Développement des outils et méthodes de conception d'empilements OLED, vers une modélisation prédictive

Karim Bouzid

▶ **To cite this version:**

Karim Bouzid. Développement des outils et méthodes de conception d'empilements OLED, vers une modélisation prédictive. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENT114 . tel-01315565

HAL Id: tel-01315565
https://theses.hal.science/tel-01315565

Submitted on 13 May 2016

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.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Nano électronique – Nano technologies**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Karim Bouzid

Thèse dirigée par **François Templier**
et codirigée par **Tony Maindron**

préparée au sein du **Laboratoire LCV du CEA-Leti**
dans **l'École Doctorale EEATS**

Développement des outils et méthodes de conception d'empilements OLED, vers une modélisation prédictive

Thèse soutenue publiquement le **13 Octobre 2014**,
devant le jury composé de :

Dr. François TEMPLIER
Chargé de recherche, CEA-Leti – Directeur de thèse
Dr. Tony MAINDRON
Chargé de recherche, CEA- Leti – Encadrant
Dr. Beat RUHSTALLER
Professeur à Zurich University of Applied Sciences (ZHAW) – Rapporteur
Dr. Yvan BONNASSIEUX
Professeur de l'Ecole Polytechnique de Paris – Rapporteur
Dr. Raphael CLERC
Professeur à l'Université Jean Monnet de St-Etienne – Président du jury

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je voudrais remercier tous les membres du jury de thèse et plus particulièrement, Beat Ruhstaller, Professeur à Zurich University of Applied Sciences (ZHAW) & CEO de l'entreprise Fluxim, Yvan Bonnassieux, Professeur à l'Ecole Polytechnique de Paris, et Raphael Clerc, Professeur à l'université Jean Monnet de Saint-Etienne.

Cette thèse s'est effectuée au CEA-Leti de Grenoble dans le Laboratoire des Composants pour la Visualisation (LCV). Je remercie ainsi Bruno Mourey, chef du département d'optoélectronique, Ludovic Poupinet, chef de service SCOOP, et Emilie Viasnoff, chef du laboratoire LCV, de m'avoir accueilli au sein de leur établissement.

Je remercie spécialement remercier Emilie Viasnoff, non seulement d'avoir accepté de m'envoyer de nombreuses fois dans de prestigieuses conférences à l'autre bout du monde pour y présenter mes résultats, mais aussi de m'y avoir incité et encouragé.

Je remercie aussi très sincèrement François Templier, chargé de recherche au CEA, d'avoir accepté la direction de cette thèse et de m'avoir sollicité pour participer à la rédaction de son livre sur les microdisplays OLED.

Je tiens à remercier tout particulièrement feu Henri Doyeux pour m'avoir guidé vers le monde des OLEDs, pour avoir su m'inspirer continuellement dans mes recherches et pour son encadrement d'une qualité rare.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers Hani Kanaan et Tony Maindron pour leur confiance, les enseignements apportés et pour avoir assuré une continuité de l'encadrement de ma thèse en deuxième et troisième année, après la disparition soudaine d' Henri.

Mes remerciements vont également vers Bernard Aventurier pour sa grande aide sur le bâti d'évaporation organique Lesker, pour son partage d'expérience de process et pour avoir fait de son mieux pour faciliter mes interactions avec le reste du personnel de salle blanche.

Par la même occasion je souhaite remercier Tony Jullien, Ahlem Ghazouani, Mariline Pourteau, Romain Famulok, Bastien Freiburger et Eva Serres pour avoir réalisé mes premières plaques, pour leurs partages de connaissances et surtout leurs bonnes humeurs pendant les heures en salle.

Je remercie Agathe André pour m'avoir formé sur l'ellipsomètre et pour avoir réalisé les mesures nécessaires à la caractérisation optique de l'oxyde de tungstène.

Je tiens également à remercier Denis Sarrasin et Frédéric Sermet pour leurs aides et surtout leurs disponibilités pour le montage des bancs de caractérisation électro-optique, toujours avec le sourire, malgré mes demandes exotiques.

J'aimerais aussi exprimer mes remerciements à Beat Ruhstaller et Stéphane Altazin, de Fluxim, ainsi qu'à Robert Nitsche, CEO de Sim4tec, pour avoir assuré un support sans faille de leurs logiciels de simulation respectifs, Setfos et SimOLED.

Je voudrais exprimer un grand merci à François Templier et Yvan Bonnassieux pour m'avoir introduit auprès de tant de personnes durant les conférences et m'avoir ainsi permis d'élargir mon réseau de manière considérable

Je voudrais remercier Umberto Rossini et Stéphane Getin pour toutes nos discussions scientifiques passionnantes ainsi que pour leurs conseils de qualité.

Mes remerciements vont aussi vers Jean-Paul Barnes et Tanguy Terlier pour leur collaboration dans le cadre de l'étude préliminaire des OLED en TOF-SIMS.

De manière générale, je souhaiterais remercier l'ensemble des membres du LCV et du SDEP du CEA avec qui il m'a été donné d'interagir au cours de ma thèse.

Enfin, je tiens à remercier mes amis proches, ma famille et tout particulièrement mes parents, Annie et Noureddine, pour leur soutien inconditionnel et de longue date.

K. Bouzid

RESUME

Cette thèse s'articule autour de l'optimisation électro-optique des OLEDs (Organic Light Emitting Device) via le développement de méthodes et d'outils de simulation. La modélisation électrique des OLEDs est complexe et sujette à recherche. Au début de la thèse, aucune simulation électrique des OLEDs de l'état de l'art n'avait été présentée jusqu'alors. Le développement d'une simulation, fondée sur des données expérimentales, contribuerait à l'établissement d'une modélisation prédictive, pour une meilleure compréhension et une R&D plus efficace. Dans un premier temps, une méthode d'extraction des paramètres de transport des matériaux utilisés est développée par fit (reconstitution des résultats expérimentaux par simulation) via la fabrication de dispositifs spécifiques. Lesdites valeurs, extraites et comparées selon deux modèles de mobilité, ont assurées la constitution d'une base de données. L'emploi de celle-ci a permis la réalisation de la simulation, complète et à plusieurs températures, du comportement électrique d'une OLED entière. L'étude minutieuse des profils intrinsèques simulés a servi à relever une accumulation de charges à l'interface de recombinaison, néfaste à l'évolution dans le temps des performances du dispositif. Dans un second temps, nous nous sommes proposé de solutionner le problème par la création d'un mélange bipolaire, afin d'élargir le profil de recombinaison. Après optimisation du mélange au sein de l'OLED, une augmentation de durée de vie à mi luminance de ca. +30% a été mise en évidence, de même qu'une stabilisation en tension du point de couleur. Pour approfondir la compréhension des mécanismes en jeu, la caractérisation TOF-SIMS d'empilements organiques a fait l'objet d'études. Les premiers résultats, très encourageants, ont permis la reconstitution entière du profil chimique de l'empilement OLED. Une deuxième série de résultats a démontré la possibilité de détecter les molécules organiques telles qu'évaporées, qui donnera accès à des informations plus poussées sur la dégradation des matériaux. Enfin, une cathode alternative en WO_3/Ag/WO_3 (WAW) a été optimisée par simulation dans le but de démontrer l'importance de l'augmentation du coefficient d'extraction de lumière. La réalisation des dispositifs a permis de démontrer une hausse de la luminance et de l'efficacité de 40% due à la cathode, en accord avec la simulation. Le transfert du point de procédé sur une machine de catégorie industrielle a résulté en la fabrication de dispositifs OLED avec cathode WAW présentant une augmentation de la durée de vie à mi luminance de +75% par rapport à la référence.

