
	CdSe (≈ 3nm)	?	
TPD, AlQ_3	CdSe(5,8nm)/ZnS	?	Coe-sullivan et al. [83]
TPD	CdSe/ZnS (562nm)	?	Coe et al. [82]

TABLE 4.29 – Rayons de Förster trouvés dans la littérature (* On peut noter que dans certaines publications, bien qu'il soit fait mention d'un transfert de Förster, aucune valeur de R_F n'est donnée, ce qu'on a représenté par un point d'interrogation)

4.3.2 Caractéristiques courant-tension

Les courbes caractéristiques densité de courant-tension appliquée J-V sont obtenues à l'aide du montage d'Electroluminescence en transitoire, longuement illustré au chapitre 2 (Tension de forme trapézoïdale, montée $10\mu s$, palier $50\mu s$, descente $10\mu s$, fréquence 1Hz).

4.3.2.1 Diodes avec cathode en aluminium

Description des caractéristiques D'après les caractéristiques courant-tension J-V (Fig. 4.114), le courant suit une loi exponentielle pour les OLED PVK/QDs/AlQ_3 et PVK/QDs/BCP/AlQ_3 (Fig. 4.114a,b), laquelle loi apparait linéaire en représentation semi-logarithmique (Fig. 4.114d,e), avec un comportement rectifiant. Les courbes sont en plus concourantes en représentation semi-logarithmique ce qui montre que la tension seuil est à peu près identique (≈5V pour la série PVK/QDs/AlQ_3 et ≈2,5V pour la série PVK/QDs/BCP/AlQ_3).

En revanche, si la couche d'AlQ_3 dans la structure tricouche est remplacée par une couche HBL de BCP (PVK/QDs/BCP), non seulement la densité de courant augmente de manière significative (Fig. 4.114e) tout en continuant à diminuer avec le taux de couverture, mais de plus la loi exponentielle s'estompe, et le comportement rectifiant disparait pour laisser place à des courbes de formes plutôt symétriques. Pour ces diodes, la courbe est sous-linéaire en représentation semi-log (Fig. 4.114f insert), la linéarité s'obtient en représentation log-log (Fig. 4.114f), aussi les courbes paraissent être parallèles ; la tension nécessaire pour obtenir le même courant augmente donc avec le taux de couverture des QDs.

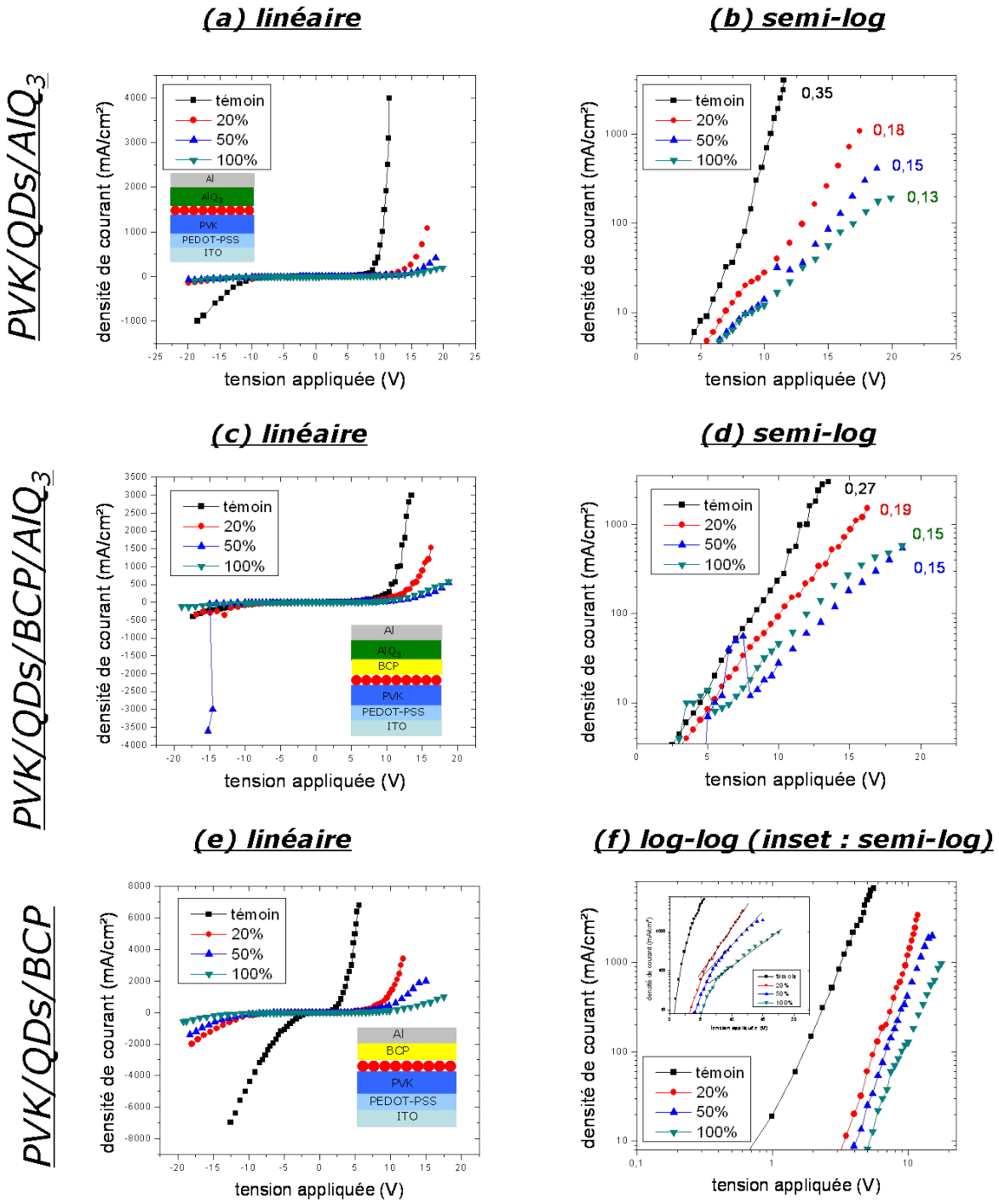


FIGURE 4.114 – Caractéristiques Courant-Tension (J-V) des QD-LEDs avec cathode en Aluminium et pour différents taux de couverture ; PVK/QD/AlQ_3. (a) linéaire, (b) semi-log ; PVK/QD/BCP/AlQ_3. (c)linéaires ,(d) semi-log ; PVK/QD/BCP. (e) linéaire, (f) log-log (insert a,c,e : schéma de l'OLED, insert f : semi-log)

Analyse quantitative des caractéristiques Le courant est à priori dominé par le flux des porteurs majoritaires qui dans notre cas sont les trous, étant donné que la barrière à l'anode ($E_{PVK} - E_{PEDOT-PSS} \approx 0,6eV$) est plus petite que la barrière vue par les électrons à la cathode (1eV) (fig. 4.110).

Il y a tout lieu de penser que dans les diodes PVK/QDs/AlQ_3 et PVK/QDs/BCP/AlQ_3, le courant à travers l'anode est limité par l'injection et suit une loi d'émission de champ de type Richardson-Schottky (4.23) (Cf. Chapitre 1) à champ moyen.

$$J_0 = AT^2 e^{\frac{-\phi_B - \sqrt{\frac{q^3 E}{4\pi\epsilon}}}{kT}} \tag{4.23}$$

En effet en représentation Richardson-Schottky $\ln(J)$ vs. $\sqrt{E}$ donne bien des courbes linéaires (Fig. 4.115a,c) entre 9.10^6V/m et $2,6.10^8$V/m. Le champ électrique appliqué $E = \frac{V_{appl}}{d}$ s'applique sur l'épaisseur totale $d = d_{PVK}+d_{QDs}+d_{AlQ_3} = 15+5+20 = 40nm$ pour les diodes PVK/QDs/AlQ_3 et $d = d_{PVK} + d_{QDs} + d_{BCP} + d_{AlQ_3} = 15 + 5 + 20 + 20 = 60nm$ pour les diodes PVK/QDs/BCP/AlQ_3 [88]. Ceci suppose que la chute de potentiel soit idéalement répartie.

La deuxième partie linéaire de plus grande pente sur ces courbes en représentation RS (Fig. 4.115a,c) à partir de $2,6.10^8$V/m laisse à penser que le courant suit ensuite une loi tunnel de type Fowler-Nordheim (4.24) (Cf. Chapitre 1),

$$J_0 = \frac{q^3 E^2}{8\pi h \phi_B} e^{-\frac{4}{3}\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}\frac{\phi_B^{3/2}}{qE}} \tag{4.24}$$

On vérifie en effet qu'à haut champ les courbes en représentation Fowler-Nordheim $\log(J/E^2)$ vs. 1/E sont linéaires (Fig. 4.115b,d). Pour ces parties de courbes, on a calculé la pente b afin d'extraire la valeur du potentiel ϕ_B (Tab. 4.31), conformément à la relation $ln(\frac{J_0}{E^2}) \propto -\frac{b}{E}$ avec b=$6,83.\phi_B^{3/2}$ en prenant les constantes dans les unités S.I. sont : la constante de Planck réduite $\hbar = 6,582.10^{-16}eV.s$, la charge élementaire de l'électron $q = 1,602.10^{-19}C$, et la masse de l'électron $m = 510,99keV.c^{-2}(= 9,109.10^{-31}kg)$. Les valeurs déterminées pour ϕ_B sont reportées dans le tableau 4.31.

Diodes	pente(10^8)	ϕ_B (eV) calculé	erreur relative(%)
PVK/AlQ_3	$\approx -2,68 \pm 0,14$	$\approx 0,53$	11%
PVK/QDs 20%/AlQ_3	$\approx -1,83 \pm 0,17$	$\approx 0,41$	31,6%
PVK/QDs 60%/AlQ_3	$\approx -1,47 \pm 0,21$	$\approx 0,36$	40%
PVK/QDs 100%/AlQ_3	$\approx -0,86 \pm 0,07$	$\approx 0,25$	58%
PVK/AlQ_3	$\approx -1,65 \pm 0,09$	$\approx 0,39$	35%
PVK/QDs 20%/BCP/AlQ_3	$\approx -0,87 \pm 0,05$	$\approx 0,25$	58,3%
PVK/QDs 60%/BCP/AlQ_3	$\approx -0,73 \pm 0,03$	$\approx 0,22$	63,3%
PVK/QDs 100%/BCP/AlQ_3	$\approx -0,57 \pm 0,02$	$\approx 0,20$	66,6%

TABLE 4.30 – Calcul des barrières de potentiels ϕ_B des courbes Fowler-Nordheim pour les diodes PVK/QDs/AlQ_3 et PVK/QDs/BCP/AlQ_3 avec cathode en Aluminium

On s'attend donc à trouver des valeurs qui s'approchent de la barrière vue par les trous à l'anode, à savoir $|W(PEDOT - PSS) - HOMO(PVK)|$=$|5,2 - 5,8|$=0,6eV. Or on constate que plus le taux de couverture des QDs augmente et plus la barrière calculée diffère de la barrière théorique de 0,6eV. On pourrait penser que la présence

88. On suppose que l'épaisseur de la couche de QDs est de 5nm

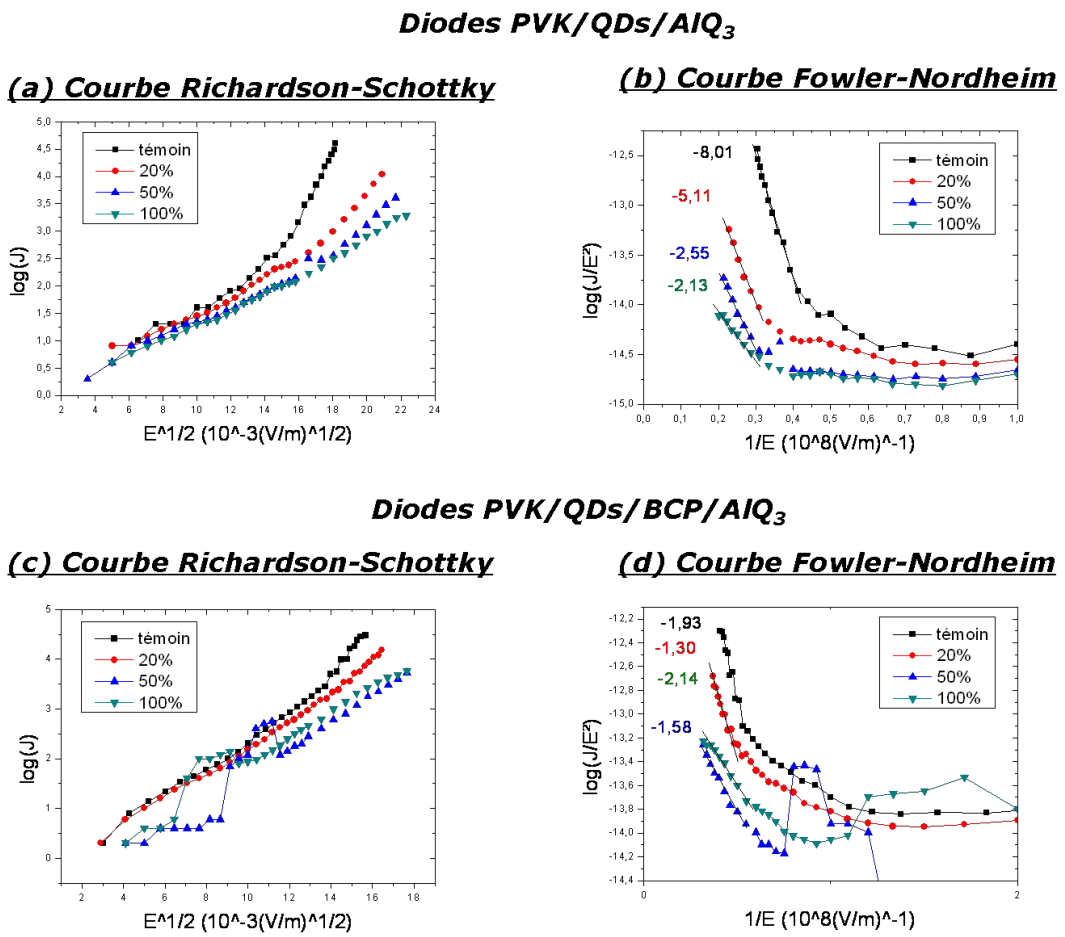


FIGURE 4.115 – Courbes Richardson-Schottky (RS) (a), (c) et Fowler-Nordheim (FN) (b), (d) des OLEDs PVK/QDs/BCP/AlQ_3 et PVK/QDs/BCP avec cathode en Aluminium

de QDs modifie directement la barrière de potentiel à l'anode, ce qui semble difficile à concevoir, ou bien de manière indirecte en affectant le champ sur les QDs dans le compartiment anodique à travers un mécanisme à l'interface impliquant les charges, à savoir les trous qui s'accumulent ou qui se recombinent, les électrons qui se piègent ou se recombinent. En tout cas, l'interface QD-organique y est pour quelque chose, car en ajoutant une couche de BCP, on trouve des valeurs de ϕ_B calculées plus petites.

Pour les diodes PVK/QDs/BCP, la densité de courant qui est linéaire en représentation log-log (Fig. 4.114f) semble suivre dans un premier temps une loi de courant limité par la charge d'espace (SCLC) (loi de Mott-Gurney) pour les cas témoin et 20% (pente ≈2) :

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8}\epsilon\epsilon_0\frac{\mu V^2}{d^3} \tag{4.25}$$

Alors que dans les cas 50% et 100%, le courant semble ohmique (pente≈1).

Puis dans un deuxième temps, le courant entre dans un régime de conduction appelé TCL (Trap-charge limited current) où les pentes sont supérieures à 2, selon l'expression :

$$J_{TCL} = N_C \mu_e q^{l-1} \left(\frac{2l+1}{l+1}\right)^{l+1} \left(\frac{\epsilon l}{N_t(l+1)}\right)^{l} \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}} \tag{4.26}$$

$l = T_t/T$ est le paramètre de l'exposant où T_t (en K) est la température caractéristique des pièges, μ_e est la mobilité des électrons, N_C est la densité d'état dans le niveau LUMO, N_t (cm^{-3}) est la densité totale des électrons piégés, $\epsilon = 3$ est la permittivité relative de la couche organique, $\epsilon_0 = 8,85.10^{-12} A.s.V^{-1}.m^{-1}$ est la constante diélectrique du vide, d est l'épaisseur des couches organiques.

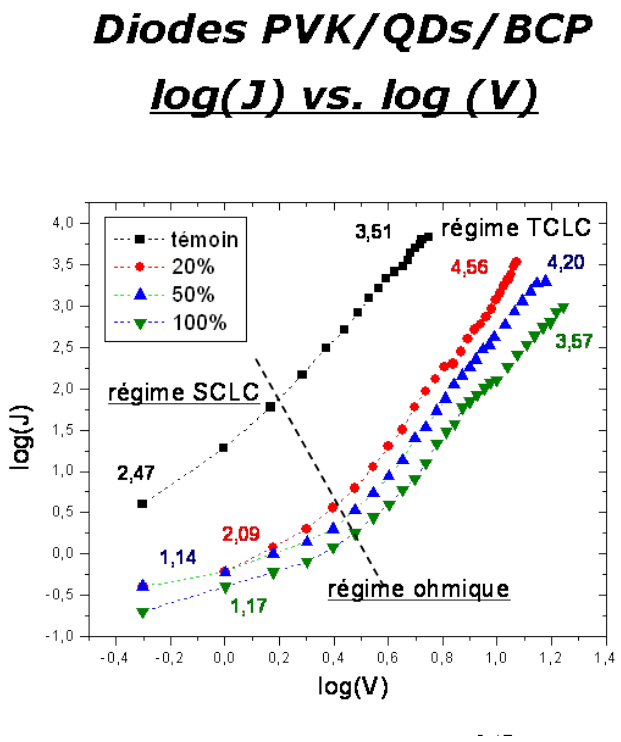


FIGURE 4.116 – Représentation log-log des caractéristiques courant-tension (J-V) des diodes PVK/QD/BCP (cathode en aluminium), avec les pentes du régime SCLC et ohmique et le régime TCLC

Pour ces diodes, il existerait un contact ohmique à l'origine du courant limité par le volume. Mais alors comment l'expliquer, étant donné que les deux électrodes sont bloquantes ? L'apparition du contact ohmique serait due à la présence du BCP qui au contact de l'Aluminium crée des états d'énergie à l'interface métal-organique qui faciliterait l'injection des électrons. Cette hypothèse semble plausible dans la mesure où Wang et al. [177] ont attribué l'amélioration du rendement de leur dispositif à la formation à l'interface Al/BCP, sous l'effet du champ électrique, d'un complexe cationique $[(Al)_x(BCP)_y]^{3+}$ formé par diffusion d'ions Al^{3+} dans la couche de BCP, et qui améliorerait l'injection des électrons en augmentant le champ à la jonction métal-organique. De même Khan et al. [178] ont étudié le mécanisme d'injection dans le BCP.

Observation du courant en polarisation inverse Les OLEDs PVK/QDs/BCP, qui fonctionnent avec un courant important, montrent une symétrie beaucoup plus grande entre les polarisations directe et inverse (fig. 4.117), avec toutefois un courant

moindre en inverse dans tous les cas. Cela ne peut être une conséquence que du remplacement à la cathode d'une interface AlQ_3/Al par BCP/Al. Comme il est très peu probable qu'ITO puisse injecter des électrons en polarisation inverse (bien qu'on n'ait pas vérifié s'il y avait une émission d'électroluminescence ou non), cela veut dire que le courant inverse est unipolaire, et serait donc un courant de trous injecté par l'électrode Al. En sens direct, l'injection est bipolaire et il y a un courant de recombinaison. Il semble donc que le BCP réagisse avec l'Aluminium, et l'électrode devient capable d'injecter aussi bien des trous que des électrons en quantité importante. L'allure des courants, en loi de puissance, a montré que ce n'est pas une limitation par l'injection qui opère. Le diagramme d'énergie laisse supposer, lui, que en polarisation inverse, les trous injectés à partir de l'aluminium ne verront pas une grande barrière. Pour la diode sans QDs, le courant inverse semble effectivement proche d'un régime de limitation par la charge d'espace (pente voisine de 2).

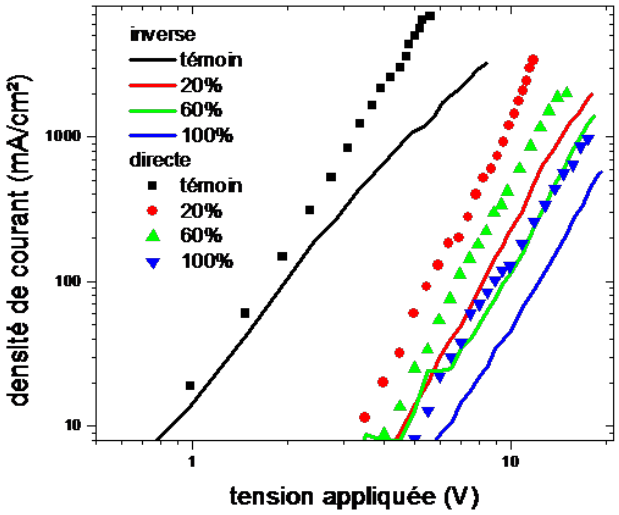


FIGURE 4.117 – Superposition des caractéristiques courant-tension (J-V) (en log-log) des diodes PVK/QD/BCP en polarisation inverse (en tirets) et directe (en continu)

4.3.2.2 Diodes avec cathode en calcium

Description des caractéristiques Si on change la cathode d'aluminium pour une cathode en Calcium, on constate que les caractéristiques J-V suivent une loi exponentielle (Fig. 4.118a) dans les diodes PVK/QDs/AlQ_3, car en représentation semi-log (Fig. 4.118b), les courbes sont linéaires avec des pentes qui diminuent avec le taux de couverture des QDs. Dans les diodes avec BCP, PVK/QDs/BCP/AlQ_3 et PVK/QDs/BCP, les caractéristiques J-V (Fig. 4.118c,e) deviennent linéaires en représentation log-log (Fig. 4.118d,f), tandis qu'avec une cathode en Aluminium, ceci était observé seulement dans les diodes PVK/QDs/BCP. De plus on remarque que le courant diminue avec la présence de QDs, mais pas avec le taux de couverture des QDs et on distingue 2 régimes linéaires en représentation log-log pour les diodes PVK/QDs/BCP (Fig. 4.118f), comme dans le cas précédent d'une cathode en Aluminium (fig. 4.114f).

Analyse quantitative Pour les diodes sans BCP, PVK/QDs/AlQ_3, le courant est limité par l'injection (Fig. 4.118a), et suit une loi RS par émission de champ (Fig. 4.119a) puis une loi tunnel (Fig. 4.119b) dont on a calculé la barrière de potentiel comme dans les cas avec cathode en Aluminium. Les valeurs trouvées tournent autour de 0,4eV, valeur correspond à la barrière vue par les trous à l'anode. On s'attendrait à ce que le courant soit limité par le volume, puisqu'on a mis une cathode ohmique en Calcium. On a donc un courant limité par l'injection à l'anode en ITO, et les porteurs majoritaires sont les trous.

Diodes	pente(10^8)	ϕ_B (eV) calculé	erreur relative(%)
PVK/AlQ_3	$\approx -1,49 \pm 0,07$	$\approx 0,36$	40%
PVK/QDs 20%/AlQ_3	$\approx -1,44 \pm 0,11$	$\approx 0,35$	41,6%
PVK/QDs 60%/AlQ_3	$\approx -1,39 \pm 0,07$	$\approx 0,34$	43,3%
PVK/QDs 100%/AlQ_3	$\approx -1,34 \pm 0,06$	$\approx 0,34$	43,3%

TABLE 4.31 – Calcul des barrières de potentiels ϕ_B à partir des courbes Fowler-Nordheim pour les diodes PVK/QDs/AlQ_3 avec cathode en calcium

Pour les diodes PVK/QDs/BCP/AlQ_3, les pentes calculées à haut champ sont proches de 4 (Fig.4.119c). Toutefois on assiste à une diminution importante de l'intensité (quelques centaines de mA/cm^2). On a vraisemblablement un courant limité par le volume, dû à la présence de BCP. Les pentes proches de 1 calculées (fig. 4.119c) dans le premier régime font penser un régime ohmique, et les pentes supérieures à 2 à un régime TCLC.

Pour les diodes PVK/QDs/BCP, le courant est aussi limité par le volume, mais le fait de rajouter une couche de BCP n'augmente pas pour autant le courant circulant dans les diodes, si on compare les diodes témoin avec BCP (Fig. 4.118d) et avec AlQ_3 (Fig. 4.118a). Ceci est à mettre sur le compte d'un meilleur équilibre entre le flux des électrons et le flux des trous car si un flux de trous vient s'ajouter au courant majoritaire d'électrons, ce flux sera stoppé par la couche de BCP qui, rappellons-le, est un matériau bloqueur de trous. De même le fait d'ajouter des QDs fait diminuer le courant, en introduisant des pièges à électrons qui augmentent la concentration d'électrons à l'interface et par voie de conséquence diminuent le champ dans le compartiment cathodique. Les lignes de champ dans le compartiment anodique s'étendent de l'anode vers les QDs, et les trous vont être stoppés non seulement par les QDs dans le cas

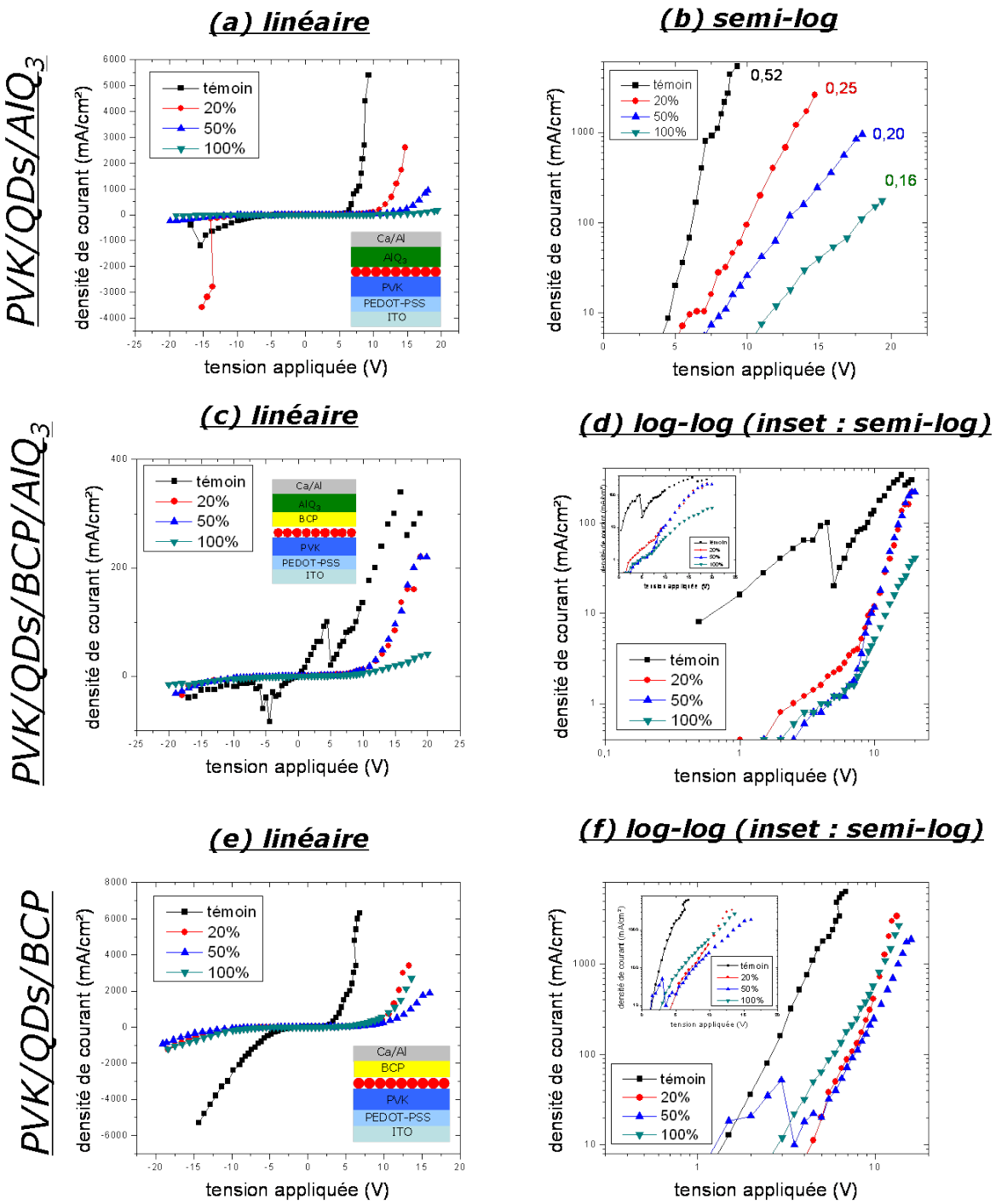


FIGURE 4.118 – Caractéristiques Courant-Tension (J-V) des QD-LEDs utilisant une cathode en calcium avec différents taux de couverture ; PVK/QD/AlQ_3. (a) linéaire, (b) semi-log ; PVK/QD/BCP/AlQ_3. (c) linéaire, (d) log-log (insert : semi-log) ; PVK/QD/BCP (e) linéaire, (f) log-log (insert : semi-log)

fortement concentré (100%), mais aussi par la BCP dans le cas faiblement concentré (20%). C'est pourquoi le courant varie peu avec le taux de couverture.

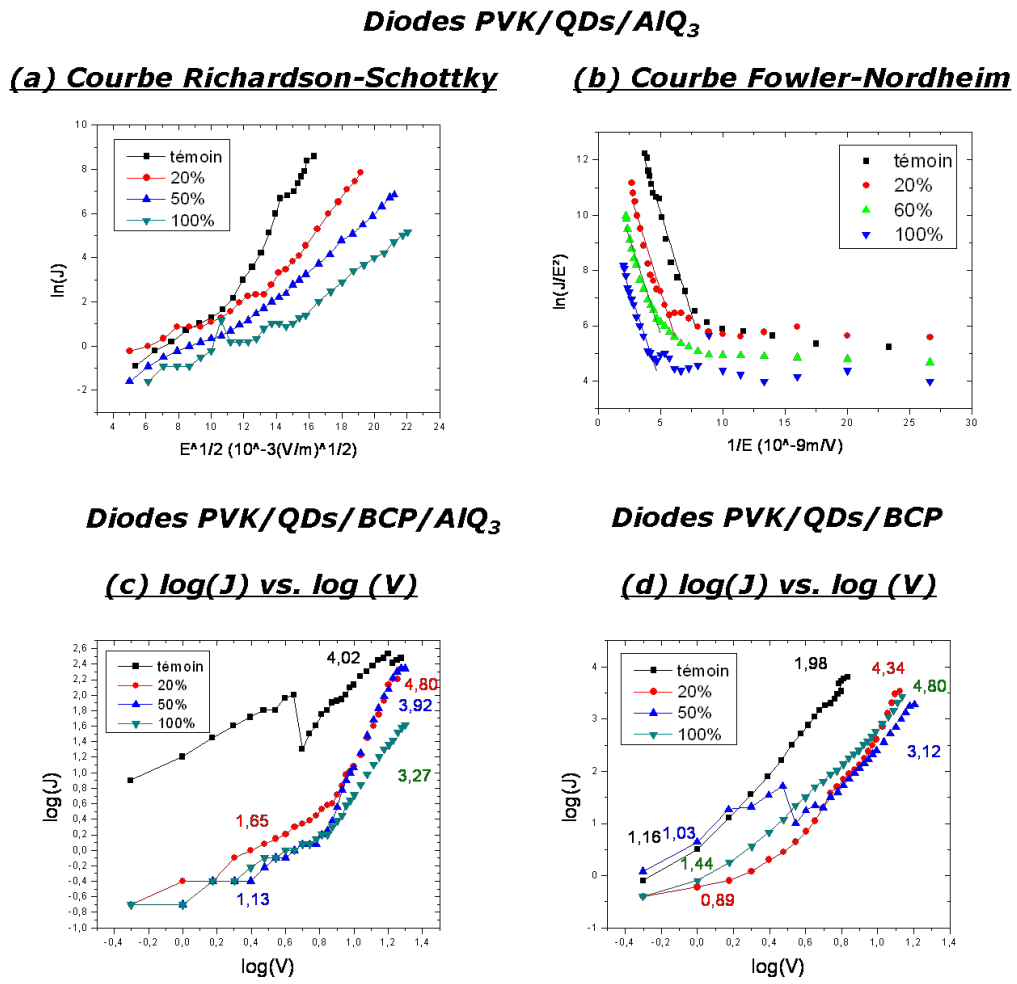


FIGURE 4.119 – (a) Courbes Richardson-Schottky $\log(J) vs \sqrt{E}$ et (b) Fowler-Nordheim (FN) $\log(J/V^2) vs (1/E)$ des OLEDs PVK/QDs/AlQ_3. Représentation log-log des caractéristiques des diodes PVK/QDs/BCP/AlQ_3 (c) et PVK/QDs/BCP (d) (cathode en calcium)

Le calcium dans la littérature Holmes et al. [179] a décrit une expérience où il évapore du Ca sur une diode sous ultravide, puis sous des vides de moins en moins bons. Il observe que sous UHV, il n'y a pas d'injection, et que celle-ci croît si on dégrade le vide jusque $10^{-7} - 10^{-6}$ torr, puis décroit ensuite. Il y a compétition entre 2 phénomènes : une réaction chimique sous UHV avec le milieu organique, qui produit une barrière qui empêche l'injection, et une réaction avec O_2 adsorbé qui produit un oxyde. Cet oxyde empêche la réaction précédente et forme également une couche qui favorise l'injection par émission de champ ou effet thermoionique assisté. Quand il y a trop de O_2 cette couche devient trop épaisse et l'injection en est diminuée. On peut en conclure, qu'il est difficile de modéliser une diode utilisant une cathode en calcium, dont le comportement va fortement dépendre des conditions d'évaporation de ce dernier.

Interprétation des mécanismes microscopiques On peut distinguer 2 régions au voisinage de l'interface dans AlQ_3 avec QDs (Fig. 4.120). La distance de Förster est plus petite que la taille des trous des couches de QDs discontinues. Les îlots paraissent donc, pour ce qui concerne le transfert, plus grands que leur taille réelle (Fig. 4.106).

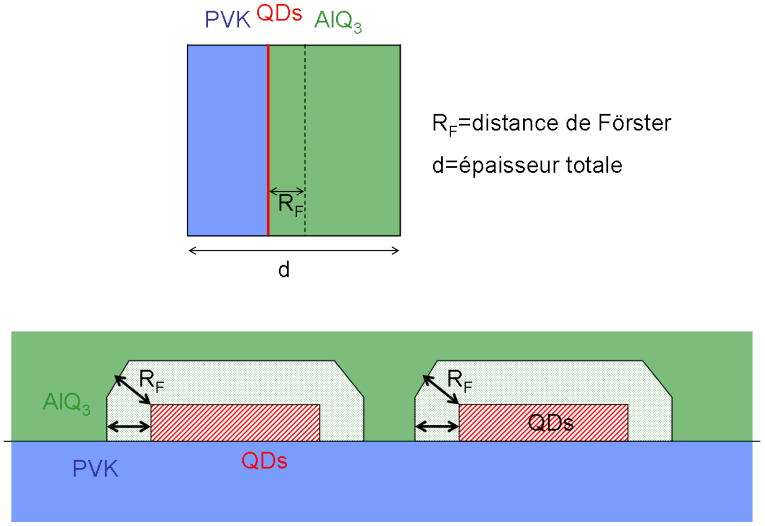


FIGURE 4.120 – Schéma montrant une couche d'une OLED avec la zone distance de Förster autour des îlots de QDs

Pourquoi les QDs s'opposent-ils au passage du courant, et d'abord pour une couverture totale ? Dans le sens direct ITO injecte des trous qui s'arrêtent au niveau de la couche compacte de QDs. Si la cathode injecte des électrons, ceux-ci arrivent aux QDs et une recombinaison peut avoir lieu (les électrons ne peuvent aller plus loin). Dans ce cas, le courant est égal au courant de recombinaison et deux situations sont possibles :

1. la cathode est capable d'injecter tout le courant d'électrons nécessaire. Le courant est alors limité par la vitesse de recombinaison ;
2. la cathode ne peut injecter un courant significatif d'électrons que si une accumulation de trous se produit prélablement à l'interface AlQ_3/cathode, y causant un champ électrique élevé et une injection par émission de champ

Si 1) est vrai, il faut réfléchir aux mécanismes microscopiques de recombinaison électrons-trous au niveau des QDs. Si 2) est vrai, la disparition du courant (et donc de l'électroluminescence) se comprend aussitôt.
Que se passe-t'il à plus faible concentration de QDs ? L'interface où se trouvent les QDs est alors moins continue ; il existe des zones compactes de QDs (A) et des zones sans QDs (B). Ces zones ont des dimensions typiques supérieures aux épaisseurs des couches. Il y a plusieurs types de ligne de courant (fig. 4.121) ; celles de type 1 sont grosso-modo celles d'une diode sans QDs. Elles permettent aux trous d'atteindre la cathode, et les zones correspondantes seront activées et pourront alors injecter des électrons. La cathode elle-même est activée de façon spatialement discontinue, en somme sur une surface comparable à celle des zones. Les lignes en tirets délimitent les régions où un transfert de Förster vers les QDs sera efficace. L'efficacité de ce transfert sera proportionnelle au périmètre des îlots des zones sans QDs. Les lignes de type 2 conduisent uniquement à des recombinaisons à l'interface organique-organique, sans transfert, et deviennent moins probables aux gros taux de couverture. Ces prédictions très simples

sont directement comparables à l'expérience. Pour résumé grossièrement la recombinaison, donc le courant varie de façon inverse au taux de couverture, tandis que l'émission lumineuse est proportionnelle au périmètre total des îlots. Celui ci est nul pour les trous aux deux limites 0 et 100%, mais passe par un maximum qui dépend de la forme des îlots.

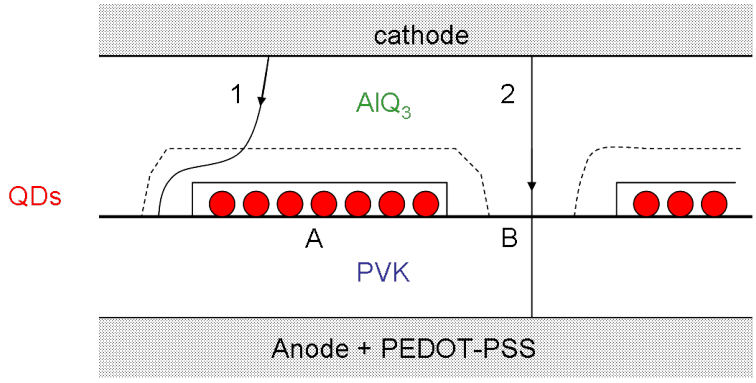


FIGURE 4.121 – Schématisation du trajet des électrons dans la structure PVK/QD/AlQ_3

4.3.3 Electroluminescence

4.3.3.1 Diodes avec cathode en aluminium

En ce qui concerne l'électroluminescence dans la diode témoin PVK/AlQ_3, l'émission provient uniquement d'AlQ_3. La barrière rencontrée par les électrons (1eV) à l'interface PVK/AlQ_3 est plus grande que celle rencontrée par les trous (0,8eV) ; il s'ensuit que les excitons vont se former préférentiellement dans la couche d'AlQ_3. Dans les diodes PVK/QDs/AlQ_3 l'émission a deux contributions : une dominante à 600nm, et une petite vers 500nm. Ces deux signaux diminuent avec le taux de couverture (Fig. 4.122b,c,d) et pour le taux de couverture totale (100%), ces deux émissions sont très faibles et noyées dans le bruit de fond (Fig. 4.122d). L'émission à 600nm vient de l'émission des QDs, alors que l'émission à 500nm provient à priori de l'AlQ_3. Partant de l'idée de départ que, parmi les 2 processus connus qui contribuent à l'émission des QDs dans les QD-LEDs, l'excitation indirecte des QDs est la plus probable [100], il va de soi que le signal à 600nm résulte du transfert d'énergie des excitons formés dans l'AlQ_3 vers les QDs, tandis que le signal à 500nm serait en fait le signal résiduel, puisque le transfert vers les QDs peut ne pas être total. Pour essayer de valider cette hypothèse, nous avons introduit une couche de Bathocuproïne (BCP) bloqueuse de trous (HBL) de BCP d'épaisseur 20nm (ce qui est très supérieur au rayon de Förster R_F évalué au paragraphe 4.3.1), et ce délibérement pour empêcher le passage des trous dans la couche d'AlQ_3, et par voie de conséquence inhiber le transfert des excitons à partir d'AlQ_3. Dans la réponse en électroluminescence, on observe une émission à 600nm et encore une émission vers 500nm, mais très faible (Fig. 4.122f,g,h). On voit également une réduction de ces deux bandes avec le taux de couverture de QDs. Le signal à 500nm ne provient pas à priori de l'AlQ_3 à cause de la présence de BCP qui inhibe le transport de trous, mais peut provenir d'une autre espèce excitée, l'« exciplexe » qui se forme dans les ouvertures de la monocouche de QDs, là où les couches de part et d'autre, PVK et BCP, sont en contact. Dans la diode témoin, il n'y a aucune possibilité de piégeage des électrons par les QDs, c'est pourquoi on observe l'émission du PVK à 400nm, une émission importante de l'« exciplexe »à 500nm [180], et un épaulement à 700nm, attribué à une émission qui apparait donc à haut champ, appelée « électroplexe » [180, 162] (Fig. 4.122e). Il existerait un transfert d'énergie de Förster des exciplexes vers les QDs qui est très efficace. Pour les diodes, pour lesquelles on a substitué la couche d'AlQ_3, par une couche de BCP, on observe le même comportement (Fig. 4.122j,k,l). Pour la diode témoin, le signal est faible (Fig. 4.122i).

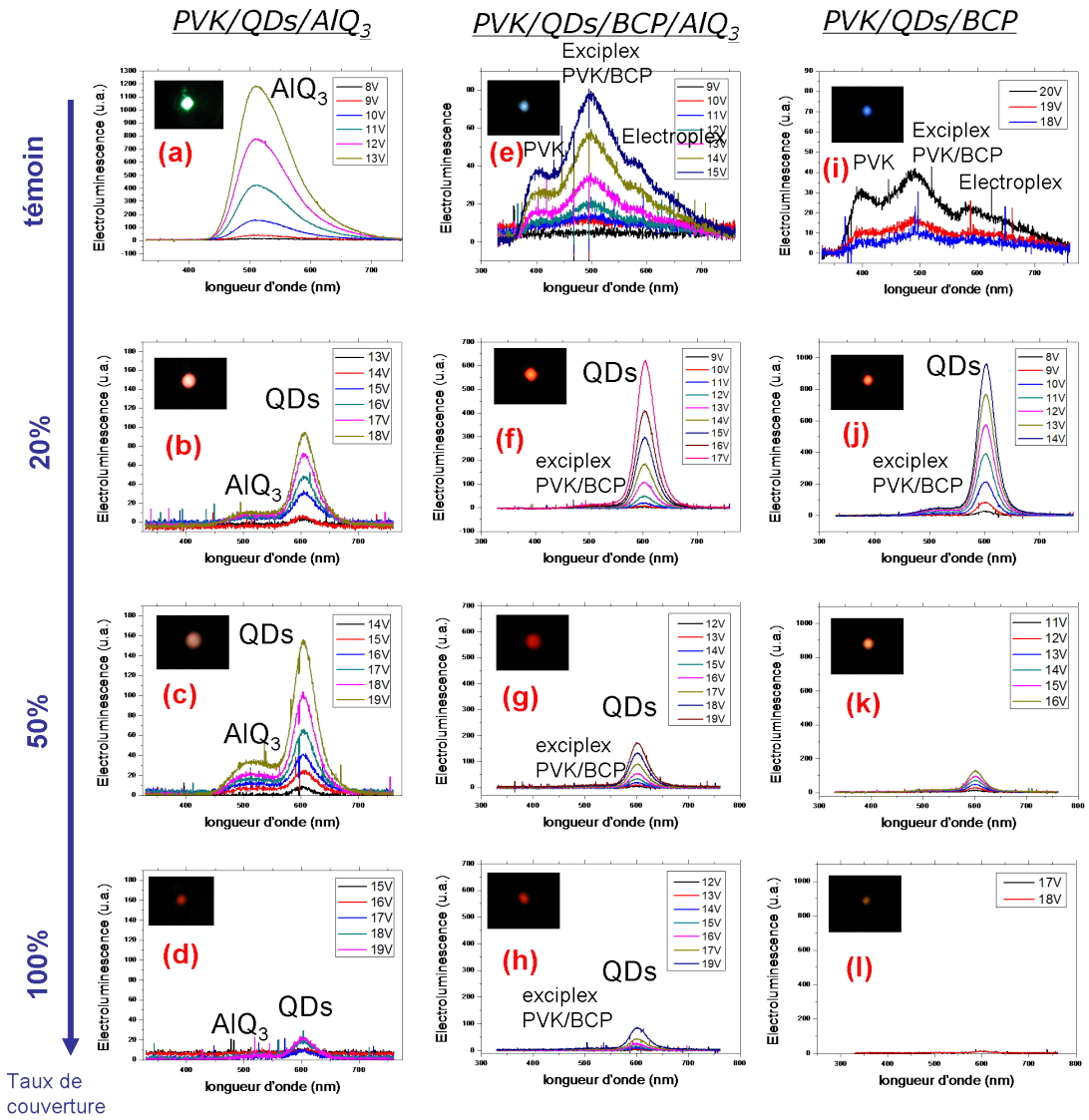


FIGURE 4.122 – Spectres d'électroluminescence (EL) des différentes QD-LEDs avec une cathode en aluminium ; première colonne PVK/QD/AlQ_3 ; deuxième colonne PVK/QD/BCP/AlQ_3 ; troisième colonne PVK/QD/BCP. (a),(e),(i) témoin. (b),(f),(j) $10mg.mL^{-1}$. (c),(g),(k) $15mg.mL^{-1}$ (d),(h),(l) $20mg.mL^{-1}$. Insert : photo de la diode fonctionnant à la tension maximale

En ce qui concerne les couleurs d'émission, les coordonnées CIE calculés (Cf. Annexe D.3) sont reportées dans le tableau 4.32 et le positionnement sur la figure 4.123 :

diode	**PVK/QDs/AlQ_3**	**PVK/QDs/BCP/AlQ_3**	**PVK/QDs/BCP**
témoin	(0,35 ;0.53)	(0,38 ;0.44)	(0,42 ;0.41)
20%	(0,59 ;0.39)	(0,61 ;0.38)	(0,60 ;0.38)
60%	(0,54 ;0.40)	(0,60 ;0.38)	(0,99 ;0.07)
100%	(0,54 ;0.41)	(0,58 ;0,39)	(0,54 ;0.41)

TABLE 4.32 – Coordonnées CIE des diodes hybrides avec cathode en aluminium

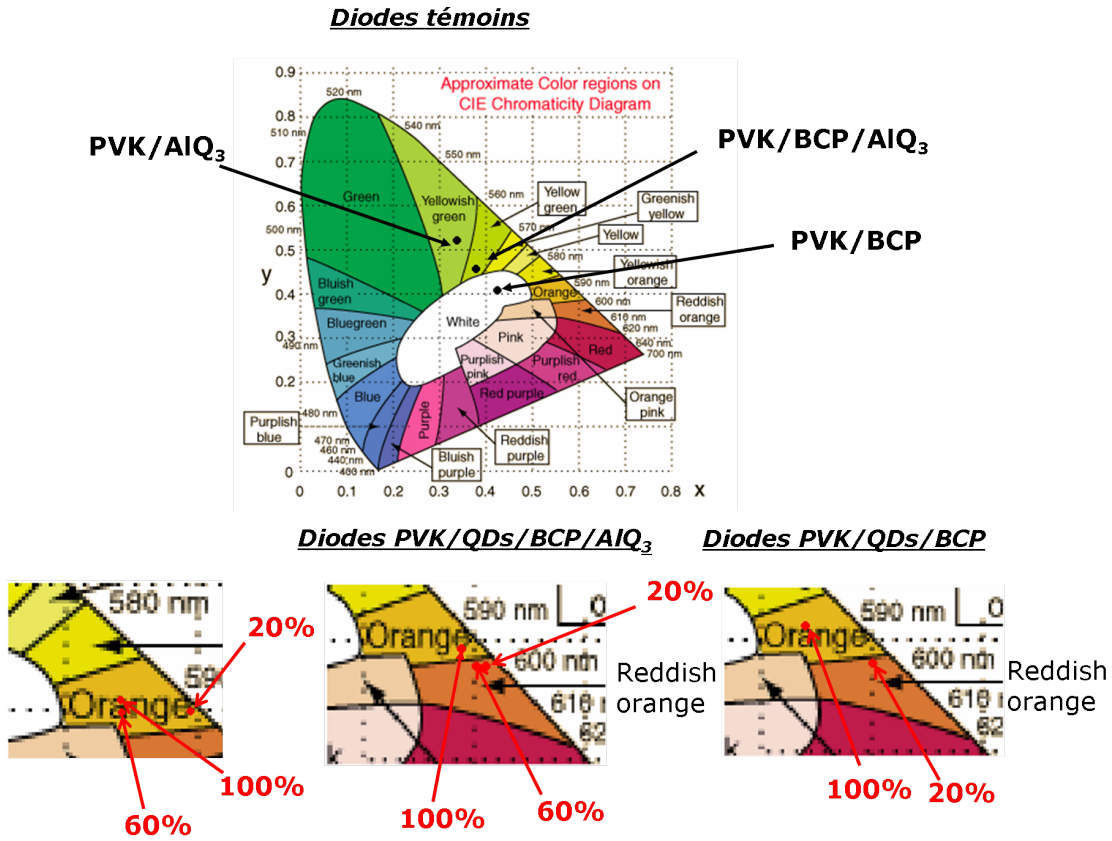


FIGURE 4.123 – Positionnement des coordonnées CIE sur le diagramme CIE pour les OLEDs avec cathode en aluminium

4.3.3.2 Diodes avec cathode en calcium

Avec une cathode en Calcium, on retrouve les mêmes signaux dans les diodes PVK/ QDs/AlQ_3, une émission à 500nm (AlQ_3) et une émission à 600nm (QDs) (Fig. 4.124b,c), une émission uniquement de l'AlQ_3 dans la diode témoin (Fig. 4.124a). Les intensités sont plus grandes que dans le cas des diodes sans calcium (Fig. 4.124). Pour le taux de couverture totale, les émissions disparaissent (Fig. 4.124d). Dans les diodes PVK/QDs/BCP, on a également les mêmes signaux, mais ces émissions augmentent avec le taux de couverture (Fig. 4.124f,g,h), de même la diode témoin PVK/BCP montre que le signal du PVK est plus grand que les signaux exciplexe PVK/BCP et électroplexe (Fig. 4.124e).