ABSTRACT

The work presented here revolves around electrical and optical optimization of OLEDs (Organic Light Emitting Device) through the development of simulation methods and tools. The electrical modeling of OLED is a complex field, belonging to R&D. At the beginning of this work, no state of the art OLED electrical simulation has been presented yet. The development of simulation, based on experimental data, would contribute to the establishment of predictive simulation, allowing a better understanding and faster R&D cycles. Firstly, an extraction method for organic semiconductors' transport parameters has been developed by fit procedure (reconstitution of experimental results with simulation). The extracted values, compared between the two mobility models, were used to compile a database. These sets allowed the realization of the simulation at various temperatures of the electrical behavior of a complete OLED stack. The careful analysis of the simulated intrinsic profiles gave an insight on charge accumulation at the recombination interface, harmful for the lifetime performance of the device. Secondly, we proposed to solve the problem with a bipolar blend to enlarge the recombination profile. After optimization of the blend inside the OLED, an increase of the lifetime of ca. +30% has been highlighted, as well as the stabilization of the color point dependency to voltage. To further understand the mechanisms related to the insertion of this layer, TOF-SIMS characterization of organic layers was studied. Very promising early results allowed the profiling of a full OLED stack, and determination of each layer. A second wave of results, bound to Ar beam analysis, demonstrated the possibility to detect undamaged molecule signatures, giving access to far more degradation related information than before. Finally, an alternative cathode made of WO_3/Ag/WO_3 (WAW) has been optimized for white OLED microdisplays to enhance the light outcoupling coefficient. The fabrication of the devices demonstrated a +40% increase in luminance and current efficiency, in perfect agreement with simulation. The transfer of the process onto an industrial class deposition cluster tool resulted in the fabrication of OLEDs with WAW cathodes demonstrating a +75% increase of the lifetime at half luminance.

TABLE DES MATIERES

Remerciements **3**

Résumé **7**

Abstract **9**

Table des figures **15**

1. Chapitre 1 Introduction **25**

2. Chapitre 2 Physique des semi-conducteurs organiques et des dispositifs OLEDs **33**

2.1. Propriétés des semi-conducteurs organiques 34

2.1.1. Introduction aux semi-conducteurs organiques 34

2.1.2. Niveaux d'énergies HOMO et LUMO 34

2.1.3. Caractère amorphe des semi-conducteurs organiques 36

2.1.4. Transitions électroniques 37

2.1.5. Excitons 39

2.2. Dispositifs OLEDs petites molécules 40

2.2.1. Principe de fonctionnement d'une OLED 40

2.2.1.1. Principes généraux 40

2.2.1.2. Injection des charges 40

2.2.1.3. Notion de pièges 45

2.2.1.4. Transport des charges 45

2.2.1.5. Génération de lumière 50

2.2.2. Architectures bottom- et top- émission 55

2.2.3. Structure des dispositifs 58

2.3. Modélisation et simulation des matériaux organiques et des dispositifs OLEDs 61

2.3.1. Simulations optiques 61

2.3.1.1. Présentation du logiciel de simulation optique 61

2.3.1.2. Données d'entrée 62

2.3.1.3. Type de simulation 63
2.3.2. Simulations électriques 65
2.3.2.1. Type de simulation et présentation de SimOLED 65
2.3.2.2. Modèles de mobilité et données d'entrée 67
2.3.2.3. Simulation d'empilements OLED complets 69
3. Chapitre 3 Outils expérimentaux 83
3.1. Procédé de dépôt des OLEDs 84
3.1.1. Introduction 84
3.1.2. Présentation des bâtis d'évaporation 85
3.1.3. Configuration des paramètres d'évaporation 89
3.1.4. Outil « Wedge tool » et configurations de dépôt 92
3.1.5. Technique d'encapsulation 94
3.2. Techniques de caractérisation 95
3.2.1. Caractérisation électro-optiques 95
3.2.1.1. Mesures JVL 95
3.2.1.2. Réflectométrie 96
3.2.2. Banc de durée de vie 97
3.3. Conclusion 98
4. Chapitre 4 Simulation électrique des semi-conducteurs organiques pour OLEDs 101
4.1. Principe des dispositifs mono porteurs de charge 102
4.1.1. Présentation des structures p-i-p et n-i-n 102
4.1.2. Avantages et inconvénients de l'approche 103
4.2. Courbure des bandes de conductions et différence entre tension de seuil (V_0) et potentiel de diffusion (V_{BI}) 106
4.3. Extraction des paramètres de transport 109
4.3.1. Modèle de mobilité Poole-Frenkel 110
4.3.1.1. Fit des propriétés de transport de l'Alq_3 111
4.3.1.2. Fit des propriétés de transport de Matrice B 113
4.3.1.3. Fit des propriétés de transport du NPB 115
4.3.2. Modèle de mobilité ECDM 116
4.3.2.1. Fit des propriétés de transport de l'Alq_3 117

4.3.2.2. Fit des propriétés de transport de Matrice B 119
4.3.2.3. Fit des propriétés de transport du NPB 121
4.3.3. Synthèse des résultats 122
4.4. Compilation des paramètres de transport: simulation d'un empilement blanc complet 124
4.4.1. Conditions de simulation de l'empilement OLED complet 124
4.4.2. Description de l'OLED par le modèle Poole-Frenkel 125
4.4.3. Description de l'OLED par le modèle ECDM 126
4.4.4. Comparaison des descriptions 127
4.4.4.1. Potentiels de diffusion 127
4.4.4.2. Profils des champs électriques 128
4.4.4.3. Profils des mobilités effectives 129
4.4.4.4. Profils des densités de courants 130
4.4.4.5. Profils des porteurs de charges 131
4.4.4.6. Profils de recombinaison des porteurs 132
4.5. Conclusion 133
5. Chapitre 5 Optimisations électriques: accumulation des charges à l'interface et durée de vie 139
5.1. Ingénierie de la zone de recombinaison: introduction du « mixed host » Matrice B:NPB 140
5.1.1. Objectifs et méthodologie de design des MH-OLEDs 140
5.1.2. Détermination du comportement ambivalent du MH SMB013:NPB via la variation du taux de mélange 142
5.1.3. Stabilité du point de couleur en tension 148
5.1.3.1. Dépendance en taux de mélange du MH 148
5.1.3.2. Rôle de l'épaisseur du MH sur le point de couleur 150
5.1.4. Impact sur la durée de vie des dispositifs 154
5.2. Vers une caractérisation des produits et mécanismes de dégradations dans l'OLED 163
5.2.1. Introduction à la caractérisation par TOF-SIMS 163
5.2.2. Profil de l'empilement OLED non vieilli 164
5.2.3. Comparaison des profils d'OLED vieillies 166
5.2.4. Analyse TOF-SIMS par cluster d'Ar 168

5.3. Conclusion 170

6. Chapitre 6 Optimisation de la cathode pour améliorer l'extraction lumineuse sur microdisplays 175

6.1. Introduction sur les électrodes WO_3/Ag/WO_3 176

6.2. Caractérisation optique du WO_3 177

6.2.1. Détermination des constantes optiques n et k 177

6.2.2. Transmittance du WO_3, du tricouche WAW et de l'Ag 178

6.3. Optimisation par simulation optique 179

6.3.1. Optimisation de l'empilement WAW en optique passive 179

6.3.2. Optimisation de la cathode WAW sur OLED blanche 183

6.3.2.1. Dimensionnement des cavités 183

6.3.2.2. Contributions des modes optiques 185

6.3.2.3. Optimisation de la position des émetteurs par analyse spectrale et de modes optiques 186

6.4. Fabrication des OLEDs WAW 188

6.4.1. Scan en épaisseur de la couche WO_3_1 188

6.4.2. Impact des fines couches d'Ag et de Métal M1 189

6.4.3. Correction de l'injection des électrons via dopage n 191

6.4.4. Caractérisation des transmittances des cathodes 194

6.5. Transfert du point de procédé sur SUNIC 194

6.5.1. Fabrication et caractérisation d'OLEDs WAW sur SUNIC 195

6.5.2. Résultats en durée de vie 198

6.6. Conclusion 203

7. Conclusion 207

Publications 211

TABLE DES FIGURES

Chapitre 1

Figure 1. 1 (a) Micro-display 0,38'' WVGA de Microoled (b) TV OLED Samsung Full HD KN55S9C (c) Living structure 3D by Philips Lumiblades (d) Concept General Electrics-CIA de décoration lumineuse d'OLED 26
Figure 1. 2 (a) Ecran OLED flexible 5" LG Displays (b) Ecran OLED transparent 14" Samsung 27