Dans la diode témoin PVK/AlQ_3 (Fig. 4.124a), les excitons se forment principalement à l'interface PVK/AlQ_3 comme dans la diode témoin PVK/AlQ_3 avec cathode en aluminium. Comme il y a plus d'électrons venant de la cathode en calcium, plus d'excitons sont créés et donc l'intensité de la lumière est plus grande. Si on rajoute les QDs (Fig. 4.124b,c,d), les excitons AlQ_3 présents en grand nombre vont transférer leur énergie aux QDs, c'est pourquoi l'émission des QDs est plus intense que dans les cas avec cathode en aluminium. Malgré tout, dans le cas de couverture totale (100%), l'émission disparait ; le courant est alors très faible (Fig. 4.118a). La diode PVK/QD/BCP/AlQ_3 où une couche supplémentaire de bathocuproïne a été ajoutée ne montre aucune électroluminescence. On pourrait se contenter simplement de remarquer que l'interface organique-organique où se produisent les recombinaisons a changé : les transferts d'excitation vers les Quantum Dots y seraient beaucoup moins efficaces qu'à

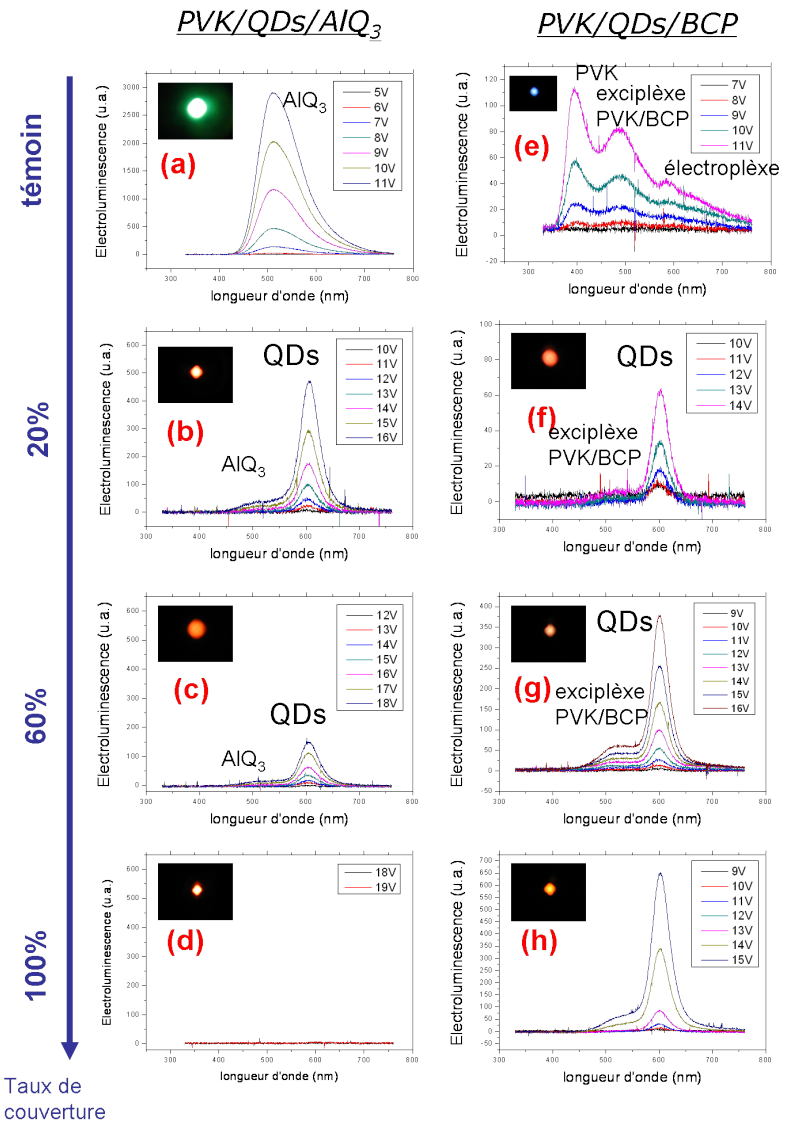


FIGURE 4.124 – Spectres d'électroluminescence (EL) des différentes QD-LEDs avec une cathode en calcium/aluminium ; première colonne PVK/QD/AlQ_3 ; deuxième colonne PVK/QD/BCP. (a),(e) témoin. (b),(f) $10mg.mL^{-1}$. (c),(g) $15mg.mL^{-1}$ (d),(h) $20mg.mL^{-1}$. Insert : photo de la diode fonctionnant à la tension maximale

partir de l'AlQ_3. Mais cette explication soulève une objection : il n'en est pas de même pour la diode équivalente, mais munie d'une cathode d'aluminium (Fig.4.122e,f,g,h). La différence pourrait être due à un piégeage important des électrons sur les QDs, facilité par les meilleures propriétés d'injection de la cathode. La présence d'un électron ou d'un trou excédentaire inhibe l'émission lumineuse du QD.
Si on remplace AlQ_3 par BCP, dans la diode témoin PVK/BCP, les trous ne peuvent pas pénétrer dans BCP (rôle du HBL), de même les électrons qui sont plus nombreux ne peuvent pas aller au delà de la barrière LUMO(PVK)-LUMO(BCP). Les recombinaisons se font au voisinage de cette interface, et on observe les émissions de l'exciplexe PVK/BCP, de l'électroplexe, et aussi du PVK qui est plus intense que les deux derniers, car le rendement de luminescence du PVK, même s'il est faible, est plus grand que ceux de l'exciplexe et de l'électroplexe.

Maintenant, une fois que des QDs ont été insérés dans les diodes avec BCP, la tendance observée devient absolument opposée à celle notée dans les autre cas, à savoir la diminution de l'émission au delà d'un certain taux de couverture des QDs. On a même l'impression que l'intensité de l'émission devient proportionnelle à leur nombre, ce qui serait le cas pour une recombinaison directe des porteurs sur eux. L'hypothèse 1 concernant les mécanismes microscopiques prévoyait ce comportement, qui suppose une cathode capable de fournir des électrons à volonté. Le mécanisme de recombinaison est alors l'étape limitante.

Les coordonnées CIE pour cette série de diodes sont également reportées dans le tableau qui suit (Tab. 4.33) et le positionnement sur la figure 4.125 :

diode	**PVK/QDs/**AlQ_3	**PVK/QDs/BCP/**AlQ_3
témoin	(0,35 ;0.53)	(0,37 ;0.39)
20%	(0,60 ;0.39)	(0,25 ;0.28)
60%	(0,59 ;0.39)	(0,60 ;0.39)
60%	(0,49 ;0.38)	(0,41 ;0,29)

TABLE 4.33 – Coordonnées CIE des diodes hybrides avec cathode en calcium/aluminium

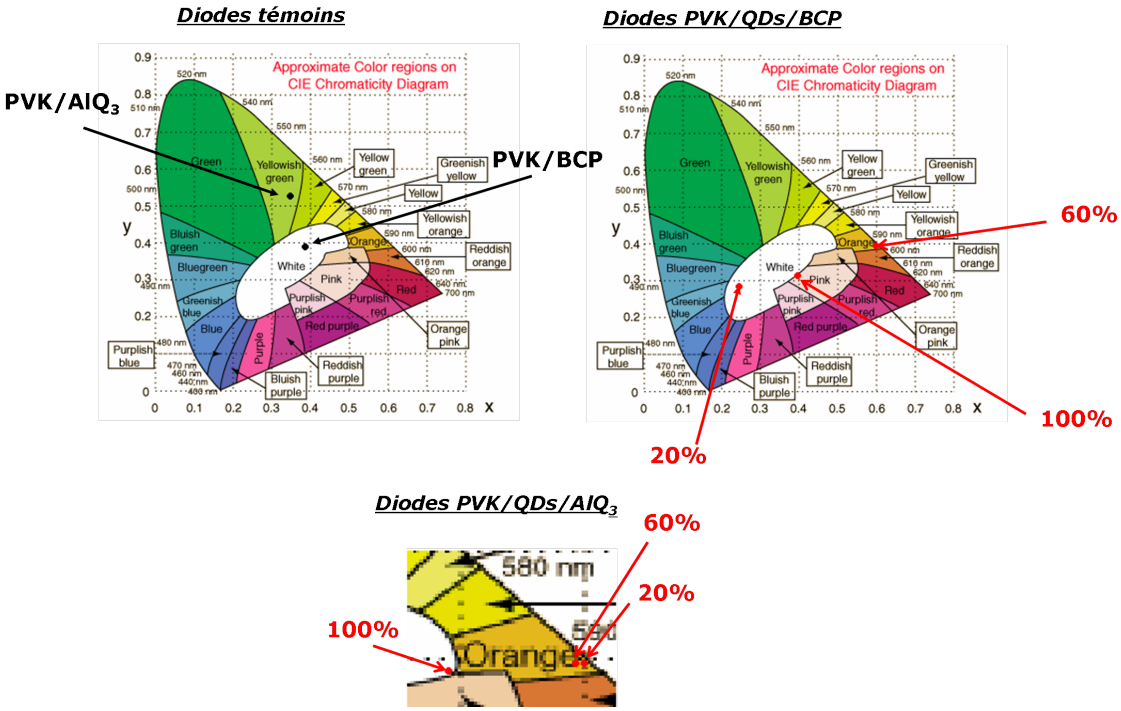


FIGURE 4.125 – Positionnement des coordonnées CIE sur le diagramme CIE pour les OLEDs avec cathode en calcium/aluminium

4.3.4 Discussion

En résumé, on peut suggérer les modèles suivants expliquant les émissions observées en cherchant à conforter les hypothèses par une comparaison avec la photoluminescence.

Modèle pour les diodes PVK/QDs/AlQ_3 Dans les diodes PVK/QDs/AlQ_3 a lieu un transfert d'énergie de Förster du premier état excité singulet (S_1) vers l'état singulet des QDs comme schématisé sur la Figure 4.126.

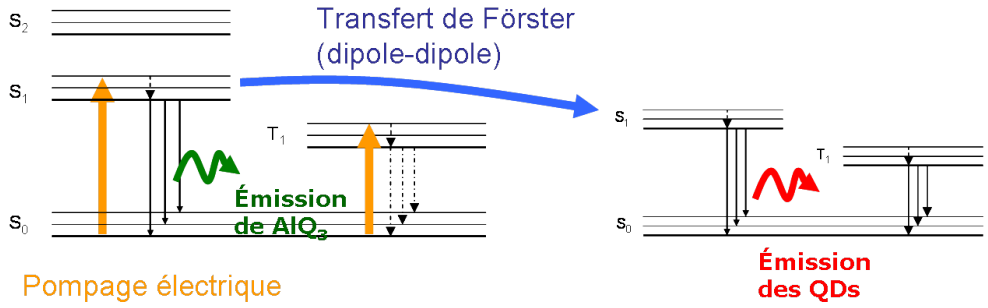


FIGURE 4.126 – Diagramme d'énergie montrant la formation des états excités Singulet et Triplet dans l'AlQ_3 et les transferts d'énergie vers les QDs (en réalité les niveaux d'énergie dans les QDs sont presque dégénérés)

Les spectres de photoluminescence réalisés sur ces diodes (Fig. 4.127a,d) permettent de mettre effectivement en évidence un tel transfert, puisque par rapport au témoin, l'émission de l'AlQ_3 créée directement par photoexcitation (et non électriquement) a diminué. L'émission des QDs comporte deux composantes : l'une par excitation directe, l'autre par transfert. Si on décompose les spectres on obtient les poids des différents signaux (AlQ_3 et QDs) présentés dans le tableau suivant (Tab. 4.34). On constate au vu des résultats, qu'il y a un transfert, mais celui-ci n'est pas proportionnel au taux de couverture.

Diodes	AlQ_3	QDs
témoin	1	0
20%	0,65	1
50%	0,75	1,25
100%	0,75	1,3

TABLE 4.34 – Décomposition des spectres de PL des diodes PVK/QDs/AlQ_3 avec cathode en aluminium (Fig. 4.127a)

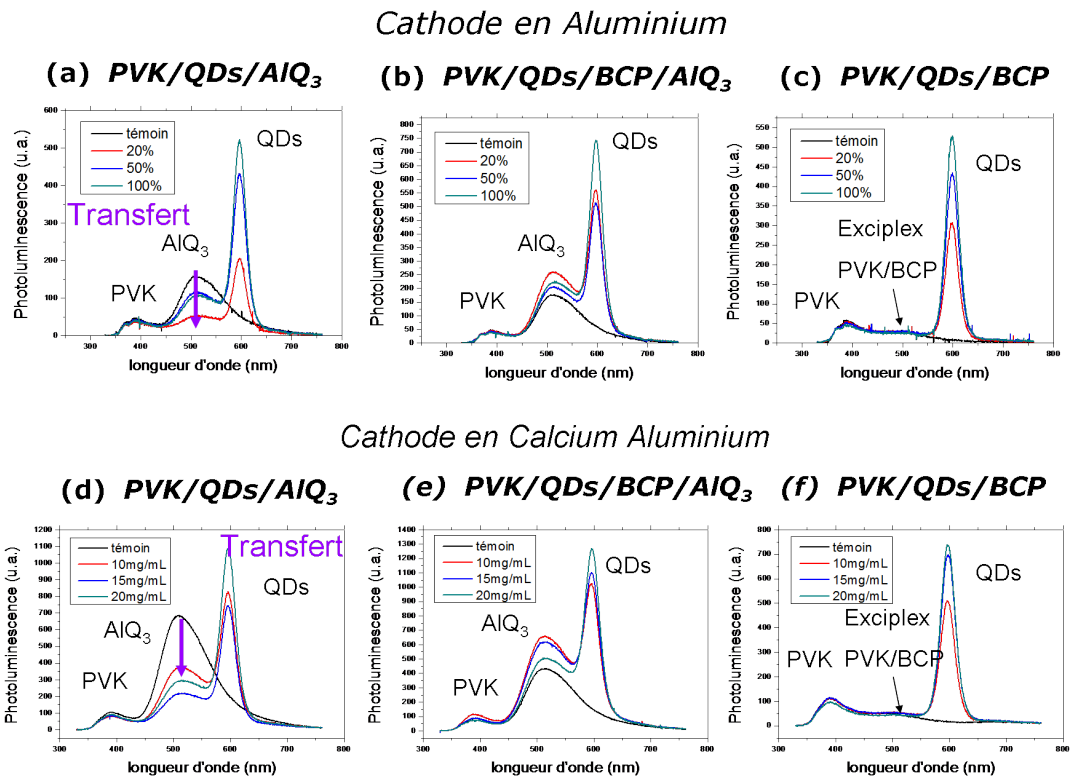


FIGURE 4.127 – Spectres de Photoluminescence (PL) réalisés sur les différentes QD-LEDs et diodes témoin. (a) PVK/QD/AlQ_3. (b) PVK/QD/BCP/AlQ_3. (c) PVK/QD/BCP

Modèle pour les diodes PVK/QDs/BCP/AlQ_3 et PVK/QDs/BCP Dans les diodes PVK/QDs/BCP/AlQ_3 et PVK/QDs/BCP, il y a transfert d'énergie de l'exciplexe vers les QDs. Les « exciplexes » sont des émissions formées par interaction moléculaire, entre une espèce donneuse D excitée et une espèce acceptrice A non excitée, pour former un système intermédiaire excité sous forme de complexe de transfert de charge, $PVK + BCP^* \longrightarrow (PVK^* - BCP) \longrightarrow PVK + BCP + h\nu$.

Modèle alternatif pour les diodes PVK/QDs/BCP/AlQ_3 et PVK/QDs/BCP utilisant le BCP On peut invoquer une autre explication pour l'émission observée. En effet si on regarde l'absorption et l'émission de la BCP (Fig. 4.128), connue comme étant un matériau peu luminescent, avec des doubles liaisons sur les noyaux benzène et des doublets non-liants sur les azotes (Fig. 4.128a), les excitations dans ces chromophores impliquent nécessairement les transitions $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$[181] (Fig. 4.128b) L'absorption intense (Fig. 4.128c) correspond à une excitation $\pi\pi$, alors que l'émission présente 2 bandes qui impliquent les transition $n\pi^*$ (Fig. 4.128a,b).

L'excitation mène au peuplement de l'état singulet S_2 ($^1\pi\pi^*$) de grande force d'oscillateur qui relaxe via la conversion interne vers l'état excité singulet S_1 $n\pi^*$. Depuis cet état, il y a émission radiative de fluorescence $^1n\pi^*$ et un croisement intersystème vers le premier état excité triplet (T_1 $^3n\pi^*$), ce qui est possible car BCP appartient à la famille de azines aromatiques [182]. Cette relaxation est suivie par une émission de phosphorescence $T_1(n\pi^*) \rightarrow S_0$. Le peuplement de l'état triplet est aussi dû couplage

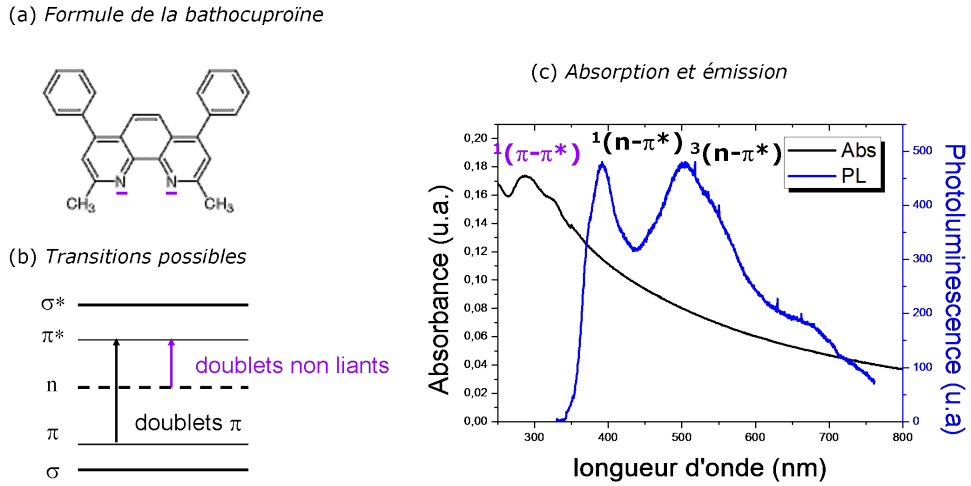


FIGURE 4.128 – (a) Formule chimique de la bathocuproïne montrant les doublets non-liants de l'azote, (b) Transition électronique du BCP, (c) Spectre d'absorption et de photoluminescence de la Bathocuproine

spin-orbite (CSO) entre les états $S_2(\pi\pi^*)$ et $T_1(n\pi^*)$ (Fig. 4.129). Ainsi BCP est un matériau luminescent particulier car il est à la fois fluorescent et phosphorescent. Il est donc légitime pour affiner notre modèle de prendre en compte la phosphorescence.

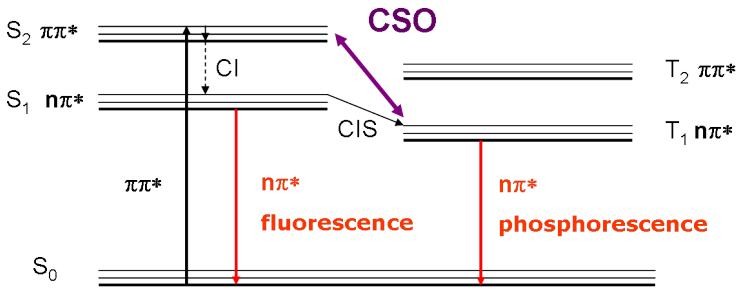


FIGURE 4.129 – Etats d'énergie après l'excitation optique dans le BCP suivie de la fluorescence et de la phosphorescence(CI Conversion Interne ; CIS Croisement Inter-System ; Couplage Spin-Orbite CSO)

La recombinaison menant à l'électroluminescence crée à la fois des états S (pour 25%) et T(pour 75%). Il y a ensuite deux transferts possibles :

- soit un transfert des états triplets ou singulets du BCP vers les états triplets ou singulets des QDs via l'échange électronique de Dexter. En effet selon les deux règles de sélection des transitions (spin et symétrie) [172], seuls les transferts entre états de même mutiplicité, conservant la même configuration de spin sont permis ($S \to S$ et $T \to T$) (Fig. 4.130). Ce transfert est à très courte portée.
- un transfert de Förster des états mixés entre $^1(\pi\pi^*)$ et $^3(n\pi^*)$. Une transition entre des états de multiplicité est possible par le couplage spin-orbite qui mixe les états S et T. Ainsi au premier ordre $\psi(S_1) = \psi(n\pi^*) + \lambda\psi(\pi\pi^*)$ ($\psi(n\pi^*)$ et $\psi(\pi\pi^*)$ étant à l'ordre zéro) ; on peut considérer que l'élement de matrice $\langle T_1 | H_{SO} | S_1 \rangle$ [134, 183] permet un couplage vers l'état singulet des QDs. L'émission dans les QDs résulte de la désexcitation radiative de l'état singulet et aussi de l'état triplet à cause du couplage spin-orbite favorisé par les élements lourds comme le

Cadmium. La longue durée de vie de l'état triplet peut compenser la faible force d'oscillateur.

Ces 2 mécanismes sont représentés sur le schéma d'énergie de la figure 4.130 et la schématisation des deux types de transfert sur la fig. 4.131.

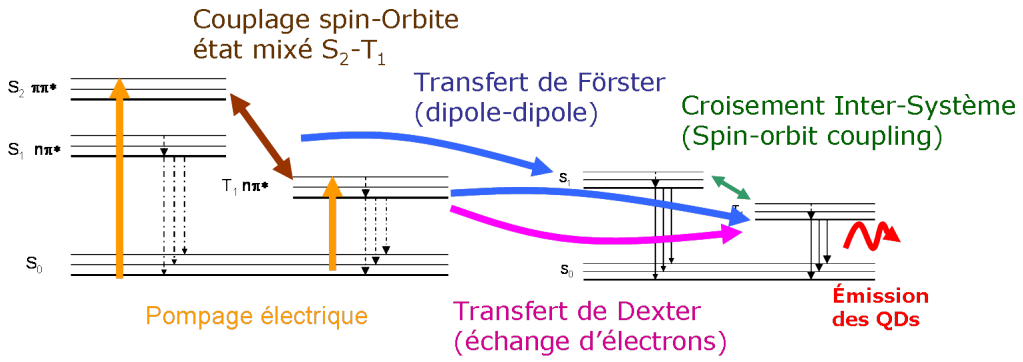


FIGURE 4.130 – Diagramme d'énergie montrant la formation des excitons singulet et triplet dans BCP et les transferts d'énergie possibles vers les QDs

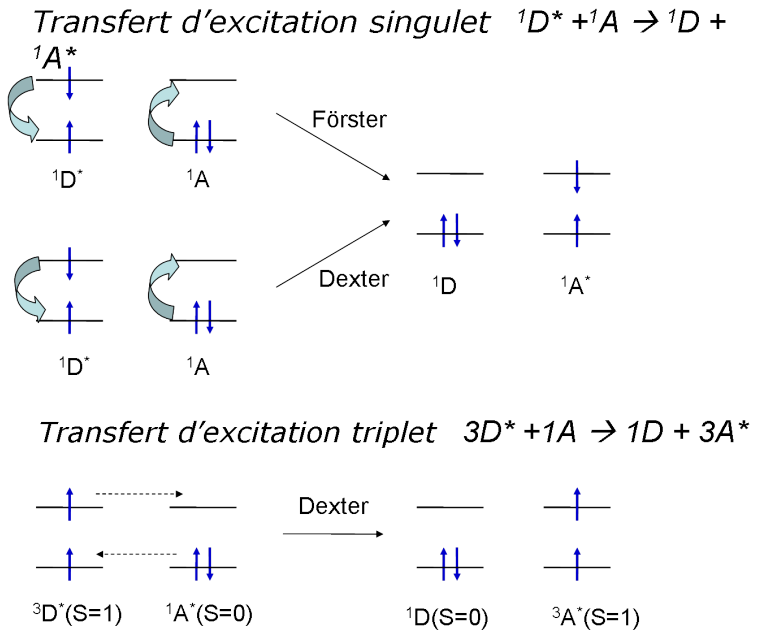


FIGURE 4.131 – Schématisation des deux types de transfert des excitons singulet (Förster et Dexter) et triplet (Dexter uniquement)

4.3.4.1 Photoluminescence résolue en temps des films composites BCP/QDs

Pour tenter de mettre en évidence le transfert des états triplet du BCP vers les QDs, nous avons jugé utile de faire des mesures de photoluminescence sur des échantillons où la proportion relative des entités donneur (BCP) et accepteur (QDs) change. Nous avons préparé plusieurs mélanges de BCP et QDs en solution dans le toluène dans des proportions en masse différentes : une témoin (sans QDs), BCP/QDs 1/1, BCP/QDs 1/2, BCP/QDs 1/4 et BCP/QDs 1/8. Nous avons ensuite réalisé des films sur substrat

d'ITO et effectué des mesures de temps de vie à l'aide du montage faisant appel au compteur multiéchelle[89] décrit au chapitre 2. Pour l'excitation, nous avons utilisé le laser à azote (λ=337nm, fréquence 20Hz). Les échantillons sont maintenus dans la cellule sous vide afin d'éviter l'annihilation des excitons triplet par l'oxygène.

Sur les spectres de PL à l'état stationnaire (Fig. 4.132) des différents films composite BCP/QDs, on peut voir l'émission du BCP, identique pour tous les échantillons, et l'émission des QDs qui augmente proportionnellement avec la quantité mise dans le mélange. Les rapports des I_{600}/I_{390} sont 20, 11, 5 et 2, pour les mélanges resp. 1/8, 1/4, 1/2 et 1/1.

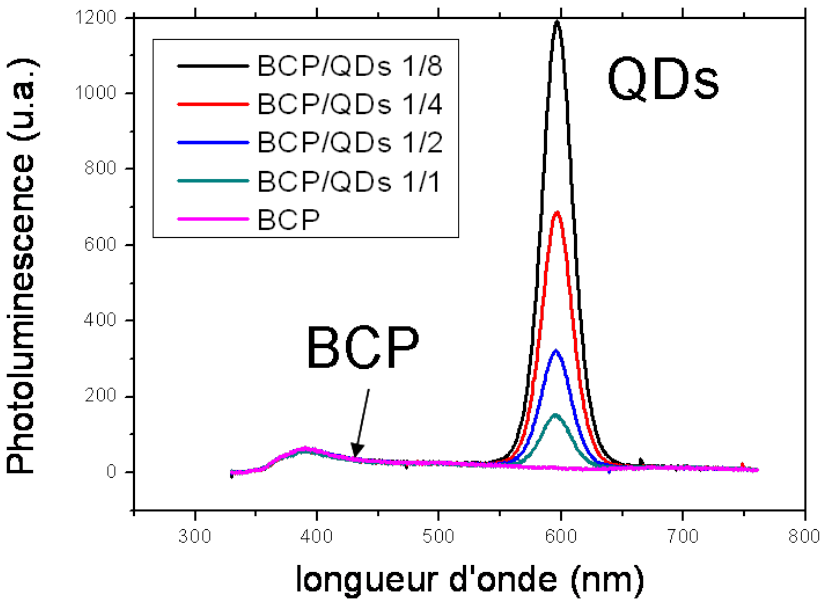


FIGURE 4.132 – Spectres de PL des différents films hybrides BCP/QDs

Pour les spectres résolus en temps, nous avons enregistré les déclins pour 2 longueurs d'ondes différentes :

- une à 500nm, qui correspond à l'émission triplet $^3n\pi^*$ de la Bathocuproïne (fig. 4.128) ;
- une à 600nm, qui correspond à l'émission des QDs, comprend aussi une composante très rapide provenant de l'excitation directe du QD.

Les déclins lents enregistrés à 500nm montrent une superposition parfaite pour tous les échantillons, alors que les déclins pris à 600nm montrent une variation en amplitude (fig. 4.133). Pour voir s'il y a une variation temporelle, qui est l'information pertinente, un ajustement est nécessaire, à l'aide d'une loi bi-exponentielle (4.27)

$$A_1 \exp(-t/t_1) + A_2 \exp(-t/t_2) \tag{4.27}$$

où A_1 et A_2 sont les amplitudes, et t_1 et t_2 les temps caractéristiques (les déclins en représentation semi-logarithmique dévoilent 2 parties linéaires). Les paramètres des ajustements sont présentés sur le tableau 4.35.