Chapitre 2

Figure 2. 1 Exemples de semi-conducteurs organiques: (a) Alq_3 et (b) NPB 34
Figure 2. 2 (a) Schéma d'une molécule d'éthène avec sa liaison σ forte et ses doubles liaisons π (b) Vue schématique du système d'électrons délocalisés d'une molécule de benzène. 35
Figure 2. 3 Représentation des niveaux énergétiques dans le d'une seule molécule conjuguée π 36
Figure 2. 4 Schéma de distribution spatiale et énergétique des états d'énergie des bandes HOMO ou LUMO selon (a) un modèle de désordre non corrélé (EGDM) et selon (b) un modèle de désordre corrélé (ECDM). Le phénomène de « hopping » est illustré dans les deux situations par les flèches. [4] 37
Figure 2. 5 Diagramme de Jablonski représentant les mécanismes de désexcitation radiative de fluorescence et phosphorescence après absorption d'une longueur d'onde d'excitation [1]. 38
Figure 2. 6 Représentation schématique d'un solide organique composé de plusieurs molécules avec (a) un exciton de Frenkel et (b) un exciton de Mott-Wannier, plus étendu. 39
Figure 2. 7 Représentation schématique du fonctionnement d'une OLED 40
Figure 2. 8 Diagrammes énergétiques d'une interface métal-SCO de type p avant et après contact. Φ_m et Φ_{SCO} représentent respectivement les travaux de sorties du métal et du SCO, AE et EI l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation, Φ_n et Φ_p les barrières d'injection des électrons et trous. 41

Figure 2. 9 Diagrammes énergétiques d'une interface métal-SCO de type p avant et après contact en prenant en considération la formation d'un dipôle Δ entrainant un désalignement des niveaux du vide. 42
Figure 2. 10 Schéma de principe de l'injection métal-SCO selon Davids et al. avec la contribution des trois types de courant: le courant R-S avec en rouge la diminution de la barrière vue par les porteurs de charge (effet Schottky), le courant de F-N par effet tunnel et enfin le courant de recombinaison inverse. 44
Figure 2. 11 Caractéristique J-V typique d'une OLED et les différents régimes de conduction 46
Figure 2. 12 Schéma de principe du transport des charges depuis les électrodes jusqu'à la zone de recombinaison dans un empilement OLED 50
Figure 2. 13 Rayons lumineux dans une OLED 51
Figure 2. 14 Schéma de principe des architectures pour bottom-emission (a), top-emission (b) et OLED transparente (c) 56
Figure 2. 15 Spectre de réflectométrie d'une OLED blanche réalisée au CEA. L'OLED a été conçue de façon à obtenir une micro-cavité centrée sur 550nm. 57
Figure 2. 16 Schéma en coupe d'un micro-écran OLED réalisé au CEA. On notera l'anode pixélisée, l'empilement OLED blanc et l'apposition de filtres colorés par dessus. 57
Figure 2. 17 Evolution des structures OLED, adaptée de la référence [62] 60
Figure 2. 18 Aperçu de l'interface graphique du logiciel SETFOS 62
Figure 2. 19 Spectre d'émission normalisé tel que présenté par SETFOS pour un empilement OLED blanc bi-émetteurs fluorescent de référence 64
Figure 2. 20 Contribution des modes optiques d'un empilement OLED blanc de référence tel que présenté par SETFOS. Le résultat est calculé pour l'émetteur jaune. La zone rouge correspond à la lumière extraite, la verte à celle absorbée, la jaune aux modes guidés et la mauve au couplage évanescent. 65
Figure 2. 21 Fit des caractéristiques J-V (haut) et L-V (bas) d'un empilement OLED tel que présenté par Lee et al [66–68] 70
Figure 2. 22 Fit des caractéristiques JV (haut) et LV (bas) d'un empilement OLED tel que rapporté par Park et al [72,73] 71
Figure 2. 23 Fit d'une monocouche d'un matériau transporteur de trous et extraction des paramètres de mobilité, tel que présenté par Ruhstaller et al [76] 72
Figure 2. 24 Fit de la caractéristique J-V d'un empilement OLED tel que rapporté par Schober et al 73

Chapitre 3

Figure 3. 1 Photo du véhicule de test. Environ 150 champs sont disponibles sur un wafer silicium 200mm. 84
Figure 3. 2 Photo du cluster de dépôt OLED SUNIC. Les différentes chambres de traitement sont réparties tout autour de la structure centrale de l'équipement où se situe le bras de transfert. 86
Figure 3. 3 Représentation schématique du cluster de déposition SUNIC. 86
Figure 3. 4 Représentation schématique de la technique d'évaporation au sein des équipements SUNIC et LESKER. 87
Figure 3. 5 Photo (a) du bâti d'évaporation Super-SPECTROS 200 de LESKER. Le bâti (à droite) est équipé en entrée/sortie d'une boite à gants sous azote (à gauche), (b) de l'armoire de commande du bâti. 88
Figure 3. 6 Représentation schématique de la chambre de dépôt du Super-SPECTROS 200 de LESKER. Les matériaux organiques sont répartis sur le carrousel supérieur (représenté par les creusets localisés en périphérie du schéma). Les matériaux inorganiques sont répartis sur le carrousel inférieur (représenté par les creusets localisés au centre du schéma). Le carrousel supérieur comportement également deux emplacements dédiés aux matériaux à température d'évaporation très élevée (nommés HTE sur le schéma pour High Temperature Evaporation en anglais). 88
Figure 3. 7 Schéma illustrant le contrôle de la stabilisation de la vitesse de dépôt (a) tel qu'implémenté par le constructeur et (b) tel que modifié pour les travaux de thèse. Les pointillés verticaux correspondent à la satisfaction des conditions et les zones grisées représentent les temps morts après satisfaction de condition. 91
Figure 3. 8 Schéma illustrant le contrôle de la stabilisation de la vitesse de dépôt de deux matériaux en co-déposition à 0,2Å/s (a) tel qu'implémenté par le constructeur (b) tel que modifié pour les travaux de thèse. Les pointillés verticaux noirs et bleus correspondent à la satisfaction des conditions et les zones grisées et bleutés représentent les temps morts après satisfaction de condition, respectivement pour chaque matériau. 92
Figure 3. 9 Schéma de principe des quatre configurations utilisées dans cette thèse: (a) 6 épaisseurs (b) 4 natures de matériaux (c) 2 natures de matériaux (d) 2 natures et 6 épaisseurs 93
Figure 3. 10 Savannah (Système de dépôt par ALD) 94
Figure 3. 11 Représentation schématique de la réaction d'ALD usant de chimie de surface auto-limitante et d'une réaction séquentielle binaire de type A-B [3]. 95

Figure 3. 12 Photographie du banc JVL servant à la caractérisation électro-optique des dispositifs de test.....96
Figure 3. 13 Photographie du banc de réflectométrie.....97
Figure 3. 14 Photo (a) du banc de test en durée de vie (à gauche se trouve l'ordinateur comportant le logiciel pilotant indépendamment toutes les boites de mesure) et (b) de la boite de mesure (Pilote jusqu'à 4 écrans indépendamment) 98

Chapitre 4

Figure 4. 1 Schéma de principe des dispositifs à porteur de charge unique (a) pour trous (b) pour électrons, sans couches dopées. 103
Figure 4. 2 Schéma de principe des dispositifs à porteur de charge unique (a) pour trous (b) pour électrons, avec couches dopées. 103
Figure 4. 3 Caractéristiques J-V d'un dispositif p-i-p pour différents dopants (Dopant 1 à 1, 5 & 8% et Dopant 2 à 9%). Le SCO étudié était du NPB à 50nm dans tous les cas. La saturation des valeurs de densité de courant est dûe à la compliance de l'appareil de mesure. 105
Figure 4. 4 Caractéristique J-V d'un dispositif n-i-n pour 60 nm d'Alq3 (pointillés). En trait plein se trouve le fit réalisé par modèle ECDM et comportant une valeur V_{BI} de 0,77V telle que définit par le logiciel de simulation. La courbe en tirets représente la même simulation sans la composante V_{BI}. 106
Figure 4. 5 Représentation du paramètre V_0 (tension de seuil) trouvé par simulation en fonction de l'épaisseur. Les données obtenues par fit du premier ensemble de dispositifs (20 à 70 nm) sont représentées par la ligne pleine. Les données obtenues sur le $2^{ème}$ ensemble de dispositifs (100 à 350 nm) sont représentées en pointillés. 107
Figure 4. 6 Schéma de principe de l'organisation des bandes d'énergie tel que proposé dans l'hypothèse ci-dessus. (a) Couches hors contact (b) Contact dans le cas d'une épaisseur d'Alq_3 faible (les tirets indiquent la projection des bandes et leur intersection) (c) Contact dans le cas d'une épaisseur d'Alq_3 importante. 109
Figure 4. 7 Représentation schématique de l'empilement OLED blanc complet, sujet de l'étude de simulation. Les niveaux HOMO et LUMO sont représentés à titre indicatif. 110
Figure 4. 8 (a) Evolution de la profondeur (trait plein) et de la densité des pièges (tirets) en fonction de l'épaisseur d'Alq_3 dans la simulation (b) Evolution du paramètre V_0 dans la simulation en fonction de l'épaisseur d'Alq_3, à 295K. 111