89. *Multichanel Analyser* en anglais

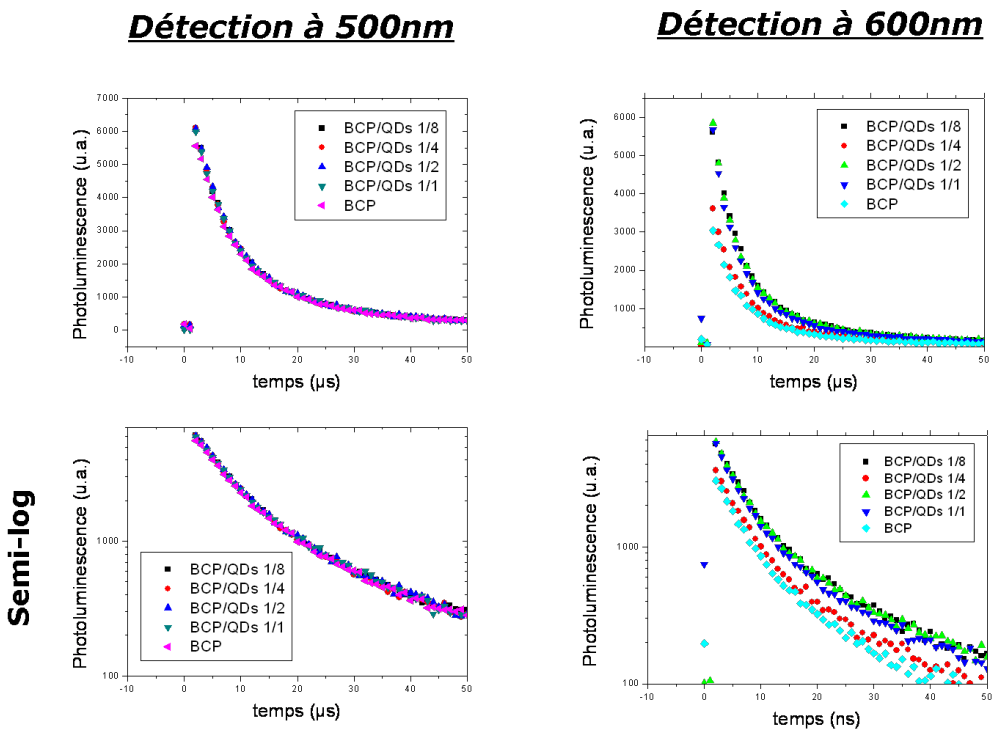


FIGURE 4.133 – Déclins de luminescence des différents films composites BCP/QDs à 2 longueurs d'onde de détection 500 et 600nm

échantillon	A_1	$t_1(\mu s)$	A_2	$t_2(\mu s)$
détection à 500nm				
BCP (témoin)	6002	$68,2$	1248	312
BCP/QDS 1/1	6363	$66,3$	1389	300
BCP/QDS 1/2	6607	$67,4$	1278	318
BCP/QDS 1/4	6637	$66,2$	1277	312
BCP/QDS 1/8	6592	$66,6$	1378	318
détection à 600nm				
BCP (témoin)	3969	$48,7$	460	275
BCP/QDS 1/1	7328	43	1019	241
BCP/QDS 1/2	7495	$45,4$	989	270
BCP/QDS 1/4	4587	$49,9$	525	298
BCP/QDS 1/8	7135	$52,2$	782	312

TABLE 4.35 – Valeur des paramètres d'ajustement des déclins temporels avec un modèle bi-exponentiel (les temps sont en μs

La constante de temps $t_2(\mu s)$ des quatres couches contenant des QDs augmente avec la proportion de ceux-ci, jusqu'à tendre vers la durée de vie du triplet (celle mesurée à 500nm), ce qui montre qu'une petite partie de l'émission des QDs fait suite à un transfert de l'excitation des triplets de la BCP.

4.4 Performances

4.4.1 Diodes avec Cathode en aluminium

Dans les diodes PVK/QDs/AlQ_3, on constate que la luminance maximale est dix fois plus élevée dans le témoin (1000Cd/m^2) (Fig. 4.134a). En revanche les RQE maximum ne sont pas très différents (Fig. 4.134d) puisque le courant est aussi 10 fois plus grand (fig. 4.114). La raison qui explique ces faibles valeurs est l'existence de mécanismes qui mènent à des voies de désexcitation non-radiatives, comme la recombinaison Auger [100], qui consiste en la formation d'une paire charge-exciton dans les QDs, dans lequel l'énergie libérée par l'exciton sert à libérer une charge (Fig. 4.135). Dans notre cas, on peut invoquer ce mécanisme, puisque comme l'a mentionné à mainte reprise, uniquement les électrons sont piégés dans les QDs. De surcroit, il apparaîtra des systèmes électron-exciton (trion) ; nous reviendrons sur ce point dans la conclusion.

Dans les diodes PVK/QDs/BCP/AlQ_3, la luminance maximale la plus importante est observée dans le cas 20% (100Cd/m^2) (Fig. 4.134b), mais reste tout de même faible. La luminance faible affichée par le témoin peut s'expliquer par la présence du BCP, qui est peu luminescent. Les rendements observés sont également assez faibles (Fig. 4.134e). Les valeurs sont résumées dans le tableau 4.36.

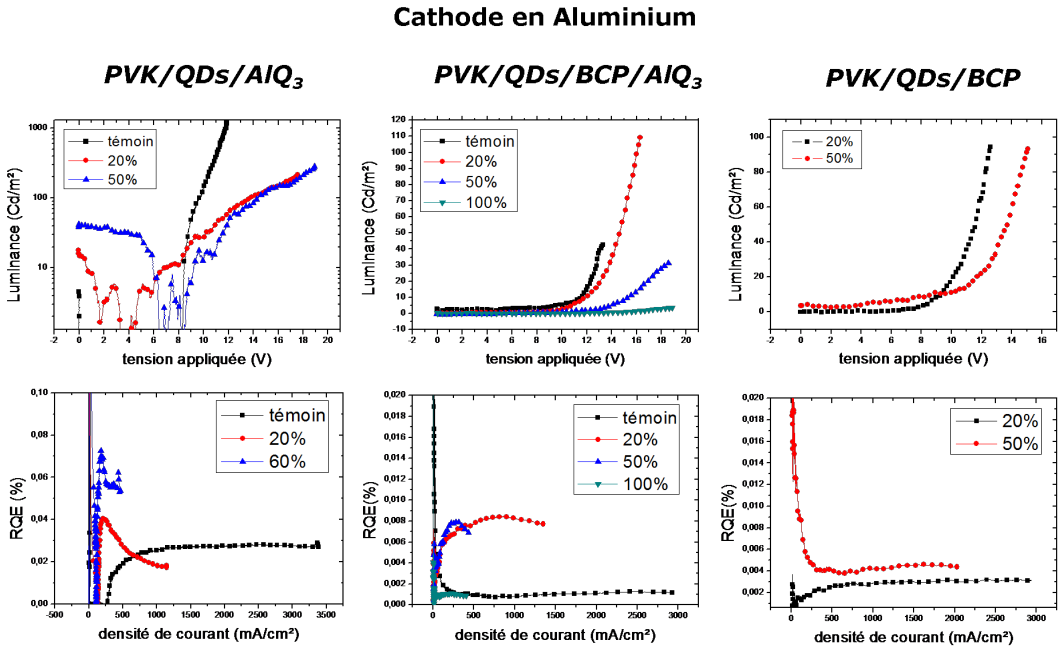


FIGURE 4.134 – Courbes de Luminance-tension (L-V) et de Rendement Quantique Externe-densité de courant (RQE-J) des diodes avec cathode en Aluminium. (a),(d) PVK/QD/AlQ_3, (b), (e) PVK/QD/BCP/AlQ_3. (c), (f) PVK/QD/BCP

4.4.2 Diodes avec cathode en calcium

-Dans les diodes PVK/QDs/AlQ_3, la luminance (8000Cd/m^2) (Fig. 4.136a) et le RQE maximum (0,14%) (Fig. 4.136c) dans le témoin sont sans commune mesure plus grande que dans les QD-LEDs, en raison de la cathode en calcium qui injecte mieux les électrons et augmente la formation d'excitons dans AlQ_3. Par contre les luminances et

	témoin	**20%**	**50%**	**100%**
PVK/QDs/AlQ_3	1000Cd/m^2 (15V) 0.03% (1000mA/m^2)	100Cd/m^2 (15V) 0.04% (250mA/cm^2)	100Cd/m^2 (15V) 0.07% (250mA/cm^2)	100Cd/m^2 —
PVK/QDs/BCP/AlQ_3	50Cd/m^2 (15V) 0.01% (500mA/cm^2)	110Cd/m^2 (15V) 0.09% (750mA/cm^2)	35Cd/m^2 (18V) 0.08% (250mA/cm^2)	5Cd/m^2 0.01% (250mA/cm^2)
PVK/QDs/BCP		100Cd/m^2 (12V) 0.003% (1000mA/cm^2)	100Cd/m^2 (15V) 0.005% (1500mA/cm^2)	

TABLE 4.36 – Résumé des performances des diodes avec cathode en Aluminium

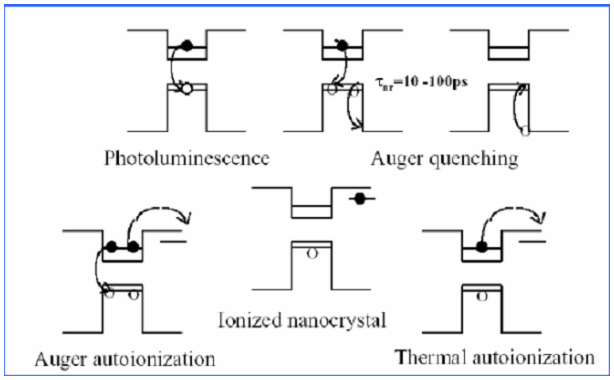


FIGURE 4.135 – Divers processus excitoniques ayant lieu dans les cristaux semiconducteur

RQE dans les QDs-LEDs sont plus faibles qu'avec les QD-LEDs utilisant une cathode en Aluminium. En effet, dans ce cas la cathode en calcium a un effet négatif, car elle accroit le piègeage des électrons dans les QDs, et donc favorise encore plus les désexcitations par mécanismes Auger.

-Dans les diodes PVK/QDs/BCP, la luminance du témoin est 8 fois plus faible qu'avec AlQ_3 (Fig. 4.136a), mais reste raisonnable (1000Cd/m^2). Cette diminution de Luminance par rapport à l'AlQ_3, s'explique là aussi, par la présence de BCP. Enfin, les Luminances et RQE obtenues (Fig. 4.136b,d) dans les QD-LEDs sont du même ordre de grandeur que celles avec AlQ_3

Les valeurs sont résumées dans le tableau 4.37

	témoin	**20%**	**50%**	**100%**
PVK/QDs/AlQ_3	8000Cd/m^2 (8V) 0.14% (1000mA/cm^2)	140Cd/m^2 (14.5V) 0.005% (2000mA/cm^2)	25Cd/m^2 (18V) 0.003% (500mA/cm^2)	— —
PVK/QDs/BCP	1100Cd/m^2 (8V) 0.017% (4500mA/cm^2)	80Cd/m^2 (12V) 0.003% (1000mA/cm^2)	200Cd/m^2 (15V) 0.014% (1000mA/cm^2)	180Cd/m^2 0.007% (2000mA/cm^2)

TABLE 4.37 – Résumé des performances des diodes avec cathode en Calcium Aluminium

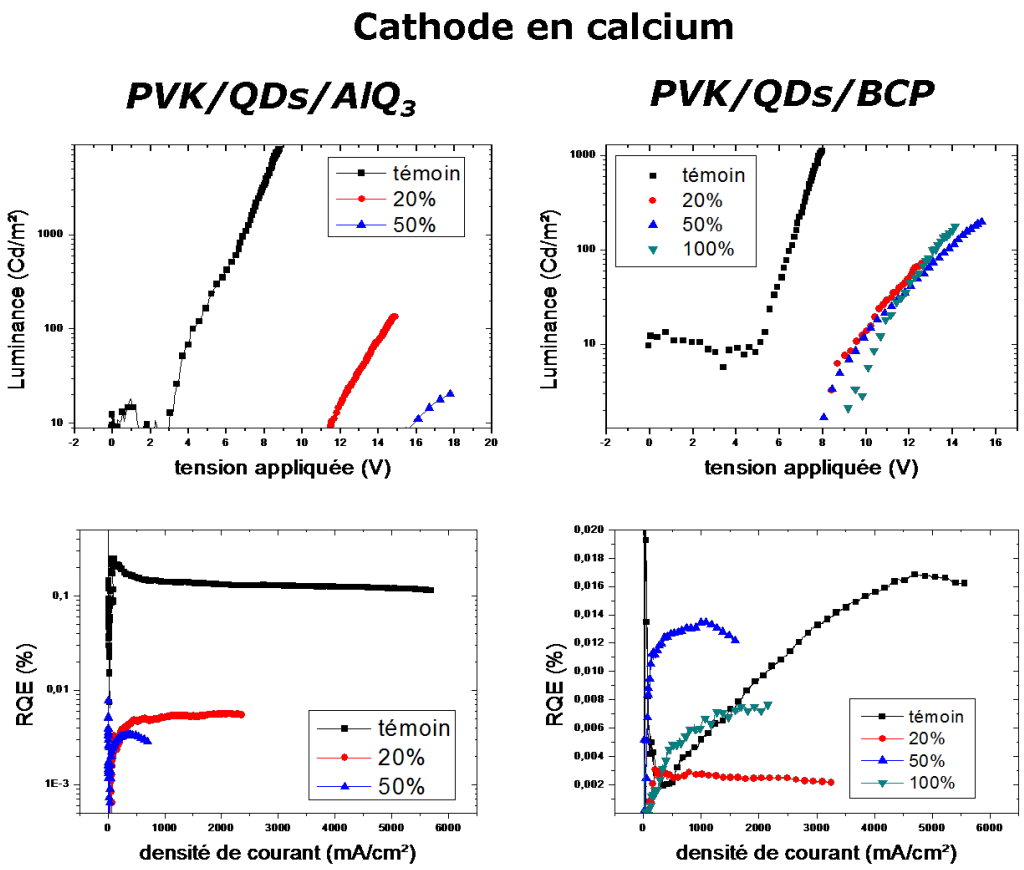


FIGURE 4.136 – Courbes de Luminance-tension (L-V) et de Rendement Quantique Externe-densité de courant (RQE-J) des diodes avec cathode en calcium aluminium. (a),(d) $PVK/QD/AlQ_3$, (b), (e) $PVK/QD/BCP/AlQ_3$. (c), (f) $PVK/QD/BCP$

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord révélé, de manière inattendue, la composition réelle des QDs Fort Orange par la technique de Rétro Diffusion Rutherford (RBS). Nous nous sommes ensuite rendus compte que le spin-coating n'est pas une technique directe pour réaliser des couches compactes de QDs de façon complètement contrôlée, car durant la formation du film entrent en jeu des phénomènes complexes qui dans notre cas (solvant heptane, couche sous-jacente de PVK) ont conduit à un processus de démouillage, dont le résultat est la variation du taux de couverture (10mg/mL-20%, 15mg/mL-60% et 20mg/mL-100%) avec la concentration. Cependant nos calculs prédictifs pour déterminer la concentration à déposer pour parvenir à une couche compacte sont assez corrects, puisque ils indiquent des valeurs de concentrations dont la valeur et le résultat ne s'écartent pas de ce qu'on peut trouver dans la littérature. Nous avons ensuite testé le fonctionnement des diodes incorporant une couche de QDs avec différents taux de couverture dans une structure tricouche PVK/QDs/AlQ_3. Il est apparu qu'avec une cathode en aluminium, le courant était limité par l'injection à l'anode, ce qui est confirmé par le calcul de barrières de potentiels à partir des courbes en représentation Fowler-Nordheim, et que l'émission résulte d'un transfert de Förster des excitons AlQ_3 vers les QDs (fig. 4.137), qui disparaît dans le cas d'une couverture totale, par manque de courant de recombinaison confortant l'idée d'un transfert et l'impossibilité d'une recombinaison directe sur les QDs. L'introduction d'une couche supplémentaire HBL, entre la couche de QDs et AlQ_3, fait apparaître la création d'une autre entité excitée à la place de l'AlQ_3, l'exciplexe PVK/BCP, qui transfère également son énergie aux QDs par mécanisme de Förster. Le remplacement de la couche d'AlQ_3 par BCP nous a amené à constater que la diode entre dans un régime de conduction limitée par le volume, bien que nous n'ayons pas à priori de contact ohmique ; ceci peut s'expliquer par l'interface Al/BCP, qui induit des états d'énergie à l'interface métal organique capable d'ailleurs d'injecter des électrons aussi bien que des trous. A contrario, dans le cas de l'utilisation d'une cathode en calcium, dans la structure tricouche PVK/QDs/AlQ_3, le courant est limité par l'injection, bien qu'on ait mis cette fois une cathode ohmique. Dans ce cas, c'est la réactivité du calcium avec AlQ_3, bien connue, qui est en cause. Il n'en demeure pas moins que le transfert d'excitation d'AlQ_3 vers les QDs est important, accompagné de la même diminution à forte couverture. En substituant AlQ_3 pour BCP, nous avons constaté que c'est un régime de conduction limitée par le volume qui est à l'œuvre, et la présence de BCP se manifeste par un courant TCLC. Il existe un meilleur équilibrage entre le flux des deux types porteurs (électrons et trous). Quand à l'émission, elle a montré une tendance contraire à la diminution de l'électroluminescence avec le taux de couverture qui pourrait provenir d'une limitation du courant par les recombinaisons à l'interface organique-organique, peut-être même par des recombinaisons directes sur les QDs.
La photoluminescence à l'état stationnaire réalisée sur les OLEDs montre qu'il y a bel et bien un transfert d'excitation d'AlQ_3 vers les QDs, tout au moins dans les structures PVK/QDs/AlQ_3. Nous avons ensuite proposé un modèle alternatif au transfert des exciplexes PVK/BCP vers les QDs, dans les structures PVK/QDs/BCP/AlQ_3 et PVK/QDs/BCP, en invoquant les états triplets présents dans la BCP et leur transfert par des mécanisme de Förster et Dexter (fig. 4.137). Il s'est trouvé que cette éventualité est tout à fait possible, car des mesures de déclin de photoluminescence effectuées sur des couches composites BCP-QDs ont montré un temps long qui varie avec la quan-

tité de QDs et nous ont donc conforté dans notre analyse. L'ensemble des résultats importants figure sur les tableaux 4.38 et 4.39.

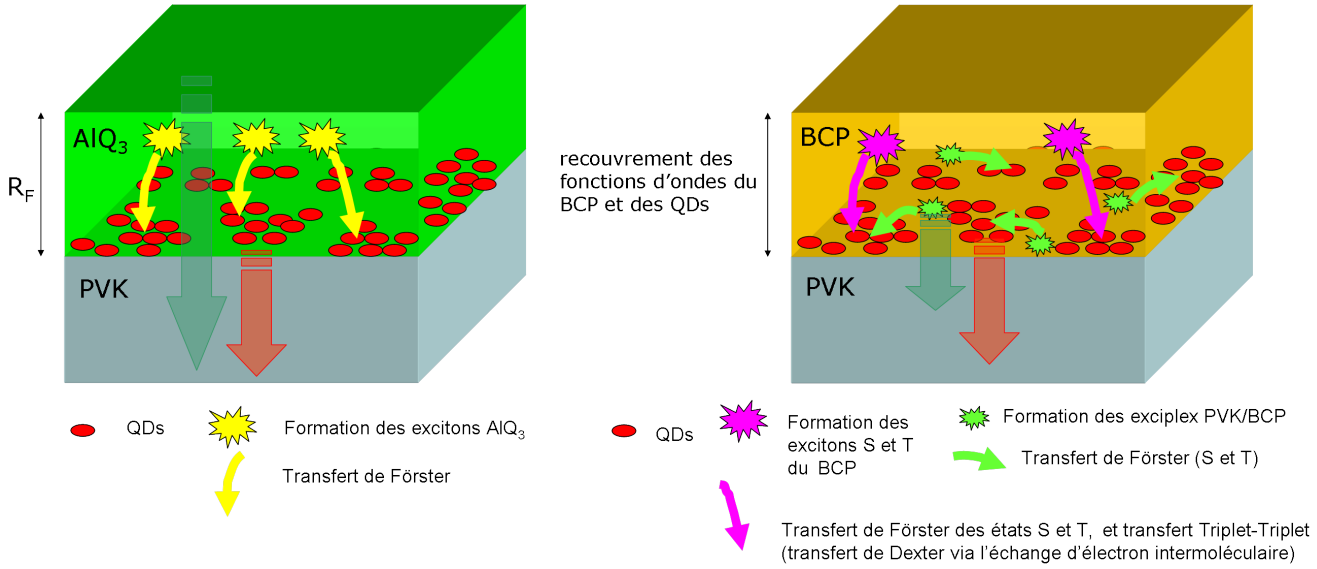


FIGURE 4.137 – Modèle de la formation de l'état excité (AlQ_3 exciton, PVK/BCP exciplex, Triplet BCP) et le transfert d'énergie consécutif ; gauche : OLED $PVK/QDs/AlQ_3$; droite : OLEDs $PVK/QDs/BCP$

diodes		transport	émission	mécanisme	performance
4PVK/QDs/AlQ_3	témoin	injection ITO	vert-jaune	AlQ_3	L moyenne-RQE faible
	20%	injection ITO	orange	AlQ_3-Förster	L faible-RQE faible
	60%	injection ITO	orange	AlQ_3-Förster	L faible-RQE faible
	100%	injection ITO	blanc	AlQ_3-Förster	L faible-RQE faible
4PVK/QDs/BCP/AlQ_3	témoin	volume Al/AlQ_3	blanc	exciplexe PVK/BCP	L faible-RQE faible
	20%	volume Al/AlQ_3	blanc	exciplexes-Förster et BCP-Förster/Dexter	L faible-RQE faible
	60%	volume Al/AlQ_3	blanc rose	exciplexes-Förster et BCP-Förster/Dexter	L faible-RQE faible
	100%	volume Al/AlQ_3	orange rosé	exciplexes-Förster et BCP-Förster/Dexter	L très faible-RQE très faible
4PVK/QDs/BCP	témoin	volume Al/BCP	rien	exciplexe PVK/BCP	L faible-RQE très faible
	20%	volume Al/BCP	rien	exciplexes-Förster et BCP-Förster/Dexter	L faible-RQE très faible
	60%	volume Al/BCP	rien	exciplexes-Förster et BCP-Förster/Dexter	L faible-RQE très faible
	100%	volume Al/BCP	rien	exciplexes-Förster et BCP-Förster/Dexter	–

TABLE 4.38 – Tableau récapitulatif des OLEDs avec cathode en aluminium

diodes		transport	émission	mécanisme	performance
4PVK/QDs/AlQ_3	témoin	injection ITO	vert-jaune	AlQ_3	L bon-RQE très faible
	20%	injection ITO	orange	AlQ_3-Förster	L faible-RQE très faible
	60%	injection ITO	orange	AlQ_3-Förster	L faible-RQE faible
	100%	injection ITO	blanc	AlQ_3-Förster	–
4PVK/QDs/BCP/AlQ_3	témoin	volume Ca/AlQ_3	rien	rien	–
	20%	volume Ca/AlQ_3	rien	rien	–
	60%	volume Ca/AlQ_3	rien	rien	–
	100%	volume Ca/AlQ_3	rien	rien	–
4PVK/QDs/BCP	témoin	volume Ca/BCP	rien	exciplexe PVK/BCP	L moyen-RQE faible
	20%	volume Ca/BCP	rien	exciplexes-Förster et BCP-Förster/Dexter	L faible-RQE très faible
	60%	volume Ca/BCP	rien	exciplexes-Förster et BCP-Förster/Dexter	L faible-RQE très faible
	100%	volume Ca/BCP	rien	exciplexes-Förster et BCP-Förster/Dexter	L faible-RQE très faible

TABLE 4.39 – Tableau récapitulatif des OLEDs avec cathode en calcium

Conclusion et perspectives

L'incorporation de nanocristaux de semiconducteurs inorganiques pour former une couche émettrice de lumière au sein d'une diode électroluminescente organique est une option attirante, en raison des avantages qu'ils offrent en termes de stabilité, de rendement et de gamme spectrale. Etant disponibles sous forme de suspension colloïdale, leur mise en oeuvre est soumise à des contraintes, en particulier de compatibilité de leur solvant avec la couche sous-jacente. Outre le dépôt direct, le codépôt avec des molécules aptes à transporter les charges, suivi de ségrégation de phase, a été proposé et très récemment, une méthode de transfert à sec par tampon a permis de manipuler des ensembles bien ordonnés de ces quantum dots. Il n'est pas sûr cependant que cette technique se prête à des dépôts économiques sur grande surface. Dans cette thèse nous avons exploré deux manières différentes d'insérer la couche de nanocristaux.

Dans le chapitre 3, nous avons introduit les QDs dans une couche diélectrique de PMMA et nous désirions jouer sur l'épaisseur et la composition de cette couche pour contrôler les flux de porteurs, favoriser leur recombinaison dans les QDs et améliorer le rendement d'électroluminescence. La première étape était d'étudier le résultat du dépôt d'une couche de PMMA dans une structure ITO/PEDOT :PSS/PVK/PMMA/BCP/Al. En l'absence de PMMA, la diode émet faiblement, avec plusieurs bandes provenant des recombinaisons à l'interface et dans les couches de transport ; la faiblesse de l'émission s'explique par les faibles rendements quantiques du PVK et du BCP, une azine aromatique. Cette émission disparait quand des couches de PMMA d'épaisseurs diverses (15 à 80 nm) sont ajoutées, ce qui montre leur continuité. Le comportement du courant traversant la diode a été expliqué en précisant le rôle du PMMA, qui, de par ses niveaux d'énergie, apparait surtout comme un excellent bloqueur d'électrons, mais, pour ce qui est du transport des trous, ne semble pas très différent du PVK. Les recombinaisons se produisent alors dans le compartiment cathodique mais avec une énergie insuffisante pour exciter le singulet du BCP. Dans ces deux couches amorphes de polymères, la mobilité est faible, avec apparition d'un régime de limitation du courant par la charge d'espace dans le compartiment anodique. Malgré tout le courant est important, beaucoup plus que ce que laisseraient supposer les niveaux d'énergie respectifs de la cathode et du BCP, ce qui nous a poussé à nous interroger sur les phénomènes se produisant à leur interface lors de l'évaporation du métal. L'ajout des QDs au PMMA rend immédiatement le dépôt plus délicat, en raison de la difficulté de trouver un solvant, ou un mélange de solvants, convenant aux deux et qui ne détruise pas la couche de PVK. Pour cette raison, les études spectroscopiques et électriques ont été complétées par l'examen de la morphologie par AFM. Les premiers essais avec des cétones, solvants du PMMA, ne s'affranchissaient pas d'une quantité plus ou moins importante de toluène, solvant d'origine des QDs. D'une façon générale la présence de toluène semble avoir comme résultat une modification de l'hétérojonction organique-organique, favorisant les contacts PVK-BCP et la création d'exciplexes, lesquels peuvent transférer ensuite

leur excitation aux QDs. Cela nécessite que la couche de PMMA soit non continue et que les QDs ne soient pas trop éloignés des points de contact. Les deux cétones utilisées ont des tensions de vapeur différentes, ce qui conduit à des évolutions différentes de la couche limite stagnante lors du dépôt par spin coating : dans le cas du solvant le plus volatil (méthyléthylcétone), celle-ci s'enrichit en toluène et il semble que la couche de PMMA soit plus continue. Dans tous les cas cependant l'observation par AFM montre une inhomogénéité de la surface et une forte aggrégation des QDs. Une autre possibilité a été explorée dans les essais suivants, celle d'échanger le toluène pour un autre solvant, en l'occurrence la méthyléthylcétone. Cela devrait rendre plus simple l'incorporation en proportions diverses des QDs mais les émissions d'électroluminescence obtenues restent très faibles et le dépôt semble plutôt conduire à une couche de PMMA continue à la surface de laquelle sont ségrégés les QDs.