Figure 4. 9 Caractéristiques J-V expérimentales (pointillés) et simulées par modèle de mobilité Poole-Frenkel (PF) (traits pleins) à 295K, 313K et 333K pour le dispositif à porteur de charge unique pour différentes épaisseurs d'Alq_3. .. 112
Figure 4. 10 Evolution de la profondeur (trait plein) et de la densité des pièges (tirets) en fonction de l'épaisseur de Matrice B dans la simulation, à 295K. 113
Figure 4. 11 Caractéristiques J-V expérimentales (pointillés) et simulées par modèle de mobilité Poole-Frenkel (PF) (traits pleins) à 295K, 313K et 333K pour le dispositif à porteur de charge unique pour différentes épaisseurs de Matrice B. 114
Figure 4. 12 (a) Evolution de la profondeur (trait plein) et de la densité des pièges (tirets) en fonction de l'épaisseur de NPB dans la simulation (b) Evolution du paramètre V0 dans la simulation en fonction de l'épaisseur de NPB, à 295K 115
Figure 4. 13 Caractéristiques J-V expérimentales (pointillés) et simulées par modèle de mobilité Poole-Frenkel (PF) (traits pleins) à 295K, 313K et 333K pour le dispositif à porteur de charge unique pour différentes épaisseurs de NPB. 116
Figure 4. 14 (a) Evolution de la profondeur (trait plein) et de la densité des pièges (tirets) en fonction de l'épaisseur d'Alq3 dans la simulation (b) Evolution du paramètre V0 dans la simulation en fonction de l'épaisseur d'Alq3, à 295K. 117
Figure 4. 15 Caractéristiques J-V expérimentales (pointillés) et simulées par modèle de mobilité ECDM (traits pleins) à 295K, 313K et 333K pour le dispositif à porteur de charge unique pour différentes épaisseurs d'Alq_3. .. 118
Figure 4. 16 Evolution de la profondeur (trait plein) et de la densité des pièges (tirets) en fonction de l'épaisseur de Matrice B dans la simulation, à 295K. 119
Figure 4. 17 Caractéristiques J-V expérimentales (pointillés) et simulées par modèle de mobilité ECDM (traits pleins) à 295K, 313K et 333K pour le dispositif à porteur de charge unique pour différentes épaisseurs de Matrice B. 120
Figure 4. 18 (a) Evolution de la profondeur (trait plein) et de la densité des pièges (tirets) en fonction de l'épaisseur de NPB dans la simulation (b) Evolution du paramètre V0 dans la simulation en fonction de l'épaisseur de NPB, à 295K. 121
Figure 4. 19 Caractéristiques J-V expérimentales (pointillés) et simulées par modèle de mobilité ECDM (traits pleins) à 295K, 313K et 333K pour le dispositif à porteur de charge unique pour différentes épaisseurs de NPB. 122

Figure 4. 20 Caractéristiques J-V expérimentales (pointillés) et simulées avec le modèle de mobilité Poole-Frenkel (traits pleins) à 295, 313 et 333K de l'OLED blanche complète présentée en Figure 4.7. 125
Figure 4. 21 Caractéristiques J-V expérimentales (pointillés) et simulées avec le modèle de mobilité ECDM (traits pleins) à 295, 313 et 333K de l'OLED blanche complète présentée en Figure 4.7. 127
Figure 4. 22 Profils simulés des champs électriques à 5V et 295K en utilisant le modèle Poole-Frenkel (pointillés) et ECDM (traits pleins). 129
Figure 4. 23 Profils simulés des mobilités effectives des porteurs de charges (électrons en bleu, trous en rouge) à 5V et 295K en utilisant le modèle Poole-Frenkel (pointillés) et ECDM (traits pleins). 130
Figure 4. 24 Profils simulés des densités de courant d'électrons (bleu), de trous (orange) et totales (rouge) à 5V et 295K et à l'interface NPB/Matrice B, en utilisant (a) le modèle Poole-Frenkel et (b) ECDM. 131
Figure 4. 25 Profils simulés des densités de porteurs de charge (électrons en bleu, trous en rouge) à 5V et 295K en utilisant le modèle Poole-Frenkel (pointillés) et ECDM (traits pleins). 132
Figure 4. 26 Profils simulés des densités normalisées de recombinaison des singulets à l'interface NPB/Matrice B à 295K pour différentes tensions d'adressage, en utilisant (a) le modèle Poole-Frenkel et (b) ECDM. 133

Chapitre 5

Figure 5. 1 Caractéristiques J-V des dispositifs à porteurs de charge unique p-i-p (traits pleins) et n-i-n (tirets) de 20 nm Matrice B:NPB pour 3 ratios : 3:1, 1:1 et 1:3. Les intersections des courbes de densité de courant de trous et d'électrons pour les mélanges identiques sont encerclées et numérotées. 142
Figure 5. 2 Caractéristiques JV (traits pleins) et LV (tirets) pour l'empilement OLED dans sa configuration NPB dopé jaune à 5nm d'épaisseur (courbes noires) et à 10nm d'épaisseur (courbes rouges)..... 143
Figure 5. 3 Spectres d'émission normalisés de l'empilement OLED dans sa configuration NPB dopé jaune à 5nm (courbe noire) et NPB dopé jaune à 10nm (courbes rouge)..... 144
Figure 5. 4 Empilement OLED de référence pour l'étude sur le mélange Matrice B:NPB. L'épaisseur de la couche de NPB dopé jaune est fixée à 10nm au lieu de 5nm pendant que l'épaisseur de la couche dopée p est fixée à 24nm au lieu de 29nm 144

Figure 5. 5 Empilement OLED employé pour l'étude des couches MH (Mixed Host) d'épaisseur d. 145
Figure 5. 6 Caractéristiques JV (traits pleins) et LV (tirets) pour les différents ratios de mélange Matrice B:NPB des couches MH. 146
Figure 5. 7 Efficacités en courant de l'empilement étudié pour les différents ratios de mélange Matrice B:NPB des couches MH. 147
Figure 5. 8 Spectres d'émission normalisés de l'empilement étudié à ~1500 cd/m² pour les différents ratios de mélange Matrice B:NPB des couches MH 147
Figure 5. 9 Distance du point CIE à l'origine en fonction de luminance pour les différents dispositifs étudiés. La distance correspondant au point blanc D65 est représentée à titre indicatif. 149
Figure 5. 10 Représentation schématique des positions des profils de recombinaisons à différentes tensions dans le cas (a) d'une hétérojonction NPB/Matrice B et (b) d'une jonction MH/MH. La zone hachurée représente dans les deux cas l'intégrale du profil de recombinaison contribuant au changement de point de couleur entre les deux tensions. Dans le schéma, un décalage en tension vers le bleu du point de couleur est représenté. 150
Figure 5. 11 Caractéristiques JV (traits pleins) et LV (tirets) pour chaque valeur de d. 151
Figure 5. 12 Efficacité en courant des dispositifs pour chaque valeur de d. 151
Figure 5. 13 Spectres d'émission normalisés des dispositifs pour chaque valeur de d 152
Figure 5. 14 Distance à l'origine du point de couleur en fonction de la luminance pour chaque valeur de d 152
Figure 5. 15 Décroissance de la luminance dans le temps en fonction du ratio du mélange Matrice B:NPB. Condition initiale de luminance : 2000 cd/m² 155
Figure 5. 16 Dérive de la tension (traits pleins) aux bornes des diodes dans le temps et de l'évolution de la densité de courant (tirets), en fonction du ratio du mélange Matrice B:NPB 156
Figure 5. 17 Dérive de la distance à l'origine du point de couleur dans le temps a en fonction du ratio du mélange Matrice B:NPB 156
Figure 5. 18 Décroissance de la luminance dans le temps en fonction du paramètre d. Condition initiale de luminance : 2000 cd/m² 158
Figure 5. 19 Densité de courant traversant les diodes dans le temps en fonction du paramètre d 158
Figure 5. 20 Dérive de la distance à l'origine du point de couleur dans le temps en fonction du paramètre d 159
Figure 5. 21 Evolution de la différence de luminance entre plusieurs MH-OLEDs (d=2, 3 et 4nm) et le dispositif de référence dans le temps. L'encadré