Dans le chapitre 4, cette technique d'échange de solvants a été mise systématiquement à profit pour déposer des quantités variables de QDs directement sur la couche transporteuse de trous, toujours le PVK. Des taux de couverture variant de 0 à pratiquement 100% ont été obtenus et les diodes ont été terminées par l'évaporation d'une ou deux couches transporteuses d'électrons (BCP et AlQ_3) et d'électrodes aluminium ou calcium. Ces différentes diodes ont montré des caractéristiques électriques variées, probablement en relation avec des phénomènes inégalement connus de réactions entre la dernière couche organique et le métal de la cathode. Cependant un comportement général de l'électroluminescence a pu être déterminé : l'excitation des QDs fait suite à peu près exclusivement à un transfert efficace à partir des espèces excitées, variées suivant les cas, générées par la recombinaison des porteurs à l'hétérojonction organique-organique. Ces transferts n'ont qu'une portée limitée et, comme les QDs forment des ilots, l'intensité de leur émission est plutôt proportionnelle au périmètre total des ilots. Il s'ensuit qu'elle commence par croitre puis, quand ceux-ci coalescent, aux forts taux de couverture, qu'elle diminue jusqu'à s'éteindre complétement. Le courant, lui, diminue continûment ; il devrait en principe varier comme la surface découverte, mais il faut noter que les champs électriques peuvent dépendre de l'état de charge des QDs présents à l'interface, que l'épaisseur effective de la diode n'est pas constante et que la densité de courant à l'interface peut ne pas être constante. De plus l'intensité lumineuse est proportionnelle au courant des porteurs minoritaires, tandis que ce sont les porteurs majoritaires qui déterminent celle du courant électrique.

La faiblesse des rendements observés reflète une caractéristique des QDs que nous avons employés. Bien que nous ne sachions pas exactement la place de leurs niveaux d'énergie, entre autre en raison de leur composition, il est certain que ce sont des pièges à électrons. Cela peut entrainer des répercussions sur les caractéristiques courant-tension, mais ce n'est pas le plus grave. Il y a deux autres conséquences :

- le niveau de trous est très bas et les recombinaisons directes de porteurs sont très peu probables ;
- la probabilité qu'une excitation électronique et une charge cohabitent sur le même QD devient importante.

On soupçonne en effet depuis longtemps, à l'occasion de l'étude de leur scintillement, que l'état « noir » est un état ionisé, résultant d'une autoionisation photoinduite [184], bien qu'une mesure récente de la durée de vie des trions implique que les recombinaisons Auger non radiatives très rapides qui ont lieu ne suffisent pas à expliquer la totalité de l'effet [185]. Dans une diode électroluminescence, où règne un champ électrique souvent de l'ordre du MV/cm, cette cause supplémentaire d'inhibition de l'émission

des QDs a été invoquée [85]. Le phénomène existe bel et bien dans nos dispositifs : la figure suivante montre l'excellente corrélation qu'il y a entre le passage du courant (en noir) et la diminution (20% dans ce cas, mais parfois bien plus) de l'intensité de la photoluminescence (Fig. 4.138) ; celle-ci était excitée en continu à 532nm.

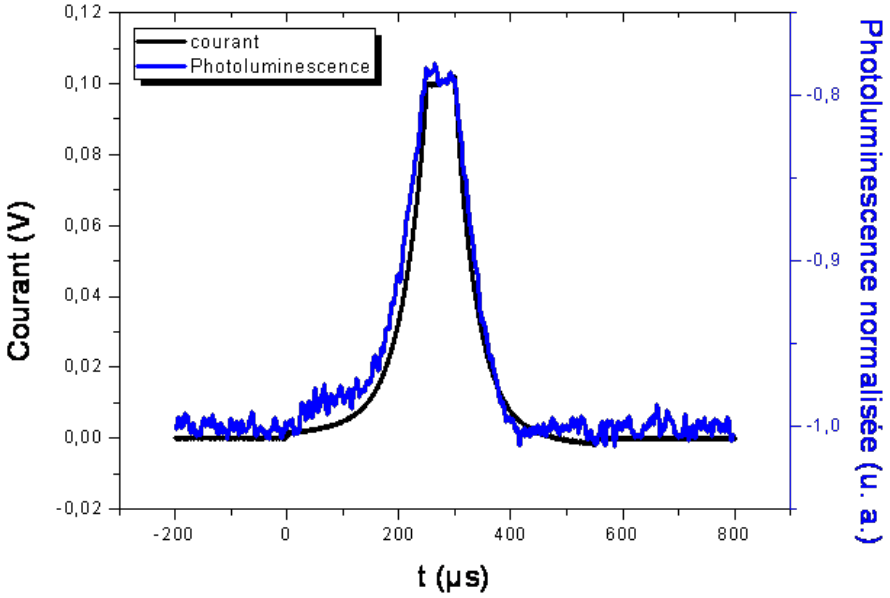


FIGURE 4.138 – Profilogramme du courant et de la photoluminescence transitoire (montée + palier = $300\mu s$) montrant la corrélation entre le courant circulant dans la diode et la photoluminescence

Une première voie d'amélioration des QD-LEDs consisterait donc à essayer de limiter la population de trions. Il est probablement difficile de développer des quantum dots dérivés d'un autre semiconducteur, dont les niveaux de bandes de valence et de conduction seraient mieux placés par rapport aux niveaux équivalents des couches organiques ; dans ce cas, le piégeage des électrons serait inexistant, mais aussi il deviendrait possible d'espérer des recombinaisons directes des porteurs. Une voie active actuellement s'intéresse à la compréhension de l'origine des désexcitations non radiatives par effet Auger, pour mieux les éliminer. C'est un problème important pour la suppression du scintillement, génant pour les applications potentielles. Les propositions actuelles cherchent à établir une interface progressive entre le coeur et la coquille [186]. Sur un autre plan, la fonctionnalisation des nanoparticules par des ligands autres que le TOPO est également un objectif intéressant. En particulier on a déjà cité le travail de Zorn et al. qui, en greffant des polymères fonctionnalisés par des groupes pendants triphénylamines, ont amélioré l'injection des porteurs sur les QDs et évité l'agrégation de ces derniers. Un dernier avantage est qu'en raison de leur proximité, le transfert de l'excitation des molécules conjuguées aux QDs est efficace, alors que la recombinaison directe des porteurs semble très difficile, toujours pour les mêmes raisons énergétiques [120].

Bibliographie

[1] R. G. Kepler. Charge carrier production and mobility in anthracene crystals. Phys. Rev., 119(4) :1226–1229, april 1960.

[2] O. H. LeBlanc. Band theory and the hall effect in organic crystals. J. Chem. Phys., 39(9) :2395–2397, july 1963.

[3] M. Pope and C. E. Swenberg. Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers. Oxford University Press, 1999.

[4] J. Dresner R. Williams. Photoemission of holes from metals into anthracene. J. Chem. Phys., 46(6) :2133–2138, march 1967.

[5] J. Dresner. Double injection electroluminescence in anthracene. RCA Review, 30 :322–334, 1969.

[6] P. Magnante M. Pope, H. P. Kallmann. Electroluminescence in organic crystals. J. Chem. Phys., 38(8) :2043–2042, january 1963.

[7] W. G. Schneider W. Helfrich. Recombination radiation in anthracene crystals. Phys. Rev. Lett., 14(7) :229–231, february 1965.

[8] S.A. Van Slyke C.W. Tang. Organic electroluminescent diodes. Appl. Phys. Lett., 51(12) :913–915, september 1987.

[9] J. Mort and G. Pfister. Electronic Properties of Polymers. John Wiley and Sons : New York, 1982.

[10] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid. Electrical conductivity in doped polyacetylene. Phys. Rev. Lett., 39(17) :1098–1101, october 1977.

[11] 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. Electroluminescence in conjugated polymers.

[12] H. Koezuka, A. Tsumura, and T. Ando. Field-effect transistor with polythiophene thin film.

[13] http ://www.led-fr.net/oled-ecran.htm.

[14] http ://www.cnetfrance.fr.

[15] http ://www.oled-display.net.

[16] http ://www.i-supply.com.

[17] Optoelectronics Industry Development Association (OIDA) http ://lighting.sandia.gov/lightingdocs/$OIDA_SSL_OLED_Roadmap_Full$ .pdf. Organic light emitting diodes (OLEDs) for general illumination update 2002.

[18] Led efficiency of 90 lm/W reported for white-light panel.

[19] http ://www.oled info.com. Udc - white oled technology exceeds 100 lm/w.

[20] OLLA Project. Final activity report, march 2009.

[21] A. Miller and E. Abrahams. Impurity conduction at low concentrations. Phys. Rev., 120(3) :745–755, november 1960.

[22] W. D. Gill. Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorenone and poly-N-vinylcarbazole. J. Appl. Phys., 43(12) :5033, july 1972.

[23] K. C. Kao. Double injection in solids with non-ohmic contacts : I. solids without defects.

[24] A. Moliton. Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants. springer.

[25] B.W. D'Andrade, M.E. Thompson, and S.R. Forrest. Efficient organic electrophosphorescent white-light-emitting device with a triple doped emissive layer. Adv. Mater., 16(7) :624–628, april 2004.

[26] H. A. Al Attar, A. P. Monkman, M. Tavasli, S. Bettington, and M. R. Bryce. White polymeric light-emitting diode based on a fluorene polymer Ir complex blend system. Appl. Phys. Lett., 86(12) :1101, march 2005.

[27] R.I.R. Blyth, J. Thompson, M. Mazzeo, G. Gigli, and R. Cingolani. An organic solution to the kelvin myth , white light with true color temperature via exciplex formation. Synth. Met., 137(1-3) :1053–1055, april 2003.

[28] J.S. Kim, B.W. Seo, and H.B. Gu. Exciplex emission and energy transfer in white light-emitting organic electroluminescent device. Synth. Met., 132(3) :285, january 2003.

[29] Y. Fang, S. Gao, X. Yang, Z. Shuai, D. Beljonne, and J.L. Brédas. Charge-transfer states and white emission in organic light-emitting diodes : a theoretical investigation. Synth. Met., 141(1-2) :43–49, march 2004.

[30] C. Chao and S. Chen. White light emission from exciplex in a bilayer device with two blue light-emitting polymers. Appl. Phys. Lett., 73(4) :426, july 1998.

[31] T. Shiga, H. Fujikawa, and Y. Taga. Design of multiwavelength resonant cavities for white organic light-emitting diodes. J. Appl. Phys., 93(1) :19–22, october 2003.

[32] A.R. Duggal, J.J. Shiang, C.M. Heller, and D.F. Foust. Organic light-emitting devices for illumination quality white light. Appl. Phys. Lett., 80(19) :3470, may 2002.

[33] M.L. Tsai, C.Y. Liu, M.A. Hsu, and T.J. Chow. White light emission from single component polymers fabricated by spin coating. Appl. Phys. Lett., 82(4) :550, january 2003.

[34] K.L. Paik, N.S. Baek, H.K. Kim, and J.H. Lee. White light-emitting diodes from novel silicon-based copolymers containing both electron-transport oxadiazole and hole-transport carbazole moieties in the main chain. Macromolecules, 35(18) :6782–6791, 2002.

[35] S. Romdhane, F. Marai, L. Hassine, J.L. Fave, J. Roussel, M. Majdoub, and H. Bouchriha. UV and white electroluminescence in AVB polymer. Synth. Met., 139(2) :245–249, 2003.

[36] H. Y. Chu, J-I. Lee, L-M. Do, T. Zyung, B-J. Jung, H-K. Shim, and J. Jang. Organic white light emitting devices with an RGB stacked multilayer structure. Molecular crystals and liquid crystals, 405(1) :119–125, january 2003.

[37] V. Bulovic Z. Shen S. R. Forrest M. E. Thompson P. E. Burrows, G. Gu. Achieving full-color organic light-emitting devices for lightweight, flat-panel displays. IEEE Trans. Electron Devices, 44(8) :1188 – 1203, august 2002.

[38] Z. Shen G. Gu V. Bulovic M. E. Thompson S. R. Forrest, P. E. Burrows. The stacked OLED (SOLED) : a new type of organic device for achieving high-resolution full-color displays. Synth. Met., 91(1-3) :9–13, december 1997.

[39] B. K. Crone, P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith. Device model investigation of single layer organic light emitting diodes. J. of Appl. Phys, 84(2) :2854–2860, july 1998.

[40] W. Brütting, S. Berleb, and A.G. Mückl. Space-charge limited conduction with a field and temperature dependent mobility in Alq3 light-emitting devices. Synth. Met., 122(1) :99–104, may 2001.

[41] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, and J. J. M. Vleggaar. Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices. Appl. Phys. Lett., 68(23) :3308–3310, june 1996.

[42] P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith. Device model for single carrier organic diodes. J. Appl. Phys., 82(12) :6319–6325, december 1997.

[43] B. Masenelli, D. Berner, M. N. Bussac, F. Nüesch, and L. Zuppiroli. Simulation of charge injection enhancements in organic light-emitting diodes. Appl. Phys. Lett., 79(26) :4438–4440, december 2001.

[44] F. Neumann, Y. A. Genenko, C. Melzer, and H. von Seggern. Self-consistent theory of unipolar charge-carrier injection in metal/ insulator/metal systems. J. Appl. Phys., 100(8) :084511,1–084511,8, october 2006.

[45] J. C. Scott, S. Karg, and S. A. Carter. Bipolar charge and current distributions in organic light-emitting diodes. J. Appl. Phys., 82(3) :1454–1460, august 1997.

[46] G. G. Malliaras and J. C. Scott. Numerical simulations of the electrical characteristics and the efficiencies of single-layer organic light emitting diodes. J. Appl. Phys., 85(10) :7426–7432, may 1999.

[47] A. Kumar, P. K. Bhatnagar, P. C. Mathur, M. Husain, S. Sengupta, and J. Kumar. Temperature and electric-field dependences of hole mobility in light-emitting diodes based on poly [2-methoxy-5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylene vinylene]. J. Appl. Phys., 98(2) :024502.1–024502,3, july 2005.

[48] M. Matsumura, Y. Jinde, T. Akai, and T. Kimura. Analysis of current-voltage characteristics of organic electroluminescent devices on the basis of schottky emission mechanism. Jpn. J. Appl. Phys., 35 :5735–5739, august 1996.

[49] D. V. Khramtchenkov, H. Bässler, and V. I. Arkhipov. A model of electroluminescence in organic double-layer light-emitting diodes. J. Appl. Phys., 79(12) :9283–9290, june 1996.

[50] S. Staudigel, M. Stoel, F. Steuber, and J. Simmerer. A quantitative numerical model of mutilayer vapour-deposited organic light emitting diodes. J. Appl. Phys., 86(7) :3895–3910, october 1999.

[51] C.D.J. Blades and A. B. Walker. Simulation of organic light-emitting diodes. Synth. Met., 111-112 :335–340, june 2000.

[52] E. Tutis, M. N. Bussac, B. Masenelli, M. Carrard, and L. Zuppiroli. Numerical model for organic light-emitting diodes. J. Appl. Phys., 89(1) :430–440, january 2001.

[53] K. Imaizumi, K. Kaneko, T. Mori, and T. Mizutani. Analysis of electoluminescence mechanisms in N,N'-disphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-disphenyl-4,4'-diamine/hydroxyquinoline aluminum bilayer organic light-emitting diode by bipolarhopping conduction. Jpn. J. Appl. Phys, 41(1) :366–373, 2002.

[54] V. R. Nikitenko, O. V. Salata, and H. Bässler. Comparison of models of electroluminescence in organic double-layer light-emitting diodes. J. Appl. Phys, 92(5) :2359–2367, september 2002.

[55] J. A. Barker, C. M. Ramsdale, and N. C. Greenham. Modeling the current-voltage characteristics of bilayer polymer photovoltaic devices. Phys. Rev. B, 67(7) :075205– 075213, february 2003.

[56] T. Ogawa, D-C. Cho, K. Kaneko, T. Mori, and T. Mizutani. Numerical analysis of the carrier behavior of organic light-emitting diode : comparing a hopping conduction model with a SCLC model. Thin Solid Films, 438-439 :171–176, august 2003.

[57] H. Houili, E.Tutis, H.Lütjens, M.N.Bussac, and L. Zuppiroli. Moled : Simulation of multilayer organic light emitting diodes. Computer Physics Communications, 156(1) :108–122, december 2003.

[58] T. Mori, T. Ogawa, D-C. Cho, and T. Mizutani. A discussion of conduction in organic light-emitting diodes. Appl. Surf. Sci., 212-213 :458–463, may 2003.

[59] M. A. Webster, J. Auld, S. J. Martin, and A. B. Walker. Simulation of the external quantum efficiency for bilayer organic light emitting devices. Proc. SPIE, september 2003.

[60] G. Paasch and A. Nesterovand S. Scheinert. Simulation of organic light emitting diodes : influence of charges localized near the electrodes. Synth. Met., 139(2) :425–432, september 2003.

[61] C-C. Lee, M-Y. Chang, Y-D. Jong, T-W. Huang, C-S. Chu, and Y. Chang. Numerical simulation of electrical and optical characteristics of multilayer organic light-emitting devices. Jpn. J. Appl. Phys., 43(11A) :7560–7565, november 2004.

[62] B. Mazhari. Recombination efficiency in bilayer organic light-emitting diode. Solid-State Electronics, 49(3) :311–315, march 2005.

[63] C-W. Lee and C-S. Hsu. Nano-structure enhanced organic light emitting diodes made with CdSe(ZnS) quantum dots and a semiconducting polymer. Proceedings of 2005 5th IEEE Conference on Nanotechnology, july 2005.

[64] J. Shen and J. Yang. Physical mechanisms in double-carrier trap-charge limited transport processes in organic electroluminescent devices : A numerical study. J. Appl. Phys., 83(12) :5735–5739, june 2008.

[65] R.H. Parmenter and W. Ruppel. Two-carrier space-charge-limited current in a trap-free insulator. J. appl. Phys., 30(10) :1548–1558, october 1959.

[66] A. P. Alivisatos. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. Sciences, 271(5251) :933–937, february 1996.

[67] M. Bawendi. Synthesis and spectroscopy of II-VI quantum dots : An overview. In E. Burstein and C. Weisbuch, editors, Confined Electrons and Photons - New Physics and Applications. Plenum Press., 1995 edition. pages 339Ű356.

[68] Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris, and M. Bawendi. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : Dark and bright exciton states. Phys. Rev. B, 54(7) :4843–4856, august 1996.

[69] Al. L. Efros and A.L. Efros. Interband absorption of light in a semiconductor sphere. Sov. Phys. Semicond., 16 :772–775, 1982.

[70] W. Kohn J. M. Luttinger. Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields. Phys. Rev., 97(4) :869–883, february 1955.

[71] A. Efros. Luminescence polarization of CdSe microcrystals. Phys. Rev. B, 46(12) :7448–7458, september 1992.

[72] A. Efros and M. Rosen. The electronic structure of semiconductor nanocrystals. Annu. Rev. Mater. Sci, 30 :475–521, 2000.

[73] M. Nirmal and L. E. Brus. Luminescence photophysics in semiconductor nanocrystals. Acc. Chem. Res., 32(5) :407–414, november 1999.

[74] C.B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S,Se,Te) semiconductor nanocrystallite. J. Am. Chem.. Soc., 115(19) :8706–8712, september 1993.

[75] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, and X. Peng. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. Chem. Mater., 15(14) :2854–2860, april 2003.

[76] L. E. Brus. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. J. Chem. Phys., 79(11) :5566–5571, august 1983.

[77] B. O. Daboussi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Matoussi, R. Ober, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi. (CdSe)ZnS core-shell quantum dots : synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. J. of. Phys. Chem. B, 101(46) :9463–9475, november 1997.

[78] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, and A. P. Alivisatos. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. Nature, 370 :354–357, august 1994.

[79] B.O. Dabbousi, M.G. Bawendi, O. Onitsuka, and M.G. Rubner. Electroluminescence from CdSe quantum-dot/polymer composites. Appl. Phys. Lett., 66(11) :1316–1318, january 1995.

[80] N. D. Kumar, M. P. Joshi, C. S. Friend, P. N. Prasad, and R. Burzynski. Organic-inorganic heterojunction light emitting diodes based on poly(p-phenylene vinylene)/cadmium sulfide thin films. Appl. Phys. Lett., 71(10) :1388–1390, september 1997.

[81] M. C. Schlamp, Xiaogang Peng, and A. P. Alivisatos. Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe(CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer. J. Appl. Phys., 82(11) :5837–5842, december 1997.

[82] S. Coe, W-K. Woo, M. Bawendi, and V. Bulovic. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices. Nature, 420 :800–803, december 2002.

[83] S. Coe-Sullivan, W.K. Woo, J.S. Steckel, M. Bawendi, and V. Bulovic. Tuning the performance of hybrid organic/inorganic quantum dot light-emitting devices. Org. Electron., 4(2-3) :123–130, september 2003.

[84] S. Coe-Sullivan, J. S. Steckel, W-K. Woo, M. G. Bawendi, and V. Bulovic. Large-area ordered quantum-dot monolayers via phase separation during spin-casting. Adv. Func. Mater., 15 :1117–1124, april 2005.

[85] H. Huang, A. Dorn, V. Bulovic, and M. G. Bawendi. Electrically driven light emission from single colloidal quantum dots at room temperature. Appl. Phys. Lett., 90(2) :023110–023112, january 2007.

[86] H. Mattoussi, L. H. Radzilowski, B. O. Dabbousi, D. E. Fogg, R. R. Schrock, E. L. Thomas, M. F. Rubner, and M. G. Bawendi. Composite thin films of CdSe nanocrystals and a surface passivating/electron transporting block copolymer : Correlations between film microstructure by transmission electron microscopy and electroluminescence. J. of Appl. Physics, 86(8) :4390–4400, october 1999.

[87] M. Gao, B. Richter, and S. Kirstein. White-light electroluminescence from self-assembled Q-CdSe/PPV multiplayer structures. Adv. Mater., 9(10), may 1997.

[88] M. Gao, B. Richter, S. Kirstein, and H. Möhwald. Electroluminescence studies on self-assembled films of PPV and CdSe nanoparticles. J. Phys. Chem., B(102) :4096–4103, march 1998.

[89] H. Mattoussi, L.H. Radzilowsli, B.O. Dabbousi, E.L. Thomas, and M.G. Rubner. Electroluminescence from heterostructures of poly(phenylene vinylene) and inorganic CdSe nanocrystals. J. Appl. Phys., 83(12) :7965–7974, march 1998.

[90] M. Gao, B. Richter, and S. Kirstein. Electroluminescence and photoluminescence in CdSe/poly (p-phenylene vinylene) composite films. Synth. Met., 102(1-3) :1213–1214, june 1999.

[91] S. Chaudhary, M. Ozkan, and W. C. W. Chan. Trilayer hybrid polymer-quantum dot light-emitting diodes. Appl. Phys. Lett., 84(15) :2925–2927, april 2004.

[92] J. H. Park, J. Y. Kim, B. D. Chin, Y. C. Kim, J. K. Kim, and O O. Park. White emission from polymer/quantum dot ternary nanocomposites by incomplete energy transfer. Nanotechnology, 15(19) :1217–1220, july 2004.

[93] Y. Li, A. Rizzo, M. Mazzeo, L. Carbone, L. Manna, R. Cingolani, and G. Gigli. White organic light-emitting devices with CdSe/ZnS quatum dots as a red emitter. J. Appl. Phys., 97(11) :113501–113503, may 2005.

[94] A-W. Tang, F. Teng, Y.-H. Gao, D. Li, S-L. Zhao, C-J. Liang, and Y-S. Wang. White light emission from organic-inorganic heterostructure devices by using CdSe quantum dots as emitting layer. Journal of Luminescence, 122-123 :649–651, march 2006.

[95] Y. Li, A. Rizzo, R. Cingolani, and G. Gigli. Bright white-light-emitting device from ternary nanocrystal composites. Adv. Mater., 18(19) :2545–2548, september 2006.

[96] Y. Xuan, D. Pan, N. Zhao, X. Ji, and D. Ma. White electroluminescence from a PVK layer doped with (CdSe)ZnS core-shell quantum dots. Nanotechnology, 17 :4966–4969, september 2006.

[97] A. W. Tang, F. Teng, S. Xiong, Y. H. Gao, C. J. Liang, and Y. B. Hou. Electroluminescence from organic/inorganic heterostructure device based on blends

of PVK and water-sol CdSe nanocrystal. J. of Photochem. And Photobio. A : chemistry 192, 192(1) :1–7, may 2007.

[98] L. A. Kim, P. O. Anikeeva, S. A. Coe-Sullivan, J. S. Steckel, M. G. Bawendi, and V. Bulovic. Contact printing of quantum dot light-emitting devices. Nano Lett., 8(12) :4513–4517, november 2008.

[99] P. O. Anikeeva, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, and V. Bulovic. Electroluminescence from a mixed red-green-blue colloidal quantum dot monolayer photoluminescent (CdSe)ZnS quantum dot-PMMA polymer composite thin films in the visible spectral range. Nanolett., 7(7) :2196–2200, april 2007.

[100] P. O. Anikeeva, C. F. Madigan, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, and V. Bulovic. Electronic and excitonic processes in light emitting devices based on organic materials and colloidal quantum dots. Phys. Rev., B(78) :085434–085442, august 2008.

[101] J. Zhao, J. A. Bardecker, A. M. Munro, M. S. Liu, Y. Niu, I-K. Ding, J. Luo, B. Chen, A. K.-Y. Jen, and D. S. Ginger. Efficient CdSe/CdS quantum dot light-emitting diodes using a thermally polymerized hole transport layer. Nanolett., 6(3) :463–467, february 2006.

[102] P. O. Anikeeva, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, and V. Bulovic. Quantum dot light-emitting devices with electroluminescence tunable over the entire visible spectrum. Nanoletter, 9(7) :2532–2536, june 2009.

[103] Q. Sun, Y. A. Wang, L. S. Li, D. Wang, T. Zhu, J. Xu, C. Yang, and Y. Li. Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots. Nature photonics, 1 :335202–335208, november 2007.

[104] J. S. Steckel, P. Snee, S. Coe-Sullivan, J. P. Zimmer, J. E. Halpert, P. Anikeeva, L-A. Kim, V. Bulovic, and M. G. Bawendi. Color-saturated green-emitting QD-LEDs. Angew. Chem. Int. Ed., 45(35) :5796–5799, september 2006.

[105] J. Xu, D. Cui, B. A. Lewis, A. Y. Wang, S. Xu, and M. Gerhold. Microcavity light-emitting devices based on colloidal semiconductor nanocrystal quatum dots. IEEE Photonics Technology Letters, 17(10) :2008–2010, october 2005.