présente un zoom entre 0 et 15h. Les différentes zones temporelles du vieillissement sont identifiées par des tirets verticaux. 161
Figure 5. 22 Décroissance en luminance dans le temps, telle que présentée par Yamamoto et al, des dispositifs fabriqués sous vide secondaire (High Vacuum (HV) en anglais) et ultra vide (Ultra High Vacuum (UHV) en anglais). L'encadré représente la différence dans le temps entre les deux premières courbes. 161
Figure 5. 23 Représentation des décroissances en luminance des dispositifs pour d=2, 3 et 4nm durant la seconde phase de dégradation, ainsi que des régressions linéaires réalisées à partir de ces points afin d'estimer le L50. . 162
Figure 5. 24 Schéma représentatif de l'équipement permettant l'analyse par TOF-SIMS et du spectre en masse des signaux recueillis [39] 164
Figure 5. 25 Profils TOF-SIMS de l'empilement OLED. Les ions positifs sont représentés par des traits pleins, les ions négatifs par des tirets. Pour des raisons de confidentialité l'axe des abscisses n'est pas affiché. L'ordre de grandeur de l'épaisseur totale affichée est 200nm. 165
Figure 5. 26 Profil du composé Cs-dopant n au sein de la couche dopée n pour des dispositifs identiques vieillis électriquement pour des luminances initiales L0=2000, 4000 et 8000 cd/m². La référence n'a pas été vieillie et a été stockée dans les mêmes conditions que le reste des diodes vieillies durant le vieillissement. 166
Figure 5. 27 Schéma de principe du phénomène proposé dans l'hypothèse représentant les profils du dopant n dans une couche dopée n d'épaisseur L. Le trait en pointillé représente le profil du dopant à t=0. Le trait plein représente le profil supposé du dopant n après vieillissement électrique. . 167
Figure 5. 28 A gauche, spectres en masse des signaux recueuillis pour la couche de (a) matrice p (b) NPB et (c) matrice n. A droite, profils TOF-SIMS des couches sur Si de (a) matrice p (b) NPB et (c) matrice n, suivant les signaux identifiés en (a), (b) et (c) 169

Chapitre 6

Figure 6. 1 Schéma de principe de l'empilement OLED avec (a) la cathode de référence et (b) la cathode WAW 177
Figure 6. 2 Description spectrales des indices optiques n et k du WO_3 (respectivement trait plein et tirets) sur la plage du visible 400-800nm. 178
Figure 6. 3 Transmittance expérimentales et simulées pour (a) le substrat de verre, (b) 42 nm de WO3 sur verre, (c) 10 nm d'Ag sur verre et (d) WAW (12/10/42 nm) sur verre. Pour (a) et (b), les données expérimentales sont en pointillés,

les simulées en traits pleins. Pour (c) et (d), les données expérimentales sont en pointillés, les simulées avec l'Ag non modifié en tirets et les simulées avec le modèle d'Ag équivalent en traits pleins. 179
Figure 6. 4 Transmittances simulées de l'empilement WAW 12/10/42 nm sur verre sans la couche d'encapsulation (tirets) et avec la couche de 25 nm d'Al_2O_3 (trait plein). 180
Figure 6. 5 Transmittance simulée de l'empilement WAW pour différentes épaisseurs de WO_3_1. La légende donne les épaisseurs respectives des couches WO_3_1, d'Ag et de WO_3_2. La transmittance simulée de l'empilement Ag/SiO_2/Al_2O_3 est représentée pour référence. 181
Figure 6. 6 Transmittance simulée de l'empilement WAW pour différentes épaisseurs de WO_3_2. La légende donne les épaisseurs respectives des couches WO_3_1, d'Ag et de WO_3_2. La transmittance simulée de l'empilement Ag/SiO_2/Al_2O_3 est représentée pour référence. 182
Figure 6. 7 Transmittance simulée de l'empilement WAW pour différentes épaisseurs de WO_3_1 pour une épaisseur fixée de 25 nm de WO_3_2. La légende donne les épaisseurs respectives des couches WO_3_1, d'Ag et de WO_3_2. La transmittance simulée de l'empilement Ag/SiO_2/Al_2O_3 est représentée pour référence. 182
Figure 6. 8 Représentation schématique de l'empilement OLED blanc complet, sujet de l'étude. 183
Figure 6. 9 Spectres d'émission simulés normalisés pour le cas de la référence et des différentes configurations de cathode WAW. 184
Figure 6. 10 Coefficients d'extraction lumineuse pour les différentes cathodes calculés pour les émetteurs jaune et bleu. 186
Figure 6. 11 (a) Gain de luminance et (b) évolution des coordonnées CIE en fonction de la position relative de la zone de recombinaison (ZR) pour des épaisseurs de cavité adaptées. 187
Figure 6. 12 Caractéristiques JV du dispositif de référence et des dispositifs avec cathode WAW en fonction de l''épaisseur de WO_3_1. 188
Figure 6. 13 Caractéristiques JV de la référence et des dispositifs Ag/WAW en fonction de l'épaisseur de la fine couche d'Ag. 189
Figure 6. 14 Caractéristiques JV de la référence et des dispositifs M1/WAW en fonction de l'épaisseur de la fine couche de métal M1. 190
Figure 6. 15 Caractéristiques JV (traits pleins) et LV (tirets) des dispositifs de référence et avec cathode WAW, avec et sans couche du matériau M1 et dopage n doublé. L'encadré présente un zoom de la courbe LV en échelle linéaire entre 5 et 6,5 V. 192

Figure 6. 16 Efficacité en courant en fonction de la luminance pour les dispositifs de référence et avec cathode WAW, avec et sans couche du matériau M1 et dopage n doublé. 192
Figure 6. 17 Spectres d'émission à 1500 cd/m² normalisés des dispositifs de référence et avec cathode WAW, avec et sans couche du matériau M1. 193
Figure 6. 18 Photographies des OLEDs de référence et avec cathode WAW à 4 V et à 5 V. Aucun défaut de surface n'est observé en sortie de procédé d'encapsulation ALD. 193
Figure 6. 19 Spectres en transmittance expérimentaux pour la cathode de référence (tirets) et la cathode WAW (trait plein) avec couche d'encapsulation. 194
Figure 6. 20 Caractéristiques JV (traits pleins) et LV (tirets) des dispositifs avec cathode de référence et cathode WAW pour l'OLED blanche hybride. 195
Figure 6. 21 Efficacités en courant en fonction de la luminance des dispositifs avec cathode de référence (courbe noire) et cathode WAW (courbe rouge) pour l'OLED blanche hybride. 196
Figure 6. 22 Spectres d'émission à 1500 cd/m² normalisés des dispositifs avec cathode de référence (courbe noire) et cathode WAW (courbe rouge) pour l'OLED blanche hybride. 197
Figure 6. 23 Photographies des OLEDs blanches hybrides de référence et avec cathode WAW à 5 V et à 7 V. Aucun défaut de surface n'est observé en sortie de procédé d'encapsulation ALD. 197
Figure 6. 24 Décroissance en luminance en vieillissement des OLEDs blanches hybrides, réalisées sur l'équipement SUNIC. Condition initiale de luminance : 2000 cd/m². 199
Figure 6. 25 Dérive en tension en vieillissement des OLEDs blanches hybrides, réalisées sur l'équipement SUNIC. Condition initiale de luminance : 2000 cd/m². 200
Figure 6. 26 (a) Décroissance de luminance, (b) évolution de la tension d'adressage, (c) dérive de la tension et (d) densité de courant en fonction du temps de vieillissement pour 3 dispositifs de type référence ayant un dopant p de type TMO pour des taux de dopage de 1%, 3% et 6%. 202