[106] Y. H. Niu, A. M. Munro, Y.-J. Cheng, Y. Q. Tian, M. S. Liu, J. L. Zhao, J. A. Bardecker, I. Jen-La Plante, D. S. Ginger, and A. K.-Y. Jen. Improved performance from multilayer quantum dot light-emitting diodes via thermal annealing of the quantum dot layer. Advanced materials, 19(20) :3371–3376, september 2007.

[107] A. Rizzo, Y. Li, S. Kudera, F. D. Salla, M. Zanella, W. J. Parak, R. Cingolani, L. Manna, and G. Gigli. Blue light emitting diodes based on fluorescent CdSe/ZnS nanocrystals. Appl. Phys. Lett., 90(5) :0511061–0511063], january 2007.

[108] Z. Tan, F. Zhang, T. Zhu, J. Xu, A. Y. Wang, J. D. Dixon, L. Li, Q. Zhang, S. E. Mohney, and J. Ruzyllo. Bright and color-saturated emission from blue light-emitting diodes based on solution-processed colloidal nanocrystal quantum dot. Nanoletters,, 7(12) :3803–3807, october 2007.

[109] W. K. Bae, J. Kwak, J. Lim, D. Lee, M. K. Nam, K. Char, C. Lee, and S. Lee. Deep blue light-emitting diodes based on $Cd_{1-x}Zn_xS@ZnS$ quantum dots. Nanotechnology, 20 :075202–075205, january 2009.

[110] C. Simbrunner, G. Hernandez-Soza, E. Baumgartner, G. Hesser, J. Roither, W. Heiss, and H. Sitter. Para-sexiphenyl-CdSe/ZnS nanocrystal hybrid light emitting diodes. Appl. Phys. Lett., 94(7) :073505–073507, february 2009.

[111] P. T. K. Chin, R. A. M. Hikmet, and R. A. J. Janssen. Energy transfer in hybrid quantum dot light-emitting diodes. J. of Appl. Phys., 104(1) :013108–013113, july 2008.

[112] S. Y. Ryu, B. H. Hwang, K. W. Park, H. S. Hwang, J. W. sung, H. K. Baik, C. H. Lee, S. Y. Song, and J. Y. Lee. Highly efficient organic light-emitting diodes with a quantum dot interfacial layer. Nanotechnology, 20(6) :065204–065208, january 2009.

[113] J. Zhao, J. Zhang, C. Jiang, J. Bohnenberger, T. Basché, and A. Mews. Electroluminescence from isolated CdSe/ZnS quantum dots in multilayered light-emitting diodes. J. Appl. Phys., 96(6) :3206–3210, september 2004.

[114] C-Y. Huang, Y-K. Su, T-C. Wen, T-F. Guo, and M-L. Tu. Single-layered hybrid DBPPV-CdSe-ZnS quantum-dot light-emitting diodes. IEEE Photonic Techn. Lett., 20(4) :282–284, february 2008.

[115] I.H. Campbell, B.K. Crone, J.H. Huang, C.S. Hsu, and T.P. Nguyen. Efficient, visible organic light-emitting diodes utilizing a single polymer layer doped with quantum dots. Appl. Phys. Lett., 92(4) :0433031–0433033, january 2008.

[116] T. Zhu, K. Shanmugasundaram, S. C. Price, J. Ruzyllo, F. Zhang, J. Xu, S. E. Mohney, Q. Zhang, and A. Y. Wang. Mist fabrication of light emitting diodes with colloidal nanocrystal quantum dots. Appl. Phys. Lett., 92(2) :023111–023113, january 2008.

[117] H. M. Haverinen, R. A. Myllylä, and G. E. Jabbour. Inkjet printing of light emitting quantum dots. Appl. Phys. Lett., 94(7) :3085771–3085773, february 2009.

[118] Z. Tan, J. Xu, C. Zhang, T. Zhu, F. Zhang, B. Hedrick, S. Pickering, J. Wu, H. Su, S. Gao, A. Y., B. Kimball, J. Ruzyllo, N. S. Dellas, and S. E. Mohney. Colloidal nanocrystal-based light-emitting diodes fabricated on plastic toward flexible quantum dot optoelectronics. J. of Appl. Phys., 105(3) :034312–034316, february 2009.

[119] A. Uddin and C. C. Teo. Self assembly of CdSe/ZnS quantum dots for organic/inorganic light emitting devices for the next generation diplay technology. Int. J. Nanomanufacturing, 4(1) :3–12, april 2009.

[120] J. Kwak, W. K. Bae, M. Zorn, H. Woo, H. Yoon, J. Lim, S. W. Kang, S. Weber, H-J. Butt, R. Zentel, S. Lee, K. Char, and C. Lee. Characterization of quantum dot/conducting polymer hybrid films and their application in light-emitting diodes. Adv. Mater., 21(48) :5022–5026, october 2009.

[121] L. Yan, J-Y Zhang, Y. Cui, and Y. Qiao. Voltage-dependent electroluminescence from colloidal CdSe/ZnS quantum dots. Appl. Phys. Lett., 91(34) :2824397–2824399, december 2007.

[122] C.W. Lee, C.H. Chou, J.H. Huang, C.S. Hsu, and T.P. Nguyen. Investigations of organic light emitting diodes with CdSe(ZnS) quantum dots. Mat. Sc. And Eng., B(14) :307–308, december 2007.

[123] S. O. Jeon, C. W. Joo, K. Yook, and J. Y. Lee. Color control of multilayer stacked white polymer light-emitting diodes using a quantum dot as an interlayer. Appl. Phys. Lett., 94(9) :093303–093303–3, june 2009.

[124] S. Sepeai, A. A. Umar, M. M. Salleh, and M. Yahay. Electroluminescent from hybrid of CdSe quantum dot-organic light emitting diode. ICSE 2008 Proc.2008, Johor Bahru, Malaysia, 2008.

[125] C. L. Yang, J. N. Wang, W. K. Ge, S. H. Wang, J. X. Cheng, X. Y. Li, Y. J. Yan, and S. H. Yang. Significant enhancement of photoconductivity in truly two-component and chemically hybridized CdS-poly-N-vinylcarbazole nanocomposites. Appl. Phys. Lett., 78(6) :february, january 2001.

[126] K. R. Choudhury, J. G. Winiarz, M. Samoc, and P. N. Prasa. Charge carrier mobility in an organic-inorganic hybrid nanocomposite. Appl. Phys. Lett., 82(3) :406–408, january 2003.

[127] J. H Ahn, C. Bertoni, S. Dunn, C. Wang, D. V Talapin, N. Gaponik, A. Eychmüller, Y. Hua, M. R Bryce, and M. C. Petty. White organic light-emitting devices incorporating nanoparticles of II-VI semiconductors. Nanotechnology, 18, july 2007.

[128] D-I. Son, D-H. Park, S-Y. Ie, W-K. Choi, J-W. Choi, F. Li, and T-W. Kim. Single active-layer structured dual-function devices using hybrid polymer-quantum dots. Nanotechnology, 19 :395201–395206, august 2008.

[129] H-W. Liu, I. R. Laskar, C-P. Huang, J-A. Cheng, S-S. Cheng, L-Y. Luo, H-R. Wang, and T-M. Chen. Enhanced phosphorescence and electroluminescence in triplet emitters by doping gold into cadmium selenide/zinc sulphide nanoparticles. Thin Solid Films, 489(1-2) :296–302, june 2005.

[130] M. S. Liu Y-J. Cheng Y-H. Niu I. J-L. Plante A. K.-Y. Jen D. S. Ginger A. M. Munro, J. A. Bardecker. Colloidal CdSe quantum dot electroluminescence : ligands and light-emitting diodes. Microchimica Acta, 163(3) :345–350, june 2007.

[131] J. S. Steckel, P. Snee, S. Coe-Sullivan, J. P. Zimmer, J. E. Halpert, P. Anikeeva, L-A. Kim, V. Bulovic, and M. G. Bawendi. Color-saturated green-emitting QD-LEDs. Communication, 2009.

[132] A. Gilbert and J. Bagott. Essentials of molecular photochemistry. Blackwell sciences, 1990.

[133] J. R. Lakowicz. Principles of fluorescence spectroscopy. Springer, third edition edition, 2010.

[134] N. J. Turro. Modern Molecular Photochemistry. Benjamin/Cumming Publishing Company, Inc.

[135] L. Aigouy, Y. De Wilde, and C. Frétigny. Les nouvelles microscopies : A la découverte du nanomonde (Broché). Belin.

[136] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi. Thin Films Materials Technology, Sputtering of Compound Materials. William Andrew Inc., 2004.

[137] G. Giro and P. Di marco. Photoemission of electrons from metal electrodes into poly-N-vinylcarbazole. Thin solid film, 59(1) :91–97, april 1979.

[138] F.L. Vilesov, A.A. Zagrubskii, and D.A. Sukhov. Fiz. Tverd. Tela 11 English transl. Soviet Phys. Solid State, page 2775, 1970.

[139] Y-E. Kim, H. Park, and J-J. Kim. Enhanced quantum efficiency in polymer electroluminescence devices by inserting a tunneling barrier formed by langmuir-blodgett films. Appl. Phys. Lett, 69(5) :599–601, july 1996.

[140] D. Xu, Z. Deng, X. Li, Z. Chen, and C. Liang. Enhanced quantum efficiency in polymer electroluminescence devices by inserting an ultrathin PMMA layer. Appl. Surf. Science, 253(7) :3378–3381, july 2006.

[141] A. Mohindru, J. M. Fisher, and M. Rabinovitz. Bathocuproine sulphonate : a tissue culture-compatible indicator of copper-mediated toxicity. Nature, 303 :64–65, may 1983.

[142] D. Hennig O. Goede and L. John. Disorder effects on free excitons in $CdS_{1-x}Se_x$ mixed crystals. phys. stat. sol., 96(2) :671–681, december 1979.

[143] C. Gourdon M. A. Chamarro and P. Lavallard. Selective excitation of nanocrystals by polarized light. Solid State Commun., 84(10) :967–970, october 1992.

[144] M. G. Ivanov Al. L. Efros A. I. Ekimov, I. A. Kudryavtsev. Spectra and decay kinetics of radiative recombination in cds microcrystals. J. Lum., 46 :83–95, october 1990.

[145] G. A. Urban T. Nann E. Kucur, J. Riegler. Determination of quantum confinement in CdSe nanocrystals by cyclic voltammetry. J. Chem. Phys., 119(4) :2333–2337, july 2003.

[146] R. A. J. Janssen J. W. Stouwdam. Red, green, and blue Quantum Dot LEDs with solution processable ZnO nanocrystal electron injection layers. J. Mater. Chem., 18 :1889Ű1894, march 2008.

[147] Inc PolySciences. Technical data sheet 263.

[148] D. R. Lide. Handbook of Chemistry and Physics. CRC press, 79th edition, 1998-1999.

[149] Inc PolySciences. Technical data sheet 21469.

[150] D. Meyerhofer. Characteristics of resist films produced by spinning. J. Appl. Phys., 49(7) :3993, february 1978.

[151] C. W. Extrand. Spin coating of very thin polymer films. Polym. Eng. Sci., 34(5) :390–394, march 1994.

[152] D. B. Hall, P. Underhill, and J. M. Torkelson. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. Polym. Eng. Sci., 38(12) :2039–2045, december 1998.

[153] C. B. Walsh and E. I. Franses. Ultrathin PMMA films spin-coated from toluene solutions. Thin Solid Films, 429(1-2) :71–76, january 2003.

[154] Evident map, advanced materials catalog.

[155] W. Klöpffer. Transfer of electronic excitation energy in polyvinyl carbazole. J. Chem. Phys. 50, 50(6) :2337, march 1969.

[156] H. Tang, H. Liao, and L. Zhu. Influences of hole blocking bathocuproine layer on emission of organic light emitting devices. Chem. Phys. Lett., 381(5-6) :605–608, november 2003.

[157] Y-M. Wang, F. Teng, Z. Xu, Y-B. Hou, S-Y. Yang, L. Qian, T. Zhang, and D-A. Liu. White emission via electroplex formation at poly(N-vinylcarbazole)/1,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline interface. Appl. Surface. Sciences, 236(1-4) :251–255, 2004.

[158] Y-M. Wang, F. Teng, Z. Xu, Y-B. Hou, Y-S. Wang, and X-R. Xu. Enhancement of electroplex emission by using multi-layer device structure. Applied Surface Science, 243(1-4) :355–359, october 2004.

[159] S. Naka, H. Okada, and H. Onnagawa. High electron mobility in bathophenanthroline. Appl. Phys. Lett., 76(9) :197–199, january 2000.

[160] M. A. Lampert and P. Mark. Current injection in solids. H.g. booker, n. declaris academic press, inc. edition.

[161] Y-H. Tak, K-B. Kim, H-G. Park, K-H. Lee, and J-R. Lee. Criteria for ITO (indium-tin-oxide) thin film as the bottom electrode of an organic light emitting diode. Thin Solid Films, 411(1) :12–16, may 2002.

[162] Y. Wang, F. Teng, Z. Xu, Y. Hou, Y. Wang, and X. Xu. Electroplex emission from a blend of poly(N-vinylcarbazole) and 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1, 10-phenanthroline. European Polymer Journal, 41 :1020–1023, january 2005.

[163] B. G. Higgins T. J. Rehg. Spin coating of colloidal suspension. AIChE Journal, 38(4) :489–501, june 1992.

[164] I. Teraoka. Polymer solution. Wiley intersciences, 2001.

[165] R. W. Rousseau. Handbook of separation process technology. Wiley intersciences.

[166] L. E. Brus. quantum crystallites and nonlinear optics. Appl. Phys., A(53) :465, 465-474 1991.

[167] S. J. Rosenthal, J. McBride, S. J. Pennycook, and L. C. Feldman. Synthesis, surface studies, composition and structural characterization of CdSe, core/shell and biologically active nanocrystals. Surface Science Reports, 62(4) :111–157, april 2007.

[168] F. L . Pedrotti and D. C. Reynolds. Spin-orbit splitting in CdS :Se single crystals. Phys. Rev., 127(5) :1584–1586, september 1962.

[169] C. J. Lawrence. The mechanics of spin coating of polymer films. Phys. Fluids, 31(10) :2786–2795, october 1988.

[170] M. Biasiucci R. Cingolani G. Gigli A. Rizzo, M. Mazzeo. White electroluminescence from a microcontact-printing-deposited CdSe/ZnS colloidal quantum-dot monolayer. small, 4(12) :2143–2147, march 2008.

[171] Förster T. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. Ann. Physik 1948, 437(55) :111–157, 1948.

[172] B. Valeur. Molecular fluorescence Principles and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.

[173] Steinberg J. Nonradiative energy transfer in systems in which rotatory brownian motion is frozen. J. Chem. Phys., 48(6) :2411–2413, march 1968.

[174] D. Z. Garbuzov, V. Bulovic, P. E. Burrows, and S. R. Forrest. Photoluminescence efficiency and absorption of aluminum-tris-quinolate (Alq3) thin films. Chem. Phys. Lett., 249(5-6) :433–437, february 1996.

[175] S. Kaufmann, T. Stoferle, N. Moll, R. F. Mahrt, U. Scherf, A.Tsami, D. V. Talapin, and C. B. Murray. Resonant energy transfer within a colloidal nanocrystal polymer host system. Appl. Phys. Lett., 90(7) :071108–071110, february 2007.

[176] M. Anni, L. Manna, R. Cingolani, D. Valerini, A. Cretí, and M. Lomascolo. Förster energy transfer from blue-emitting polymers to colloidal CdSe/ZnS core shell quantum dots. Appl. Phys. Lett., 85(18) :4169–4171, november 2004.

[177] Y-M. Wang, F. Teng, Q-C. Zhou, and Y-S. Wang. Multiple roles of bathocuproine employed as a buffer-layer in organic light-emittind diodes. Appl. Surf. Sciences, 252 :2355–2359, april 2006.

[178] M. A. Khan, W. Xu, K. ul Haq, X. W. Zhang, Y. Bai, X. Y. Jiang, and W. Q. Zhu. Electron injection and transport mechanism in organic devices based on electron transport materials. J. Phys. D : Appl. Phys., 41 :225105–225110, october 2008.

[179] 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. Electroluminescence in conjugated polymers. Nature, 397 :121–128, january 1999.

[180] K. Kohary. Exciplex kinetics in nanocrystal organic light-emitting diodes. J Mater Sci : Mater Electron, 20(1) :10–14, september 2007.

[181] B. Valeur. Invitation à la fluorescence moléculaire. De Boeck, 1 septembre 2004.

[182] J. Guillet. Polymer Photophysics and Photochemistry, an introduction to the study of photoprocesses in macromolecules. Cambridge University press.

[183] S. R. Abbott and D. M. Hercules. Use of energy transfer in luminescence analysis. determination of aromatic carbonyl compounds. Anal. Chem., 42(2) :171–176, february 1970.

[184] A. Issac, C. von Borczyskowski, and F. Cichos. Correlation between photoluminescence intermittency of CdSe quantum dots and self-trapped states in dielectric media. Phys. Rev. B, 71(16) :161302.1–161302.4, april 2005.

[185] P. P. Jha and P. Guyot-Sionnest. Trion decay in colloidal quantum dots. ACS Nano, 3(4) :1011–1015, april 2009.

[186] G. E. Cragg and A. L. Efros. Suppression of Auger processes in confined structures. Nano Lett., 10(1) :313–317, december 2009.

Table des figures

1.1 Premiere TV à écran OLED XEL-1 de Sony commercialisée fin 2008 . . 5
1.2 Quelques appareils domestiques utilisant des écrans OLED 5
1.3 OLED blanche utilisée comme dalle lumineuse 6
1.4 Différentes échelles de la matière 7
1.5 Quelques composés carbonés et organiques 7
1.6 Formules chimiques de quelques molécules organiques 8
1.7 Orbitales sp^2 et doubles liaisons 9
1.8 Structure de bande du solide organique parfait 9
1.9 Echelle de conductivité électrique 9
1.10 Formation de polaron et soliton 10
1.11 Diagrammes d'énergie montrant différentes étapes dans le fonctionnement d'une OLED unicouche 12
1.12 Evolution de la structure des OLEDs (a), diagramme de bandes de différentes strutures (b) et évolution des performances (c) (HTL=Hole Transporting Layer, couche de transport d'électrons, ETL=Hole Transporting Layer, couche de transport de trous, EL=Emissive Layer, couche d'émission 14
1.13 Diagramme de Jablonski 15
1.14 Schéma des différents mécanismes 16
1.15 Schématisation de l'injection et de la recombinaison (pour représenter les états polaronique sur ce schéma, on suppose qu'il existe dejà des charges présentes dans la matériau, qui relaxent pour donner un état polaronique) 17
1.16 Les deux types de contact métal-semiconducteur 19
1.17 Différentes émissions dans les contacts bloquants 19
1.18 Passage du semiconducteur massif au Quantum Dot 22
1.19 Relation de dispersion des QDs CdSe Zinc blende et wurtzite 24
1.20 Représentation de l'excitation optique sur la courbe de dispersion E(k)(E est l'énergie et k le vecteur d'onde) 25
1.21 Analogie entre l'exciton et l'atome d'hydrogène 25
1.22 Schématisation du confinement faible et fort 26
1.23 Niveaux d'énergie dans un Quantum Dot CdSe dans les différents cas . 27
1.24 Structure fine du premier état excité 28
1.25 Divers types d'architectures des QD-LEDs 30
1.26 Principe de la séparation de phase 32
1.27 QD-LEDs de Li et al. [95] ; en haut (a) système ternaire QDs (R, V, B) dans une matrice, (b) système binaire QDs R, B dans une matrice, en bas (a) spectre d'EL et (b) de PL, (c) courbe caractéristique J-V et courbe Luminance-tension L-V 33

1.28 Illustration de la technique tampon : (1) moulage du tampon, (2) dépôt du parylène sur le tampon (technique CVD), (3) Dépôt par spin-coating des QDs sur le tampon, (4) transfert sur le substrat ; pixels de QD-LEDs de Kim et al. [98] 34
1.29 QD-LEDs de Anikeeva et al. [100] obtenues en faisant varier la position de la monocouche de QDs dans la structure (1) témoin, (2) à l'interface HTL/ETL, (3) 10nm($\approx R_F$) dans HTL, (4) 20nm($>R_F$) dans HTL, (5) à 10nm($\approx R_F$) dans ETL, (6) à 10nm($>R_F$) dans ETL, (7) insertion d'une couche HBL de TPD dans la couche d'AlQ_3 35
1.30 Exemple d'OLED performante de Anikeeva et al. [102] (a) Diagramme d'énergie, (b) Images AFM de couche compacte de QDs, (c) Caractéristiques courant-tension, (d) Spectres d'électroluminescence et de photoluminescence 38
2.31 Architecture de l'OLED 50
2.32 Schéma de l'OLED avec les différents contacts 51
2.33 Schéma électronique du montage avec les différents contacts 52
2.34 Etapes de photolithographie et de gravure des échantillons d'ITO sur verre 54
2.35 Etapes de dépôt des couches minces 55
2.36 Schéma du processus de spin coating 56
2.37 Schéma de la chambre d'évaporation 57
2.38 Exemple d'oscillogramme à la tension de 11V montrant la tension trapézoïdale, le courant et la luminance 60
2.39 Schéma équivalente d'une LED 62
2.40 Utilisation d'une résistance dans le fonctionnement d'une LED 62
2.41 Profil de tension et différents profil de courant 63
2.42 Montage de Photoluminescence (mesure du spectre ou du déclin rapide) 64
2.43 Montage de Photoluminescence résolue en temps pour les déclins longs 64
2.44 Schéma de l'absorption de la lumière par un film organique 65
2.45 Schéma de principe du spectrophotomètre UV Vis CARY 5000 66
2.46 Schéma de principe d'un spectrofluorimètre 67
2.47 Schéma du Microscope de Fluorescence 68
2.48 Schéma de Principe du Microscope à Force Atomique 69
2.49 Photo du microscope JEOL JEM 2100F UHR 70
2.50 Deux modes d'imagerie du Microscope Electronique en Transmission . . 71
2.51 (a) Accélérateur Van de Graaf ouvert, (b) Salle d'expériences 73
2.52 chambre 2 polyvalente en vide secondaire (10^{-7}mbar) pour la RBS, NRA et NRP en routine, équipée d'un porte échantillon pour 60 échantillons, (b) intérieur de la chambre 73
3.53 Diagramme d'énergie et Formule chimique des molécules utilisés 78
3.54 Etapes dans le dépôt à la tournette (TP 6000) 81
3.55 Courbes d'étalonnages des épaisseur des films de polymères PEDOT-PSS (a), PVK (c) et PMMA (e) en fonction de la vitesse de rotation : (tournette SET TP 6000), exemple de profil d'épaisseur mesuré au profilomètre pour le PEDOT-PSS (b), le PVK (d) et le PMMA (f) (On effectue les mesures sur la totalité des épaisseurs) 82

3.56 Ajustement des épaisseurs des films de PMMA déposés à partir de l'éthylméthylcétone en fonction de la concentration pour 3 vitesses différentes (en pointillé : points expérimentaux, en continu : courbes ajustées) 85

3.57 Schéma d'un quantum dot avec le ligand organique TOPO 86

3.58 (a) Image de microscopie optique montrant une grille de cuivre TEM, (b) Images MET des QDs CdSe/ZnS(TOPO) à différentes échelles . . . 87

3.59 (a) Spectres d'Absorption UV Vis des films de PVK($\approx 15nm$), PMMA($\approx 70nm$), BCP($\approx 50nm$), et d'une solution de QDs dans le toluène (1,3mg/mL-cuve en quartz 2mm), (b) Spectre de photoluminescence des films de PVK($\approx 15nm$), PMMA($\approx 15nm$), QDs($\approx 5nm$) et de BCP($\approx 50nm$) (λ_{exc}=337nm, 5×20s, 20Hz, fente=0,5mm) 88

3.60 Photo des 4 solutions composites dans les 2 solvants cétone et toluène faiblement concentrées (1) PMMA(MEC)/QDs(tol) 10/1, (1) PMMA(MiBC)-/QDs(tol) 10/1, et fortement concentrées (3) PMMA(MEC)/QDs(tol) 1/1, (4) PMMA(MiBC)/QDs(tol) 1/1 89

3.61 Démonstration de la procédure du changement de solvant des QDs (On ignore l'effet de cet échange de solvant sur les ligands TOPO) 90

3.62 Préparation de la co-solution PMMA-QDs dans le solvant MEC et photos des 3 solutions préparées 91

3.63 Exemples de profil des épaisseurs de BCP (70nm-grande épaisseur pour le calibration de l'évaporateur) et d'Aluminium (150nm) (Profilomètre Dektak) 91

3.64 (a) Spectres de PhotoLuminescence (PL) des diodes ITO/PEDOT PSS-(30nm)/PVK(15nm)/PMMA(x nm)/BCP(20nm)/Al(150nm) avec x=0 (témoin), 15, 35 et 80nm, (b) Normalisation à 385nm du spectre PMMA 80nm ($\times 1,25$) 93

3.65 Spectres de PhotoLuminescence (PL) des diodes ITO/PEDOT PSS-(30nm)/PVK(15nm)/PMMA-QDs/BCP(20nm)/Al(150nm) devices. (a) faiblement concentré en QDs : PMMA/QDs 10/1 MEC/tol et MiBC/tol ; (b) fortement concentré en QDs : PMMA/QDs 1/1 MEC/tol et MiBC/tol 94

3.66 Spectres de PhotoLuminescence (PL) des diodes ITO/PEDOT PSS-(30nm)/PVK(15nm)/PMMA-QDs/BCP(20nm)/Al(150nm) avec les differentes couches nanocomposites 10/0.5, 10/1, et 10/2. Le solvant de PMMA et des QDs est la MEC. 95

3.67 Diagramme d'énergie des OLEDs ITO/PEDOT-PSS(30nm)/PVK(15nm)-/PMMA (x nm)/BCP(20nm)/Al(150nm) (a) témoin (sans PMMA), (b) avec couches de PMMA de différentes épaisseurs. Schémas des diodes (c) témoin (sans PMMA), (d) avec couches de PMMA de différentes épaisseurs 96

3.68 Caractéristiques courant-tension (J-V) des diodes ITO/PEDOT PSS-(30nm)/PVK(15nm)/PMMA (x nm)/BCP(20nm)/Al(150nm) devices en représentation linéaire (en pointillé : points expérimentaux, en continu : courbes ajustées) (a), semi-log (b) log-log (c) ; (d) spectres d'électroluminescence de la diode témoin (sans PMMA). L'insert correspond à la tension de programmation du générateur. 97