1. CHAPITRE 1
INTRODUCTION

Les réalisations en 1987 par Tang et VanSlyke [1] du premier dispositif électroluminescent à couches minces organiques (OLED, i.e. Organic Light Emitting Device) et en 1990 par Burroughes et al [2] de la première OLED constituée de polymères préparés par voie liquide, ont amorcé une prise de conscience du potentiel de cette nouvelle génération de dispositifs électroluminescents. En 1995, Kido et al [3] démontre la première OLED multicolore blanche suivi en 1999 par Wang et al [4] pour la première PLED blanche (Polymer Light Emitting Device). Cet engouement ayant rendu possible l'apparition de la première OLED commerciale en 1997 par Pioneer, les OLEDs suscitent un intérêt croissant des industriels et centres de recherche. La start-up allemande Novaled signe en 2003 le début des OLEDs performantes et en juin 2010 Samsung présente le Galaxy S, premier produit largement commercialisé comportant un écran OLED. Depuis 2007, Samsung seul a produit plus de 300 millions d'écrans AMOLED. En 2014, les premières télévisions OLED 55' sont commercialisées par Samsung et LG. L'OLED est attendue comme un remplaçant des technologies LCD & LED respectivement dans les technologies d'affichage et d'éclairage.

Afficheurs, écrans, luminaires ou dispositifs décoratifs (voir Fig.1.1), cette technologie est versatile. Avec un budget énergétique des plus bas et une réalisation des procédés OLED sur des substrats de plus en plus grands (ce qui rend les OLEDs compétitives en coût), les OLEDs sont ultra-concurrentielles pour tout dispositif nomade. De plus, leur qualité de technologie par couches minces autorise une source étendue de lumière, propriétés à laquelle viennent s'ajouter potentiellement flexibilité, conformabilité ou encore transparence de la surface émissive (voir Fig. 1.2).

Cependant, les OLEDs souffrent de quelques inconvénients que ce soit pour des applications d'affichage ou d'éclairage. Ces problèmes récurrents reposent principalement sur trois piliers : la nécessité d'avoir d'excellentes efficacités pour rester compétitives en consommation, la stabilité des matériaux et la durée de vie des dispositifs et finalement la synthèse en quantité suffisante des matériaux organiques adéquats.

Afin de repousser encore plus en avant les limites actuelles de la technologie OLED, il parait nécessaire de toujours approfondir nos connaissances, à l'instar des travaux de Parker et al (1994) [5] sur le rôle des interfaces métal-organique (M-O) et des niveaux de conductions sur les performances de la diode, de Hung et al (1997) [6] sur l'injection efficace d'électron par introduction d'une couche ultra-mince de LiF sous la cathode, de Forrest et al (1998) [7] sur la phosphorescence et la démonstration d'un rendement quantique interne potentiel de 100%, et finalement de So et al (2000) [8] sur des couches émettrices bipolaires.

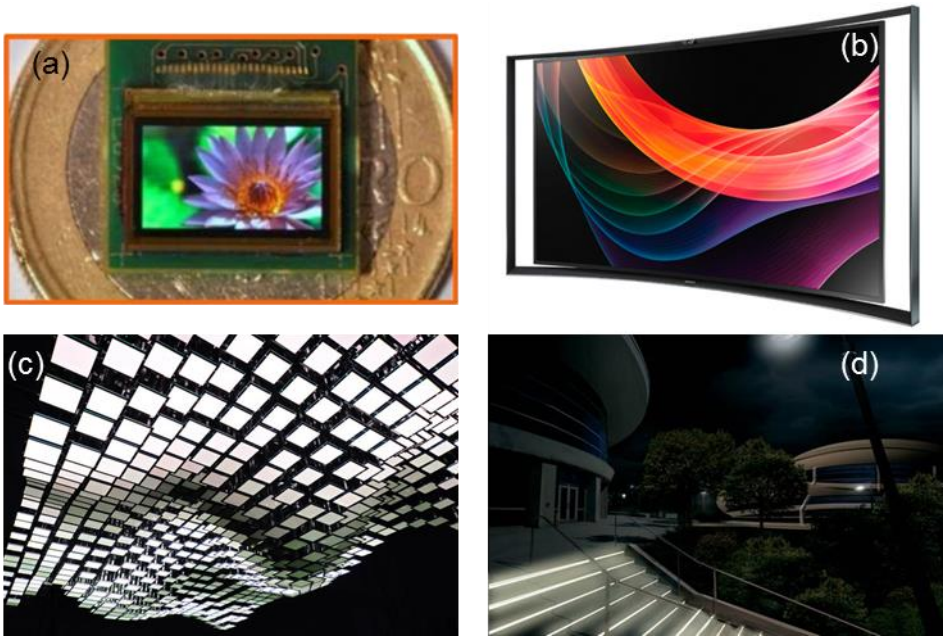


Figure 1. 1 (a) Micro-display 0,38'' WVGA de Microoled (b) TV OLED Samsung Full HD KN55S9C (c) Living structure 3D by Philips Lumiblades (d) Concept General Electrics-CIA de décoration lumineuse d'OLED

Il est cependant de plus en plus complexe d'apporter des améliorations toujours plus élaborées avec les mêmes outils que nos prédécesseurs. Afin de prolonger cet effort de recherche et de compréhension, il parait avisé de développer de nouveaux outils d'investigation. La modélisation et la simulation optique et électrique des semi-conducteurs organiques ainsi que des empilements OLEDs complets constituent un axe très prometteur pour compléter les savoirs.

La simulation électrique représente encore un domaine de R&D et nombreux sont ceux qui se sont engagés dans cette voie, à commencer par Bässler et al (1993) [9] avec le modèle de mobilité « Gaussian Disorder Model » (GDM), Novikov et al (1998) [10] avec le modèle de mobilité « Correlated Disorder Model » (CDM) et Blom et al (1996) [11] sur la mise en

évidence du régime SCLC (Space Charge Limited Current). D'autres contributions [12–22] ont permis une meilleure compréhension des mécanismes inhérents aux empilements OLED, notamment Pasveer et al (2005) [23], Bouhassoune et al (2009) [24] et van Mensfoort et al (2010) [25] pour leurs contributions au développement de modèles de mobilité plus évolués et spécifiques, respectivement, aux polymères (Extended Gaussian Disordered Model (EGDM)) et aux petites molécules (Extended Correlated Disordered Model (ECDM)). Néanmoins, les rapports de simulation d'empilements complets, et en particulier prenant en compte les effets des dopants électriques, sont peu nombreux.

Schober et al [26–28] et de Vries [29] sont parmi les rares à avoir contribué sur ce dernier point, en faisant l'emploi des modèles de mobilité EGDM et ECDM. Les paramètres de transport utilisés furent extraits expérimentalement par fit[1] des caractéristiques électriques de dispositifs mono-porteurs de charges (Single Carrier Device (SCD)). Le rôle et la précision de chacun des deux modèles de mobilité furent discutés. Cette nouvelle méthode est peu coûteuse, facile à mettre en place et se réalise aux ordres de grandeurs des épaisseurs de couches organiques de l'empilement OLED. Malgré une contribution significative, aucune simulation électrique d'empilement OLED complet n'a cependant été présentée par de Vries. De leur côté, Schober et al prônent une approche par simulation Monte Carlo dont nous détaillerons les résultats plus loin.

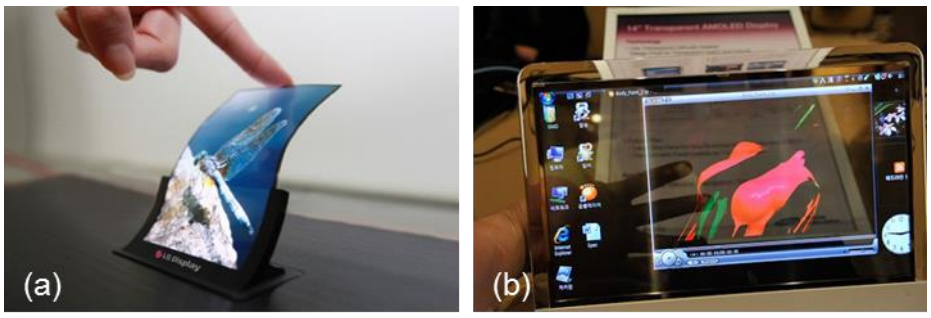


Figure 1. 2 (a) Ecran OLED flexible 5" LG Displays (b) Ecran OLED transparent 14" Samsung

Dans la continuité des travaux évoqués plus haut, ce manuscrit de thèse propose trois études décrivant les outils et les leviers actuels de l'amélioration d'empilements OLEDs blancs pour microdisplays en adressant l'optimisation électrique et optique des dispositifs par simulation.