3.69 Image AFM de hauteur et de phase, et statistiques des hauteurs des images AFM $1 \times 1\mu m^2$ (a) substrat d'ITO , (b) PEDOT-PSS sur ITO, (c) PVK sur ITO/PEDOT-PSS, and (d) PMMA sur ITO/PEDOT-PSS/PVK (logiciel AFM n-Surf 1.0 Beta) 101
3.70 (a) Diagramme d'énergie des OLEDs avec couche hybride nanocomposite ITO/PEDOT-PSS(30nm)/PVK(15nm)/PMMA-QDs/BCP(20nm)-/Al(150nm) en représentation linéaire ; (b) Schéma de l'OLED avec couche hybride nanocomposite 102
3.71 Caractéristiques Courant-Tension (J-V) des OLEDs ITO/PEDOT PSS-(30nm)/PVK(15nm)/PMMA-QDs($\approx$ 10nm)/BCP(20nm)/Al(150nm) Cas « 2 solvants » en représentation linéaire (a), semi-log (b), et log-log (insert de c) 103
3.72 Caractéristiques Courant-Tension (J-V) des OLEDs ITO/PEDOT PSS-(30nm)/PVK(15nm)/PMMA-QDs/BCP(20nm)/Al(150nm) (a) PMMA :QDs 10/0.5, (b) PMMA/QDs 10/1, (c) PMMA/QDs 10/2 103
3.73 Spectres d'ElectroLuminescence (EL) des diodes ITO/PEDOT PSS-(30nm)/PVK(15nm)/PMMA-QDs/BCP(20nm)/Al(150nm). (a) PMMA-(MEC)/QDs(tol) 10/1 ; (b) PMMA(MiBC)/QDs(tol) 10/1 ; (c) PMMA-(MEC)/QDs(tol) 1/1 ; (d) PMMA(MiBC)/QDs(tol) 1/1 105
3.74 (a) Spectres d'ElectroLuminescence (EL) des diodes ITO/PEDOT PSS-(30nm)/PVK(15nm)/PMMA-QDs/BCP(20nm)/Al(150nm) : (a) PMMA/QDs 10/0.5, (b) PMMA/QDs 10/1 106
3.75 Positionnement sur le diagramme CIE des coordonnées obtenues pour les OLEDs PMMA-QDs déposées avec mélange de solvants 107
3.76 Images AFM de hauteur et de phase de surface $1 \times 1\mu m^2$ et statistiques des hauteurs des images AFM des films PMMA sur ITO/PEDOT-PSS/PVK deposés à partir de deux solvants cétoniques : (a) MEC, (b) MiBC 108
3.77 Images AFM de hauteur et de phase de surface $1 \times 1\mu m^2$ des films nanocomposites sur ITO/PEDOT-PSS/PVK déposés à partir d'une solution PMMA/QDs MEC/tol 10/1 à différentes échelles : (a), $1 \times 1\mu m^2$, (b) $431 \times 431nm^2$ 109
3.78 Images AFM de hauteur et de phase de surface $1 \times 1\mu m^2$ des films nanocomposites ITO/PEDOT-PSS/PVK deposés à partir d'une solution PMMA/QDs MEC/tol 1/1 à différentes échelles (a) $1 \times 1\mu m^2$, (b) $500 \times 500nm^2$ 110
3.79 Images AFM de hauteur et de phase de surface $1 \times 1\mu m^2$ des films nanocomposites ITO/PEDOT-PSS/PVK déposés à partir d'une solution PMMA/QDs MiBC/toluène 1/1 différentes échelles : (a) $1 \times 1\mu m^2$, (b) $344 \times 344nm^2$, mesure du profil d'une section de l'image $1 \times 1\mu m^2$ . . 111
3.80 Images de microscopie de fluorescence ($35 \times 26\mu m^2$) des films nanocomposites PMMA-QDs sur la structure ITO/PEDOT-PSS/PVK : (a) PMMA/QDs 10/1 MEC/tol, (b) PMMA/QDs 1/1 MEC/tol, -(c) PMMA/QDs 1/1 MiBC/tol, et (d)image de microscopie optique PMMA/QDs 1/1 MiBC/tol 112
3.81 Schéma de la formation du film pendant le processus de spin-coating . 112
3.82 Représentation d'un polymère gaussien 114

3.83 Schématisation des différents régimes de dilution des polymères dans un solvant 115
3.84 Schéma des QDs dispersés dans les chaînes de PMMA 115
3.85 Images AFM de phase de surface $1 \times 1\mu m^2$ montrant l'aggrégation des NPs dans le cas PMMA(MiBC)/QDs(tol) 10/1 116
3.86 (a) Image AFM de phase de surface $1 \times 1\mu m^2$ montrant (a) la dispersion de simple NPs dans la matrice PMMA,(b) le comptage du nombre de NPs sur l'image (a) : $88NPs/\mu m^2$ 116
3.87 Image AFM de hauteur de surface $1 \times 1\mu m^2$ montrant l'aggrégation des NPs en grandes structures entourées d'aggrégats plus petits 117
3.88 Photo des 4 solutions composites PMMA-QDs (I, II, III, IV) (Cf. Tab. 3.24 ayant servi à la réalisation des films sur carbone vitreux pour les mesures RBS 118
3.89 Spectre RBS (a) Bismuth implanté dans le Silicium, (b) film nanocomposite PMMA-QDs Nanocomposite sur carbone vitreux, (c) zoom de (b), (d) PMMA-QDs 1/1 au centre 118
3.90 Modèle des couches nanocomposites formées dans les différents cas (a) PMMA/QDs 10/1 MEC/tol, (b PMMA/QDs 1/1 MEC/tol, (c) PMMA/QDs 1/1 MiBC/tol 120
3.91 Images de microscopie de fluorescence ($35 \times 26\mu m^2$) des films nanocomposites PMMA/QDs sur la structure SiO_2/PEDOT-PSS/PVK (a) PMMA/QDs 10/0,5, temps d'exposition=3s, Gain=3, (b) Zoom ; (c) PMMA/QDs 10/1, temps d'exposition=3s, Gain=3, (d) Zoom ; - (e)PMMA/QDs 10/2, temps d'exposition=50s, Gain=200, (f) Zoom (excitation d'UV, filtre d'entrée=438nm, filtre dichroïque=510nm, filtre passe-haut=532nm) 121
3.92 Images AFM de hauteur et de phase des films nanocomposite PMMA/QDs 10/0.5 sur la structure multicouche ITO/PEDOT-PSS/PVK à différentes échelles (a) $1 \times 1\mu m^2$, (b) $500 \times 500nm$, (c) section de l'image $1 \times 1\mu m^2$, (d) image 3D $1 \times 1\mu m^2$ 122
3.93 Images AFM de hauteur et de phase des films nanocomposite PMMA/QDs 10/1 sur la structure multicouche ITO/PEDOT-PSS/PVK à différentes échelle (a) $1 \times 1\mu m^2$, (b) $500 \times 500nm$, (c) section de l'image $1 \times 1\mu m^2$ 123
3.94 (a) Spectres d'excitation de photoluminescence (PLE) du film PMMA/QDs 10/2 sur substrat de quartz à 2 longueurs d'ondes de détection (575 et 750nm), (b) spectres de fluorescence du film unicouche PMMA/QDs 10/2 sur substrat de quartz à différentes longueurs d'onde d'excitation, (insert) spectres normalisés à 500nm 125
3.95 Spectres de fluorescence du film PMMA :QDs sur substrat de quartz et sur structure multicouche quartz/PEDOT-PSS/PVK à la longueur d'onde d'excitation 400nm 125
3.96 Modèle des couches nanocomposites formées dans les différents « même solvant » pour le PMMA et les QDs 126
3.97 Zoom du spectre de fluorescence (fig. 3.94.b) du film PMMA/QDs sur substrat de quartz et sur structure multicouche quartz/PEDOT-PSS/PVK à la longueur d'onde d'excitation 400nm 126

3.98 Spectre d'absorption UV-Vis des films nanocomposites (a) PMMA/QDs sur la structure multicouche quartz/PEDOT-PSS/PVK multilayer, (b) PMMA-QDs unicouche sur substrat de quartz 127
4.99 Diagramme des niveaux d'énergie et formules chimiques des molécules . 135
4.100(a) Photo de microscopie optique montrant une grille de cuivre et le dépôt sur quelques mailles (b) Images MET des CdSe/ZnS(TOPO), (c) Histogramme des tailles, (d) Schéma d'un QD coeur/coquille CdSe/ZnS-(TOPO) (TOPO 1nm) 136
4.101Spectre RBS ajusté d'un film nanocomposite PMMA/QDs sur substrat de carbone vitreux montrant la composition des Quantum Dots 137
4.102Composition et structure réelle d'un Quantum Dot 139
4.103(a) Schéma d'une couche compacte idéale de Quantum Dots, (b) aire du parallégramme rouge sur la figure (a) (*a=base du parallèlogramme*, *h=hauteur du parallèlogramme*) 139
4.104Schéma de la couche stagnante 140
4.105Photos des 4 demi-diodes ITO/PEDOT-PSS/PVK/QDs avec les couches de QDs déposées à partir des 3 concentrations (10, 15 et 20mg/mL) sous lumière UV 141
4.106Image AFM en hauteur et en phase des différentes couvertures de surface : (a),(d) $10mg.mL^{-}1$ (20%) (b),(e) $15mg.mL^{-}1$ (60%). (c),(f) $10mg.mL^{-}1$ (100%) (N.B : Dans le cas 100% il y a une inversion du contraste de phase, à cause d'un autre choix de « setpoint ») 141
4.107(a) Potentiel de Lennard-Jones et (b) schéma illustrant le phénomène de bistabilité rencontré en AFM 142
4.108(a) Image AFM de hauteur (couverture 20%), (b) Image 3D montrant les domaines de QDs, (c) Section de l'image a montrant la hauteur des domaines de QDs 142
4.109Schéma montrant des motifs résultant du démouillage 144
4.110Diagramme d'énergie et schéma des différentes diodes 145
4.111Calibration des épaisseurs des polymères (a) PEDOT-PSS, (b) PVK (Tournette : Karl Süss Microtech, Profilomètre : $Dektak^3$) 146
4.112Profils d'épaisseur des films de (a) BCP (70nm), (b) AlQ_3 (70nm), (c) Calcium (50nm) et (d) aluminium (150nm), mesurés au profilomètre $Dektak^3$ (Les épaisseurs ont été obtenues pendant l'étalonnage) 147
4.113Spectres de Photoluminescence (PL) de films de PVK, AlQ_3, BCP et QDs sur substrat de quartz and spectre d'absorption normalisé d'une solution de QDs 148
4.114Caractéristiques Courant-Tension (J-V) des QD-LEDs avec cathode en Aluminium et pour différents taux de couverture ; PVK/QD/AlQ_3. (a) linéaire, (b) semi-log ; PVK/QD/BCP/AlQ_3. (c)linéaires ,(d) semi-log ; PVK/QD/BCP. (e) linéaire, (f) log-log (insert a,c,e : schéma de l'OLED, insert f : semi-log) 151
4.115Courbes Richardson-Schottky (RS) (a), (c) et Fowler-Nordheim (FN) (b), (d) des OLEDs PVK/QDs/BCP/AlQ_3 et PVK/QDs/BCP avec cathode en Aluminium 153
4.116Représentation log-log des caractéristiques courant-tension (J-V) des diodes PVK/QD/BCP (cathode en aluminium), avec les pentes du régime SCLC et ohmique et le régime TCLC 154

4.117 Superposition des caractéristiques courant-tension (J-V) (en log-log) des diodes PVK/QD/BCP en polarisation inverse (en tirets) et directe (en continu) 155
4.118 Caractéristiques Courant-Tension (J-V) des QD-LEDs utilisant une cathode en calcium avec différents taux de couverture ; PVK/QD/AlQ_3. (a) linéaire, (b) semi-log ; PVK/QD/BCP/AlQ_3. (c) linéaire, (d) log-log (insert : semi-log) ; PVK/QD/BCP (e) linéaire, (f) log-log (insert : semi-log) 157
4.119 (a) Courbes Richardson-Schottky $\log(J) vs \sqrt{E}$ et (b) Fowler-Nordheim (FN) $\log(J/V^2) vs (1/E)$ des OLEDs PVK/QDs/AlQ_3. Représentation log-log des caractéristiques des diodes PVK/QDs/BCP/AlQ_3 (c) et PVK/QDs/BCP (d) (cathode en calcium) 158
4.120 Schéma montrant une couche d'une OLED avec la zone distance de Förster autour des îlots de QDs 159
4.121 Schématisation du trajet des électrons dans la structure PVK/QD/AlQ_3 160
4.122 Spectres d'électroluminescence (EL) des différentes QD-LEDs avec une cathode en aluminium ; première colonne PVK/QD/AlQ_3 ; deuxième colonne PVK/QD/BCP/AlQ_3 ; troisième colonne PVK/QD/BCP. (a),(e),(i) témoin. (b),(f),(j) $10 mg.mL^{-1}$. (c),(g),(k) $15 mg.mL^{-1}$ (d),(h),(l) $20 mg.mL^{-1}$. Insert : photo de la diode fonctionnant à la tension maximale 162
4.123 Positionnement des coordonnées CIE sur le diagramme CIE pour les OLEDs avec cathode en aluminium 163
4.124 Spectres d'électroluminescence (EL) des différentes QD-LEDs avec une cathode en calcium/aluminium ; première colonne PVK/QD/AlQ_3 ; deuxième colonne PVK/QD/BCP. (a),(e) témoin. (b),(f) $10 mg.mL^{-1}$. (c),(g) $15 mg.mL^{-1}$ (d),(h) $20 mg.mL^{-1}$. Insert : photo de la diode fonctionnant à la tension maximale 164
4.125 Positionnement des coordonnées CIE sur le diagramme CIE pour les OLEDs avec cathode en calcium/aluminium 165
4.126 Diagramme d'énergie montrant la formation des états excités Singulet et Triplet dans l'AlQ_3 et les transferts d'énergie vers les QDs (en réalité les niveaux d'énergie dans les QDs sont presque dégénérés) 166
4.127 Spectres de Photoluminescence (PL) réalisés sur les différentes QD-LEDs et diodes témoin. (a) PVK/QD/AlQ_3. (b) PVK/QD/BCP/AlQ_3. (c) PVK/QD/BCP 167
4.128 (a) Formule chimique de la bathocuproïne montrant les doublets non-liants de l'azote, (b) Transition électronique du BCP, (c) Spectre d'absorption et de photoluminescence de la Bathocuproine 168
4.129 Etats d'énergie après l'excitation optique dans le BCP suivie de la fluorescence et de la phosphorescence(CI Conversion Interne ; CIS Croisement InterSystem ; Couplage Spin-Orbite CSO) 168
4.130 Diagramme d'énergie montrant la formation des excitons singulet et triplet dans BCP et les transferts d'énergie possibles vers les QDs 169
4.131 Schématisation des deux types de transfert des excitons singulet (Förster et Dexter) et triplet (Dexter uniquement) 169
4.132 Spectres de PL des différents films hybrides BCP/QDs 170
4.133 Déclins de luminescence des différents films composites BCP/QDs à 2 longueurs d'onde de détection 500 et 600nm 171

4.134 Courbes de Luminance-tension (L-V) et de Rendement Quantique Externe-densité de courant (RQE-J) des diodes avec cathode en Aluminium. (a),(d) PVK/QD/AlQ_3, (b), (e) PVK/QD/BCP/AlQ_3. (c), (f) PVK/QD-/BCP 172
4.135 Divers processus excitoniques ayant lieu dans les cristaux semiconducteur 173
4.136 Courbes de Luminance-tension (L-V) et de Rendement Quantique Externe-densité de courant (RQE-J) des diodes avec cathode en calcium aluminium. (a),(d) $PVK/QD/AlQ_3$, (b), (e) $PVK/QD/BCP/AlQ_3$. (c), (f) $PVK/QD/BCP$ 174
4.137 Modèle de la formation de l'état excité (AlQ_3 exciton, PVK/BCP exciplex, Triplet BCP) et le transfert d'énergie consécutif ; gauche : OLED $PVK/QDs/AlQ_3$; droite : OLEDs $PVK/QDs/BCP$ 176
4.138 Profilogramme du courant et de la photoluminescence transitoire (montée + palier = 300μs) montrant la corrélation entre le courant circulant dans la diode et la photoluminescence 181

A.1 Photos de la chambre d'évaporation (a) vue de droite, (b) vue de gauche 207

B.1 Photos du banc optique des mesures électro-optiques montrant différentes parties du montage 210
B.2 Photographies des instruments utilisés 211

C.1 Représentation de l'angle solide de I_e, de la surface apparente de L_e, et de la surface de E_e 214
C.2 Courbe de sensibilité spectrale relative (http ://www.cvrl.org/database) 214

D.1 Oscillogrammes montrant les profils de tension, courant et luminance à basse et moyenne tension, avec une montée et un palier plus long pour calculer les grandeurs (J, $V_{appl.}$) ou mesurer le facteur de calibration avec la Photodiode et calculer la luminance et les rendements 216
D.2 Photo et schéma de la collecte de la lumière par la photodiode 218
D.3 Courbe de réponse des Photodiodes utilisées (Centronic OSD-5F (réponse plate) et 5T (réponse non-plate) 218
D.4 Courbes de sensibilité spectrales x,y,z, courbe de densité spectrale de 2 illuminants (A et D65) et diagramme de chromaticité 219

Liste des tableaux

1.1 Analogie entre l'exciton et l'atome d'hydrogène (a_0=rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène, $a_{B,exc}$=rayon de Bohr de l'exciton) 24
1.2 Tableau des performances des QD-LEDs de la littérature 40
1.3 Tableau des performances des QD-LEDs de la littérature 41
1.4 QD-LEDs unicoucheavec couche de QDs simple 42
1.5 QD-LEDs unicouche avec couche de QDs dans une matrice 43
1.6 QD-LEDs bicouche avec couche de QDs simple 43
1.7 QD-LEDs bicouche avec couche de QDs dans une matrice 44
1.8 QD-LEDs bicouche avec couche de QDs multiple 44
1.9 QD-LEDs tricouche avec couche de QDs simple 45
1.10 QD-LEDs tricouche avec couche de QDs dans une matrice 46
1.11 QD-LEDs quadricouche avec couche de QDs simple 46
2.12 Etapes de fabrication et de caractérisations des dispositifs organiques . 49
2.13 Quelques techniques de fabrication des dispositifs à semi-conducteur . . 53
2.14 Valeurs des paramètres d'évaporation des différents matériaux (* : ce matériau n'est pas utilisé dans cette thèse, il s'agit du BCP sans les groupe alkyl ; ** : ce matériau n'est également pas utilisé dans cette thèse, il s'agit d'un transporteur de trous (HTL) et est un équivalent du PVK) 58
3.15 Sélection du solvant du PVK 83
3.16 Propriétés des quelques solvants utilisés 83
3.17 Sélection du solvant du PMMA 84
3.18 Modèle d'épaisseur du PMMA pour chaque vitesse de rotation 84
3.19 Propriétés optiques des Quantum Dots Birch yellow (ED-C11-TOL-580) (catalogue Evident Technology [154]) 86
3.20 Différents analyses de la rugosité 99
3.21 Coordonnées CIE des diodes avec couche hybride nanocomposite « deux solvants » 106
3.22 Coordonnées CIE des diodes avec couche hybride nanocomposite « même solvant » 107
3.23 Compositions des solutions composites réalisées à partir de la suspension colloïdales de QDs dans le toluène ($1,3mg/cm^3$ - $32,7nmol/cm^3$) et du PMMA dans la cétone ($5mg/cm^3$) 113
3.24 Résumé de la fabrication des différents échantillon pour les mesures RBS 117
3.25 Résultats des mesures RBS 119
3.26 Tableau récapitulatif des diodes avec couche nanocomposite PMMA-QDs 129
4.27 Propriétés optiques des Quantum Dots Fort Orange (ED-C11-TOL-0600, catalogue Evident Technology) 135
4.28 Résultats des mesures RBS 137

4.29 Rayons de Förster trouvés dans la littérature (* On peut noter que dans certaines publications, bien qu'il soit fait mention d'un transfert de Förster, aucune valeur de R_F n'est donnée, ce qu'on a représenté par un point d'interrogation) 150
4.30 Calcul des barrières de potentiels ϕ_B des courbes Fowler-Nordheim pour les diodes PVK/QDs/AlQ_3 et PVK/QDs/BCP/AlQ_3 avec cathode en Aluminium 152
4.31 Calcul des barrières de potentiels ϕ_B à partir des courbes Fowler-Nordheim pour les diodes PVK/QDs/AlQ_3 avec cathode en calcium . . 156
4.32 Coordonnées CIE des diodes hybrides avec cathode en aluminium . . . 162
4.33 Coordonnées CIE des diodes hybrides avec cathode en calcium/aluminium 165
4.34 Décomposition des spectres de PL des diodes PVK/QDs/AlQ_3 avec cathode en aluminium (Fig. 4.127a) 166
4.35 Valeur des paramètres d'ajustement des déclins temporels avec un modèle bi-exponentiel (les temps sont en μs 171
4.36 Résumé des performances des diodes avec cathode en Aluminium . . . 173
4.37 Résumé des performances des diodes avec cathode en Calcium Aluminium 173
4.38 Tableau récapitulatif des OLEDs avec cathode en aluminium 177
4.39 Tableau récapitulatif des OLEDs avec cathode en calcium 177

C.1 Tableau des grandeurs radiométriques et photométriques 213

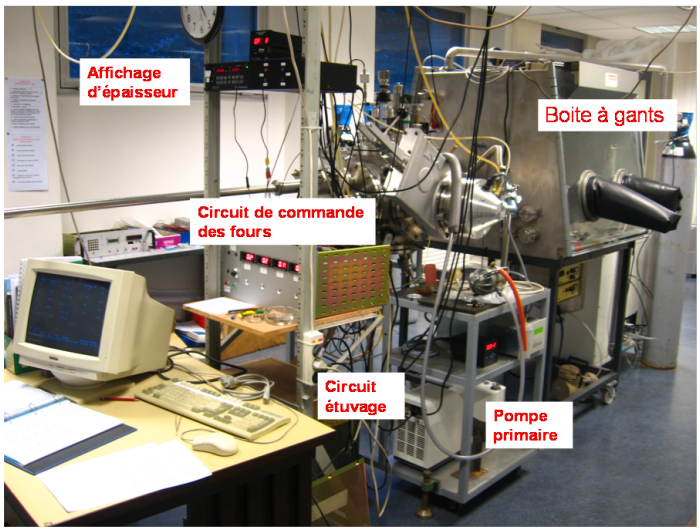
D.1 Formule des grandeurs utilisées pour le montage d'électroluminescence en transitoire 215

ANNEXES

Annexe A

Plate-forme Evaporation thermique

(a) Vue de droite



(b) Vue de gauche

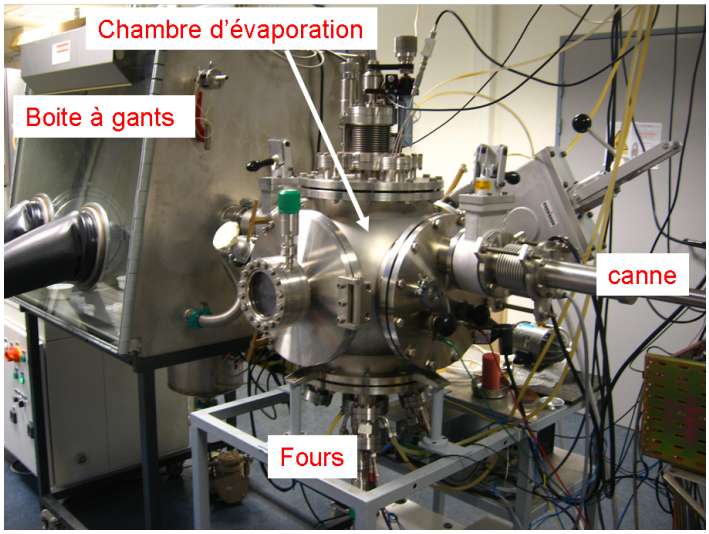


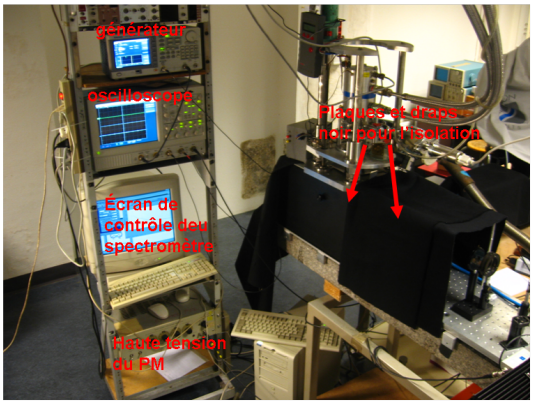
FIGURE A.1 – Photos de la chambre d'évaporation (a) vue de droite, (b) vue de gauche

Annexe B

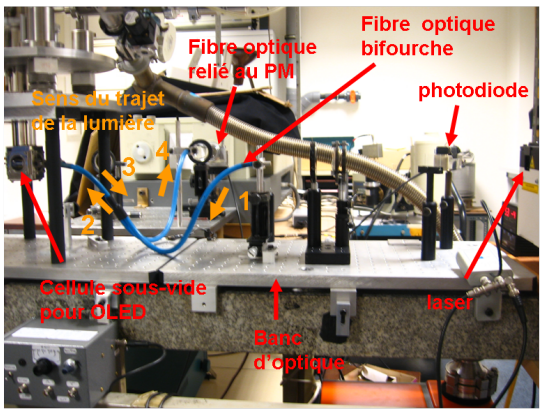
Montage d'Electroluminescence transitoire

Différentes parties du montage d'électroluminescence en transitoire, sont représentées sur les photographies de la figure B.1. Elle utilise différents instruments représentés sur la figure B.2.

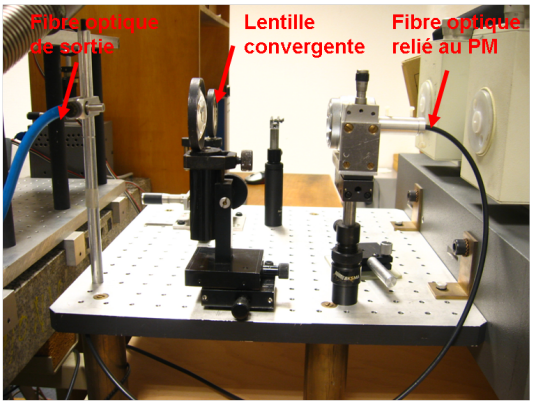
(a) Vue globale du montage d'électroluminescence en transitoire



(b) Vue détaillée du montage



(c) Vue de la partie collecte de la lumière entre la fibre optique de sortie du montage et la fibre optique reliée au spectromètre



(d) Vue du spectromètre (monochromateur + PM + vase à azote liquide)

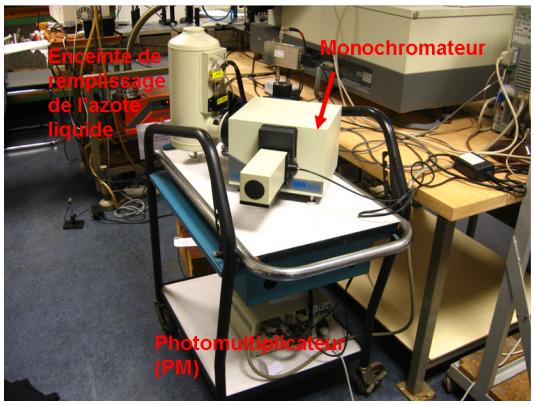


FIGURE B.1 – Photos du banc optique des mesures électro-optiques montrant différentes parties du montage

Générateur d'impulsion

Tektronik PG2012

Tektronik AGF3011

Oscilloscope numérique

Tektronik TDS 5034

Spectromètre

TRIAX 190

Haute tension du PM

Haute tension PM Keithley 241 HV supply

Laser

Laser à azote MNL 200

Compteur multi échelle

Multichannel Analyzer Inotech

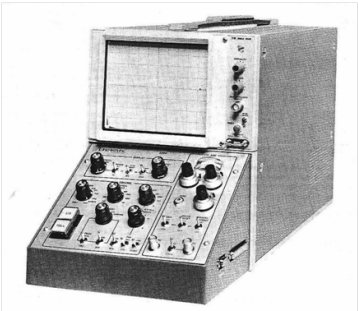


FIGURE B.2 – Photographies des instruments utilisés

Annexe C

Grandeurs et calculs en Electroluminescence

C.1 Tableau des grandeurs radiométriques et photométriques

Les différentes grandeurs physiques reliées au rayonnement sont classées en grandeurs radiométriques et photomètriques (Fig. C.1), et les géométries pour certaines des grandeurs sont sur la figure C.1.

Grandeur radiométrique (e=énergétique)	**Grandeurs photométriques (v=visuel)**
Flux énergétique ϕ_e (W ou $J.s^{-1}$) ϕ_e (puissance)	**Flux lumineux** ϕ_v ($W.m^{-2}$ ou lm) ϕ_v=$K_m V(\lambda)\phi_e$ $\phi_v = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} K(\lambda)\frac{d\phi_e}{d\lambda}d\lambda$ $\phi_v = K_m \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} V(\lambda)\frac{d\phi_e}{d\lambda}d\lambda$ $\phi_v = K_m \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} V(\lambda)\phi_{e\lambda}d\lambda$
Energie rayonnante J $W = \int_{t_1}^{t_2} \phi_e dt$	**Quantité de lumière Q** (lm.s) $Q = \int_{t_1}^{t_2} \phi_v dt$
Intensité énergétique I_e($W.sr^{-1}$ ou $J.s^{-1}.sr^{-1}$ $I_e = \frac{d\Phi_e}{d\Omega}$ (Fig. C.1a)	**Intensité lumineuse** I_v (Cd, $Lm.s^{-1}$) $I_e = \frac{d\phi_v}{d\Omega}$
Luminance énergétique L_e ($W.m^{-2}.sr^{-1}$=$J.s^{-1}.m^{-2}.sr^{-1}$) $L_e = \frac{dI_e}{d\Sigma} = \frac{dI_e}{dA.\vec{u}.\vec{n}} = \frac{dI_e}{dA.\cos\theta}$	**Luminance lumineuse** L_e ($Cd.m^{-2}$=$lm.m^{-2}$=nit) $L_v = \frac{dI_v}{dA.\cos\theta}$
Eclairement énergétique E_e ($W.m^{-2}$) $I_e = \frac{d\phi_e}{dA'}$	**Eclairement lumineux** E_v ($lm.m^{-2}$=lux) $E_v = \frac{d\phi_v}{dA'}$

TABLE C.1 – Tableau des grandeurs radiométriques et photométriques

N.B. : La constante K_m vaut 683lm/W, et $V(\lambda)$ est l'efficacité (ou sensiblité) spectrale relative (fig. C.2) $V(\lambda)$ est la courbe stantard d'efficacité (ou de sensibilité) lumineuse spectrale qui est représentée sur la figure C.2. C'est une courbe qui tient compte du fait que l'oeil est constitué de cellules photosensibles qui ne sont pas sensible de la même manière à toutes les longueurs d'onde. De même la perception de la lumière

le jour (vision photopique) diffère de la perception de la lumière la nuit (vision scotopique).

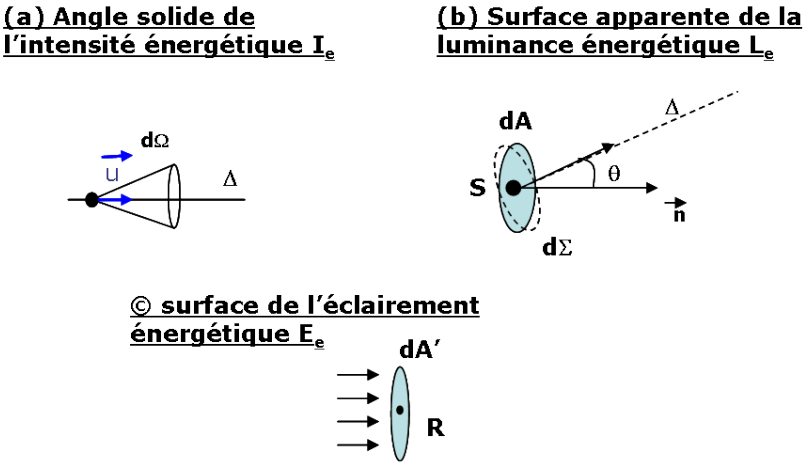


FIGURE C.1 – Représentation de l'angle solide de I_e, de la surface apparente de L_e, et de la surface de E_e

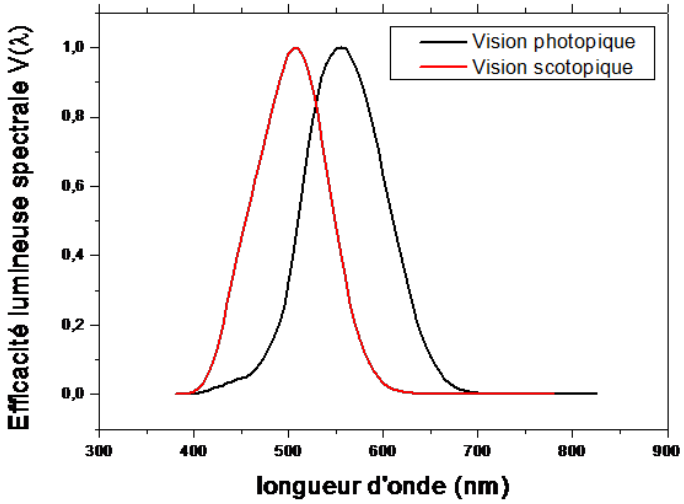


FIGURE C.2 – Courbe de sensibilité spectrale relative (http ://www.cvrl.org/database)

Annexe D

Calculs en électroluminescence

D.1 Formules des grandeurs physiques

Sur la figure D.1 sont représentées les différents enregistrements permettant de calculer les différentes grandeurs, dont les formules figurent dans le tableau D.1, pour un montage d'électroluminescence en transitoire. La tension appliquée aux bornes de l'OLED est obtenue en mesurant la valeur V_{mes} sur le palier du profil de tension (ex. à basse tension Fig. D.1a), et en retranchant cette valeur à la valeur de la tension du courant V_I, pour tenir compte des chutes de tension. La **densité de courant J** s'obtient en mesurant la valeur V_I au niveau du palier, divisée par le résistance de charge de 50Ω pour avoir le courant I (en mA), et par la surface active de la diode de 0,01 à 0,04cm^2 suivant les cas pour obtenir finalement la densité de courant J (en mA/cm^2).

Grandeur	**formules**
Tension appliquée	$V_{appl}(V) = V_{gén}(V) - V_I(V)$
Courant	I(mA)=$\frac{V_I(mV)}{R_{charge}(\Omega)} = \frac{V_I(mV)}{50\Omega}$
Densité de courant	$J(mA/cm^2) = \frac{I(mA)}{S} = \frac{I(mA)}{0{,}01cm^2}$
Puissance électrique	$P_{élec}(W) = V_{appl}(V) \times I(A)$
Flux ou puissance reçue	$\Phi_{reçu}(\mu W) = V_L(V) \times f_{calib}(\mu W/V)$
Flux ou puissance émise	$\Phi_{émis}(\mu W) = \Phi_{reçu}(V) \times 25$
flux ou puissance perçue	$\Phi_{perçu}(lm) = \Phi_{émis}(\mu W) \times 10^{-6} \times 683 lm/W \times V(\lambda)$
Luminance	$L(Cd/m^2) = \frac{\Phi_{émis}(\mu W) \times 10^{-6} \times 683 lm/W}{4\pi sr/S(m^2)} = \frac{\Phi_{émis}(\mu W) \times 10^{-6} \times 683 lm/W}{4\pi sr/10^{-6} m^2}$
Rendement en courant	$\eta_C(Cd/A) = \frac{L(Cd/m^2) \times S(m^2)}{I(A)}$
Efficacité lumineuse	$\eta_L(lm/W) = \frac{\Phi_{perçu}(lm)}{P_{élec}(W)}$
Rendement Quantique Externe	$RQE(\%) = \frac{\Phi_{émis}(W) \times \lambda(m) \times 834881{,}85}{I(A)}$

Table D.1 – Formule des grandeurs utilisées pour le montage d'électroluminescence en transitoire

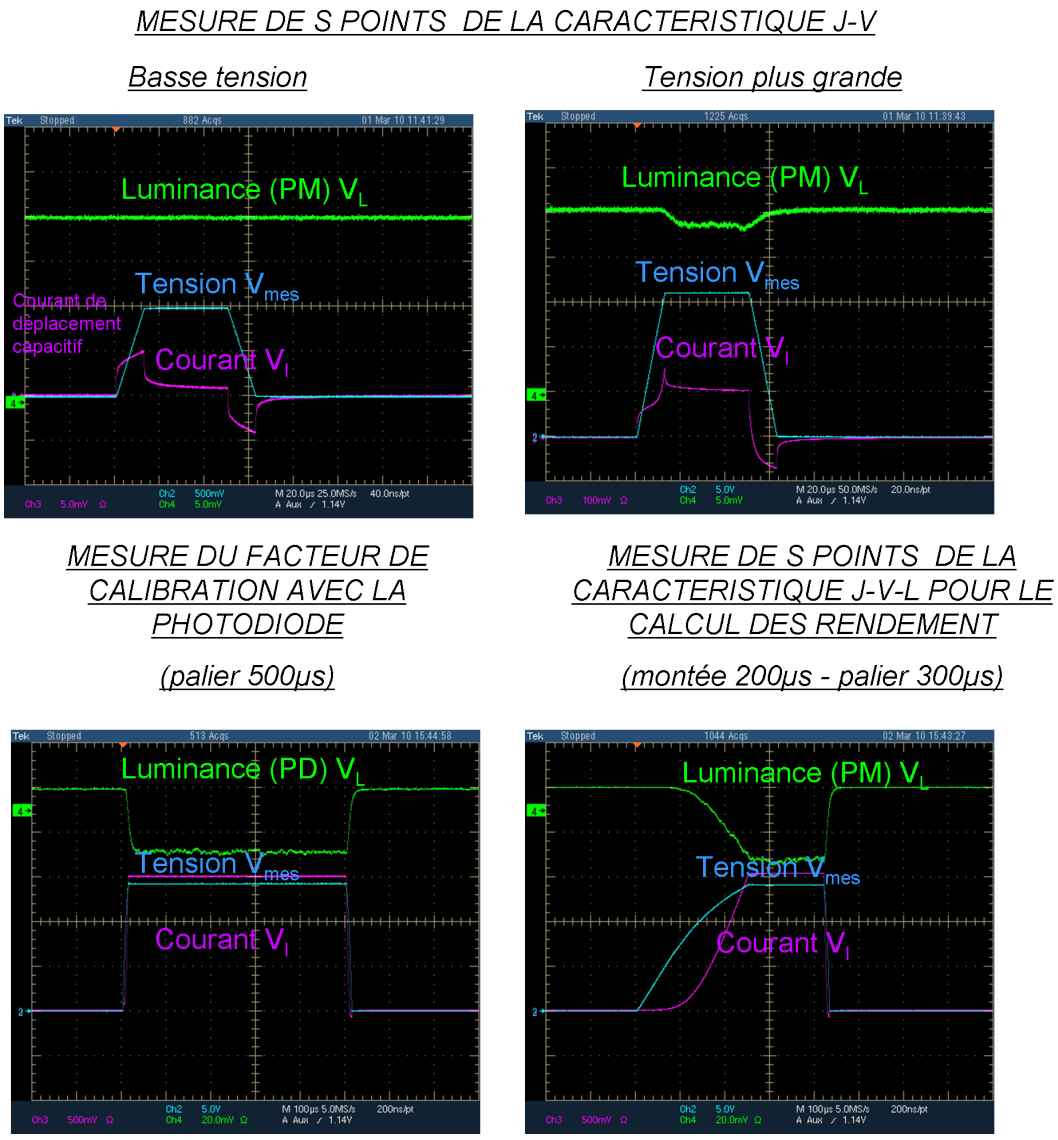


FIGURE D.1 – Oscillogrammes montrant les profils de tension, courant et luminance à basse et moyenne tension, avec une montée et un palier plus long pour calculer les grandeurs (J, $V_{appl.}$) ou mesurer le facteur de calibration avec la Photodiode et calculer la luminance et les rendements

D.2 Calibration avec la photodiode

Pour calculer les differentes puissances (reçues, émises, et perçues) par l'OLED, on utilise la photodiode (cellule Centronix) reliée à l'oscilloscope qu'on plaque sur le hublot de la cellule sous vide où est placée l'OLED (Fig. D.2). La photodiode reçoit une certaine quantité de lumière et on mesure le signal à l'oscilloscope V_L (Fig. D.1b). On multiplie cette valeur V_L (en Volt) par le coefficient de la photodiode centronix qui dans le cas de la cellule centronic OSD-5F à reponse plate est de **0,16W/A** (Fig. D.3), pour avoir une valeur en μW laquelle valeur est comparé à la valeur de la luminance V_L du Photomultiplicateur sur le palier (Fig. D.1a) à la même tension, pour obtenir le **facteur de calibration** f_{calib} en (μW/V). Pour representer les courbes de luminance et rendement en fonction de la densité de courant ou de la tension apliquée, il suffit d'enregistrer les montées de transitoires (mesuré avec le PM) (Fig. D.1c), et de convertir les valeurs de V_L en puissance $\Phi_{reçue}(\mu W)$ avec le facteur f_{calib}. Cette **puissance reçue** $\Phi_{reçue}(\mu W)$ permet de remonter à la **puissance émise** $\Phi_{émise}$ par l'OLED, selon $\Phi_{émise} = \frac{\Phi_{reçue}}{f_{reçu}}$, où $f_{reçu}$ est la fraction de lumière reçue $f_{reçu} = \frac{\Omega_{émission}}{\Omega_{espace}/2}$. Dans notre configuration où la PD est plaquée contre le hublôt de la cellule sous-vide de l'OLED (Fig. D.2), et où l'émission partant de l'OLED fait un angle α avec l'horizontale, $f_{reçu} = \frac{\Omega_{émission}}{\Omega_{espace}/2} = 1 - \cos(\alpha)$. Nous devons trouver la valeur de α, à l'aide de 2 équations :

- Une équation des relations de Snell-Descartes aux deux interfaces où a lieu deux reflections d'angle incident et refracté α et β verre du substrat-air, et β et γ air-verre de l'hublôt.

$$n_{OLED} \sin\alpha = n_{air} \sin\beta = n_{hublôt} \sin\gamma \tag{D.1}$$

  comme $n_{OLED} = n_{hublôt}$=1,5 alors il ressort de l'equation D.1 que $\alpha = \gamma$
- On utilise une relation géométrique (D.2) pour trouver les 2 inconnues α et β

$$R = d_1 \tan\alpha + d_2 \tan\beta + d_3 \tan\gamma \tag{D.2}$$

En combinant les équations D.1 et D.2, on obtient $R = (d_1 + d_3)\tan\alpha + d_2 \tan\beta$, soit
$R = (d_1 + d_3)\frac{\sin(\alpha)}{\cos(\alpha)} + d_2\frac{\sin(\beta)}{\cos(\beta)} = (d_1 + d_3)\frac{\sin(\alpha)}{\cos(\alpha)} + d_2\frac{1{,}5\sin(\beta)}{\sqrt{1-(1{,}5)^2\sin^2\alpha}}$
$5 = 6,6 \times \frac{\sin(\alpha)}{\sqrt{1-\sin^2\alpha}} + 13,9 \times \frac{1{,}5\sin(\beta)}{\sqrt{1-(1{,}5)^2\sin^2\alpha}}$

On pose $X = \sin\alpha$ et l'équation devient
$5 = 6,6 \times \frac{X}{1-\sqrt{1-X^2}} + 13,9 \times \frac{1{,}5X}{\sqrt{1-(1{,}5)^2X^2}}$

Après résolution graphique, on obtient X=0,2 soit $\alpha = \sin^{-1} 0,2 = 11,6°$ La proportion de lumière reçue est $1 - \cos 11,6 = 0,02 = 2\%$. En raison de la présence d'une cathode métallique réfléchissante, la proportion de lumière reçue est le double soit 4%. On en déduit que $f_{reçue} = 4\%$. Finalement pour connaitre le flux émis $\Phi_{émis}$ il faut diviser $\Phi_{reçue}$ par 25.

Le flux perçu se calcule d'après la formule qui figure sur le tableau D.1. $V(\lambda)$ est l'efficacité lumineuse spectrale (Fig. C.2. Elle vaut 0,6 pour 606nm (QDs), 0,38 pour 513nm (AlQ_3), et 0,0001 pour 390nm (PVK).

Le Rendement Quantique Externe (RQE) est définie par $\boxed{RQE(\%) = \frac{n_{photonsémis}}{n_{électronsinjectés}}}$
La puissance émise est $\Phi_{émise} = \frac{E_{photonsémis}}{\Delta t} = \frac{n_{photonsémis} \times E_{photons}}{\Delta t} = \frac{n_{photonsémis}}{\Delta t} \times \frac{hc}{\lambda}$ d'où

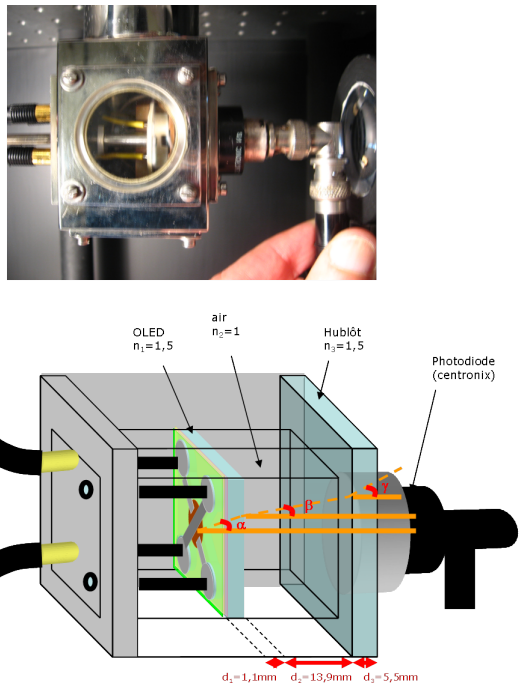


FIGURE D.2 – Photo et schéma de la collecte de la lumière par la photodiode

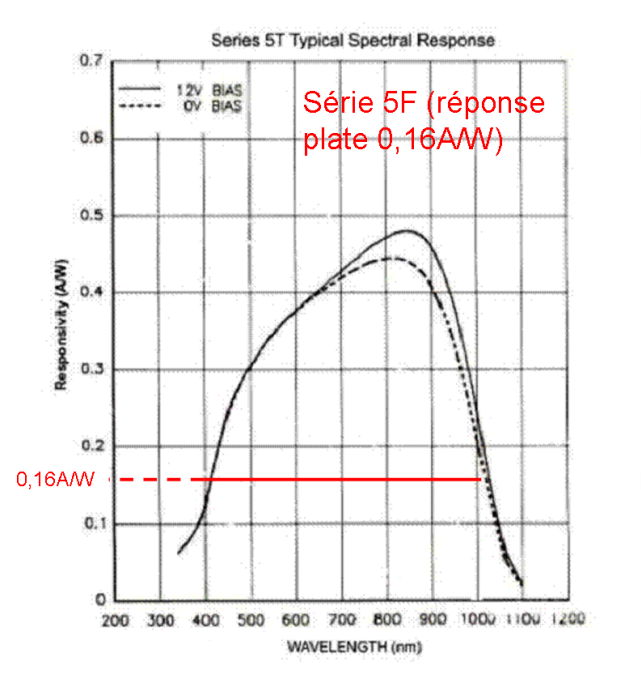


FIGURE D.3 – Courbe de réponse des Photodiodes utilisées (Centronic OSD-5F (réponse plate) et 5T (réponse non-plate)

on tire $n_{photonsémis} = \frac{\Phi_{émise} \times \lambda}{hc} \times \Delta t$
Le courant est : $I(A) = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{n_{électron} \times e}{\Delta t}$ d'où on tire $n_{électrons} = \frac{I(A)}{e} \times \Delta t$
finalement : $RQE(\%) = \frac{\frac{\Phi_{émise} \times \lambda}{hc}}{\frac{I(A)}{e}} = \frac{\Phi_{émise} \times \lambda \times e}{hc \times I(A)}$
avec $h = 6,32.10^{-34} J.s$, $c = 3.10^8 m.s^{-1}$, $e = 1,6.10^{-19} C$: $\boxed{RQE(\%) = \frac{\Phi_{émise}}{I(A)} \times 834881,85}$

D.3 Calcul de chromaticité (x,y) de la Commission Internationale de l'Eclairage

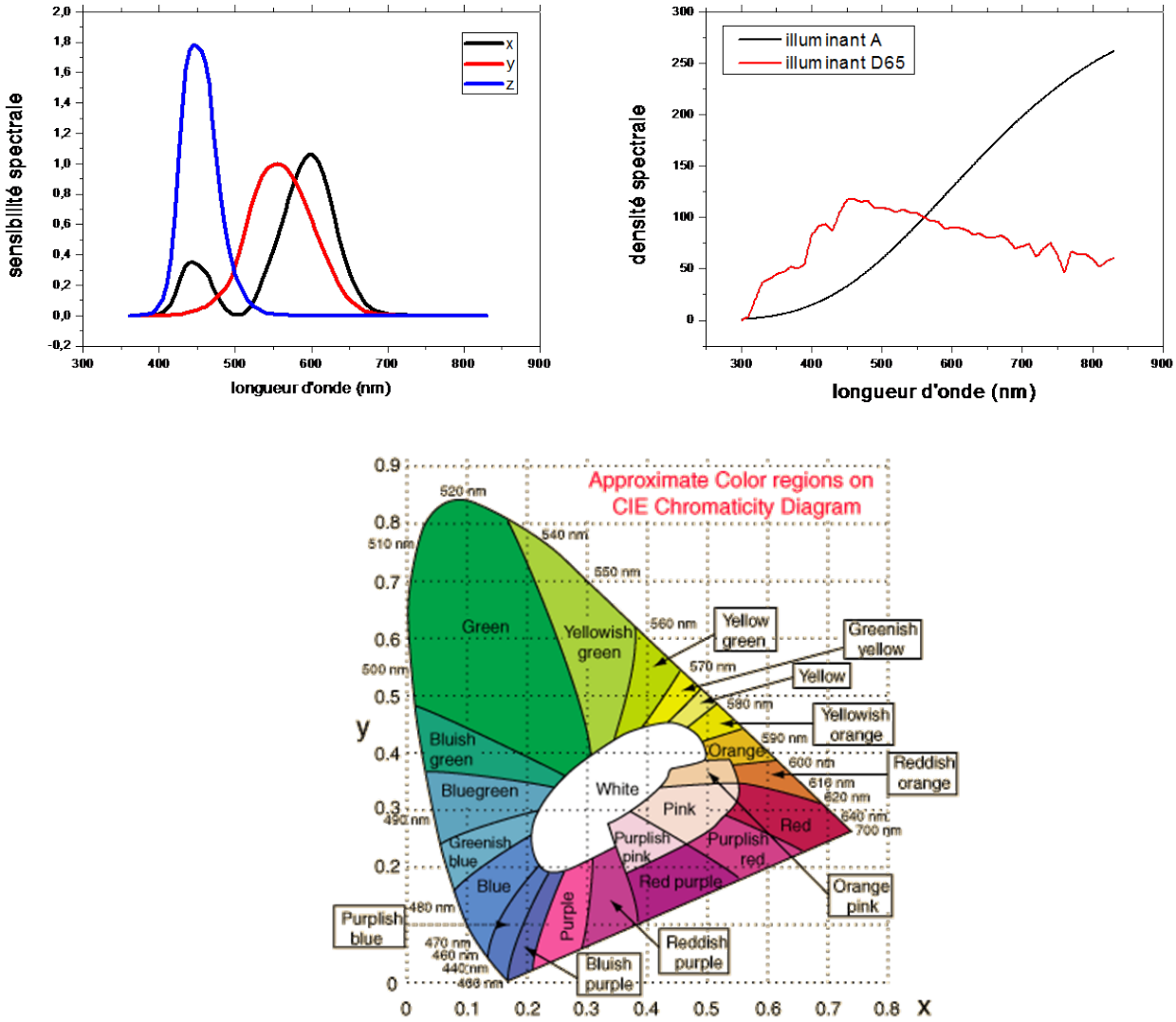


FIGURE D.4 – Courbes de sensibilité spectrales x,y,z, courbe de densité spectrale de 2 illuminants (A et D65) et diagramme de chromaticité

Les composantes trichromatiques X, Y, Z, sont définies par :
$X = K \int S(\lambda)\overline{x}(\lambda)R(\lambda)d(\lambda)$
$Y = K \int S(\lambda)\overline{y}(\lambda)R(\lambda)d(\lambda)$
$Z = K \int S(\lambda)\overline{z}(\lambda)R(\lambda)d(\lambda)$

K=constante de normalisation $K = \frac{100}{S(\lambda)\overline{y}(\lambda)R(\lambda)d(\lambda)}$; $S(\lambda)$ est la distribution ou densité spectrale relative de l'illuminant ; $\overline{x}(\lambda)$, $\overline{y}(\lambda)$ et $\overline{z}(\lambda)$ sont les fonctions colorimétriques ou fonctions de mélange, correspondant à la courbe de sensibilité relative de l'observateur standard 2° (http ://www.cvrl.org/database). $R(\lambda)$ est le spectre de réflexion de l'échantillon (intégré sur tout le spectre visible). Si la couleur est en transmission, $R(\lambda)$ est remplacée par $T(\lambda)$.

Pour le calcul concernant un illuminant, ou source lumineuse, $R(\lambda)$ est remplacé par le diffuseur parfait $R(\lambda) = 1\ \forall\lambda$. $S(\lambda)$ est la densité spectrale relative du rayonnement considéré

On a donc les coordonnées trichromiques :
$x = \frac{X}{X+Y+Z}$
$y = \frac{Y}{X+Y+Z}$
$z = 1 - (x + y)$