[1] Fit : Procédé par lequel on fait varier les paramètres de simulation pour accorder les résultats simulés avec les résultats expérimentaux. Cette expression sera reprise tout au long du manuscrit.

Afin d'introduire celles-ci, les chapitres 2 et 3 feront respectivement la synthèse de l'état de l'art de la physique des semi-conducteurs organiques et des dispositifs OLEDs, des travaux de simulation rapportés par la communauté scientifique et enfin des moyens expérimentaux employés pour la fabrication et la caractérisation des empilements au CEA-Leti.

La première étude (Chapitre 4) se portera sur la présentation d'une version améliorée de la technique d'extraction de paramètres de transport décrite par de Vries et son emploi afin de constituer une base de données exhaustive des matériaux de l'empilement OLED de référence. Les données collectées seront alors assemblées pour fournir une description du comportement électrique d'un dispositif complet, dans le but d'accéder à la prochaine étape vers une modélisation/simulation prédictive des empilements OLED. L'étude se fera en comparant le modèle historique de mobilité Poole-Frenkel au modèle de seconde génération ECDM, plus adapté aux petites molécules.

Une deuxième étude (Chapitre 5) viendra s'appuyer sur les constats faits à la lumière des résultats de simulation électrique quant aux limitations de l'empilement de référence. On se focalisera sur l'accumulation des charges à l'interface de recombinaison, en vue d'optimiser les performances et leurs évolutions en vieillissement. Cet axe de recherche s'entrecoupera avec les thématiques de mécanismes de vieillissement électrique, d'évolution des performances en durée de vie et de stabilité du point de couleur.

Enfin, l'amélioration du coefficient d'extraction de lumière sera le sujet d'une dernière étude (Chapitre 6). A l'heure actuelle, les OLEDs sont des dispositifs optimisés à fort rendement quantique interne. Cependant, seulement une fraction réduite (ca. 20%) de la lumière générée est extraite. Une amélioration de ce ratio entrainerait une hausse considérable du rendement quantique externe. L'implémentation d'une nouvelle cathode répondant aux impératifs de performance électro-optique, de procédé d'encapsulation et de stabilité en vieillissement électrique illustrera les gains de performances envisageables.

Durant chacune de ces études, la fabrication, la caractérisation et la modélisation de dispositifs spécifiques seront systématiquement réalisées et comparées en fonction des besoins.

Références:

1. Tang, C. W. & VanSlyke, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* **51,** 913 (1987).

2. Burroughes, J. H. *et al.* Light emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **347,** 539 (1990).

3. Kido, J., Kimura, M. & Nagai, K. Multilayer white light-emitting organic electroluminescent device. *Science* **267,** 1332–4 (1995).

4. Wang, Y. Z., Sun, R. G., Meghdadi, F., Leising, G. & Epstein, a. J. Multicolor multilayer light-emitting devices based on pyridine-containing conjugated polymers and para-sexiphenyl oligomer. *Appl. Phys. Lett.* **74,** 3613 (1999).

5. Parker, I. D. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **75,** 1656 (1994).

6. Hung, L. S., Tang, C. W. & Mason, M. G. Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode. *Appl. Phys. Lett.* **70,** 152 (1997).

7. Baldo, M. A. *et al.* Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature* **395,** 151–154 (1998).

8. Choong, V.-E., Shi, S., Curless, J. & So, F. Bipolar transport organic light emitting diodes with enhanced reliability by LiF doping. *Appl. Phys. Lett.* **76,** 958 (2000).

9. Bässler, H. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study. *Phys. Status Solidi* **175,** 15–56 (1993).

10. Novikov, S., Dunlap, D., Kenkre, V., Parris, P. & Vannikov, a. Essential Role of Correlations in Governing Charge Transport in Disordered Organic Materials. *Phys. Rev. Lett.* **81,** 4472–4475 (1998).

11. Blom, P. W. M., Jong, M. J. M. De & Vleggaar, J. J. M. Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices. *Appl. Phys. Lett.* **68,** 3308–3310 (1996).

12. Shen, J. & Yang, J. Carrier transport in organic alloy light emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **87,** 3891 (2000).

13. Suzuki, H. & Hoshino, S. Effects of doping dyes on the electroluminescent characteristics of multilayer organic light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **79,** 8816 (1996).

14. Davids, P. S., Campbell, I. H. & Smith, D. L. Device model for single carrier organic diodes. *J. Appl. Phys.* **82,** 6319 (1997).

15. Crone, B. K., Davids, P. S., Campbell, I. H. & Smith, D. L. Device model investigation of single layer organic light emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **84,** 833 (1998).

16. Kawabe, Y. *et al.* A numerical study of operational characteristics of organic light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **84,** 5306 (1998).

17. Malliaras, G. G. & Scott, J. C. Numerical simulations of the electrical characteristics and the efficiencies of single-layer organic light emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **85,** 7426 (1999).

18. Staudigel, J., Stößel, M., Steuber, F. & Simmerer, J. A quantitative numerical model of multilayer vapor-deposited organic light emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **86,** 3895 (1999).

19. Crone, B. K., Davids, P. S., Campbell, I. H. & Smith, D. L. Device model investigation of bilayer organic light emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **87,** 1974 (2000).

20. Konezny, S. J., Smith, D. L., Galvin, M. E. & Rothberg, L. J. Modeling the influence of charge traps on single-layer organic light-emitting diode efficiency. *J. Appl. Phys.* **99,** 064509 (2006).

21. Divayana, Y. & Sun, X. W. Existence of optimum intermolecular spacing for maximum exciton diffusion length in tris(2-phenylpyridine) iridium(III). *Org. Electron.* **11,** 67–73 (2010).

22. Park, I.-S. *et al.* Modeling and simulation of electronic and excitonic emission properties in organic host–guest systems. *Org. Electron.* **11,** 218–226 (2010).

23. Pasveer, W. *et al.* Unified Description of Charge-Carrier Mobilities in Disordered Semiconducting Polymers. *Phys. Rev. Lett.* **94,** 206601 (2005).

24. Bouhassoune, M., Mensfoort, S. L. M. Van, Bobbert, P. a. & Coehoorn, R. Carrier-density and field-dependent charge-carrier mobility in organic semiconductors with correlated Gaussian disorder. *Org. Electron.* **10,** 437–445 (2009).

25. Van Mensfoort, S. L. M., Shabro, V., de Vries, R. J., Janssen, R. a. J. & Coehoorn, R. Hole transport in the organic small molecule material α-NPD: evidence for the presence of correlated disorder. *J. Appl. Phys.* **107,** 113710 (2010).

26. Schober, M., Olthof, S., Furno, M., Lüssem, B. & Leo, K. Single carrier devices with electrical doped layers for the characterization of charge-carrier transport in organic thin-films. *Appl. Phys. Lett.* **97,** 013303 (2010).

27. Schober, M. *et al.* Quantitative description of charge-carrier transport in a white organic light-emitting diode. *Phys. Rev. B* **84,** 165326 (2011).

28. Mesta, M. *et al.* Molecular-scale simulation of electroluminescence in a multilayer white organic light-emitting diode. *Nat. Mater.* **12,** 652–658 (2013).

29. Vries, R. J. De. Development of a charge transport model for white OLEDs. (2012).

2. CHAPITRE 2
PHYSIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES ET DES DISPOSITIFS OLEDS

SOMMAIRE

2.1. Propriétés des semi-conducteurs organiques 34
2.1.1. Introduction aux semi-conducteurs organiques 34
2.1.2. Niveaux d'énergies HOMO et LUMO 34
2.1.3. Caractère amorphe des semi-conducteurs organiques 36
2.1.4. Transitions électroniques 37
2.1.5. Excitons 39
2.2. Dispositifs OLEDs petites molécules 40
2.2.1. Principe de fonctionnement d'une OLED 40
2.2.2. Architectures bottom- et top- émission 55
2.2.3. Structure des dispositifs 58
2.3. Modélisation et simulation des matériaux organiques et des dispositifs OLEDs 61
2.3.1. Simulations optiques 61
2.3.2. Simulations électriques 65

Ce deuxième chapitre a pour objectif de décrire l'état de l'art des connaissances actuelles sur les semi-conducteurs organiques (SCO) et leur utilisation au sein de diodes électroluminescentes organiques (OLED). Dans un premier temps, un état des connaissances des propriétés énergétiques et de transport des SCOs sera fait, puis une description des types d'OLED et de leurs principes de fonctionnement sera donnée. Pour finir, une présentation des moyens de simulation électro-optique fournira un aperçu de l'avancement des outils pour le développement de simulations prédictives d'empilements complets.

2.1. Propriétés des semi-conducteurs organiques

2.1.1. Introduction aux semi-conducteurs organiques

Les SCOs sont majoritairement constitués de molécules organiques ou organométalliques dont les composés principaux sont le carbone et l'hydrogène. D'autres éléments peuvent être présents tels que l'azote, le phosphore, l'oxygène le soufre et les halogènes. Les molécules de SCOs sont dites conjuguées de par l'alternance de liaisons simples et doubles voir triples entre les atomes de la chaine carbonée. La Figure 2.1 illustre deux molécules de SCOs utilisées dans les études présentées ici : le Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium (Alq_3) et le N,N´-Di(1-naphthyl)-N,N´-diphenyl-(1,1´-biphenyl)-4,4´-diamine (NPB).

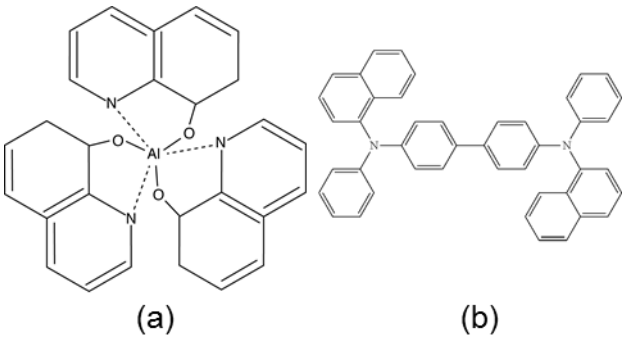


Figure 2. 1 Exemples de semi-conducteurs organiques: (a) Alq_3 et (b) NPB

2.1.2. Niveaux d'énergies HOMO et LUMO

Les états de « conduction » et de « valence » des SCOs diffèrent de ceux des semi-conducteurs inorganiques. Les niveaux énergétiques sont décrits pour les SCOs par les modèles HOMO (Highest Occupied

Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ces modèles gaussiens présentent une distribution d'états libres (LUMO) ou occupés (HOMO) permettant respectivement le transport des trous ou des électrons. Par abus de langage, ces niveaux seront communément décrits par l'énergie correspondant au maximum de la gaussienne.

Deux liaisons de nature distinctes sont présentes au sein des molécules organiques (voir Figure 2.2.a):

1. Une liaison σ, généré par un recouvrement fort entre les orbitales atomiques suivant le plan de la liaison chimique.
2. Une liaison π, générée par un recouvrement faible entre les orbitales atomiques suivant un plan perpendiculaire au plan de la liaison chimique.

Les états de transport des SCOs correspondent au système d'électrons π conjugués [1]. Deux niveaux de liaisons faibles π en sont présents : les liaisons π (orbitale moléculaire liante) et les liaisons π* (orbitale moléculaire anti-liante). Ces deux orbitales moléculaires correspondent respectivement aux niveaux HOMO et LUMO. Les liaisons σ présentent dans les molécules de SCO sont plus fortes que les liaisons π. De ce fait, les transitions de moindre énergie prendront toujours lieu entre les niveaux des orbitales liantes π et anti-liantes π* (voir Figure 2.3). Le gap énergétique est défini comme la différence entre le dernier niveau occupé et le premier niveau vide. Celui-ci a une énergie typique de 1,5 à 3 eV [2] permettant l'excitation et la désexcitation dans le domaine du visible.

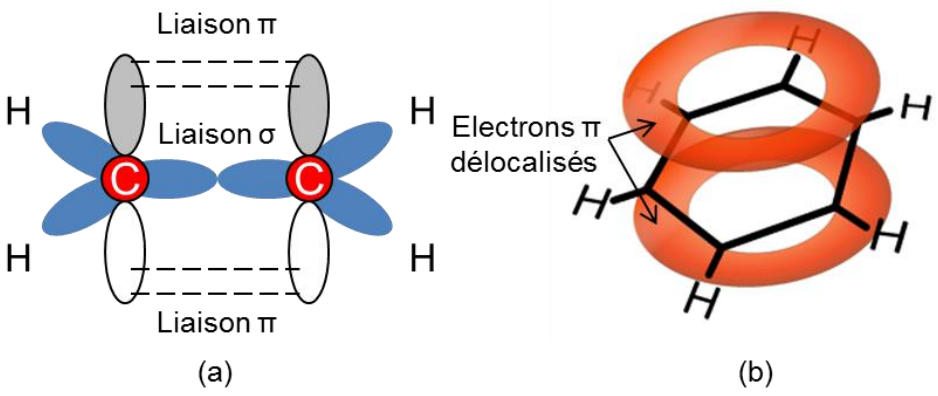


Figure 2. 2 (a) Schéma d'une molécule d'éthène avec sa liaison σ forte et ses doubles liaisons π (b) Vue schématique du système d'électrons délocalisés d'une molécule de benzène.

Les molécules conjuguées ont leurs électrons de l'orbitale moléculaire π fortement délocalisés (voir Figure 2.2.b). Ces électrons, non assignés à un site sur un atome de la molécule, peuvent participer au mouvement des charges au sein de la molécule et entre les molécules donnant existence aux propriétés de conductions des SCOs. La seconde conséquence d'un tel niveau de délocalisation est l'instabilité de la composition chimique à travers des réactions facilitées de substitutions nucléophiles ou électrophiles. De tels changements peuvent entrainer des modifications des propriétés électriques.

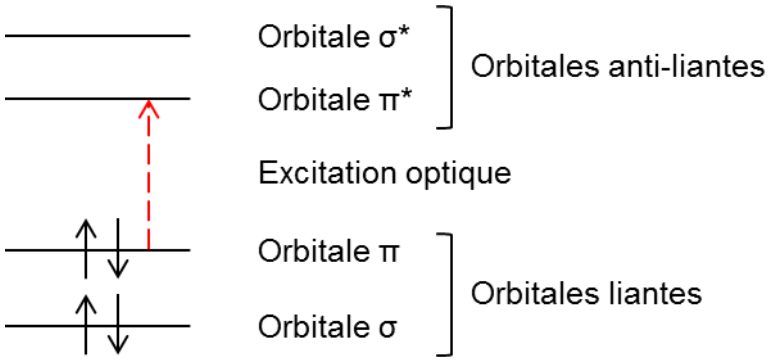


Figure 2. 3 Représentation des niveaux énergétiques dans le d'une seule molécule conjuguée π

2.1.3. Caractère amorphe des semi-conducteurs organiques

Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, les SCOs peuvent s'organiser de manière amorphe, présentant un désordre structural significatif contrôlé par des forces de van der Waals [1]. Les différentes conformations des molécules organiques ont pour conséquence une modification de la valeur de leurs niveaux d'énergie. L'ensemble de ces niveaux d'énergie discrets décrit les états disponibles pour le transport au sein des gaussienne HOMO et LUMO. Ceci est la raison pour laquelle la valeur centrale de la gaussienne est considérée par abus de langage comme la valeur des niveaux HOMO et LUMO. Suivant la manière de considérer la distribution spatiale des niveaux d'énergies de chaque molécule, le modèle non corrélé (modèle EGDM) ou corrélé (modèle ECDM) sera employé pour représenter schématiquement les états (voir Figure 2.4). La nature non continue de ces états ne permet pas le transport cohérent dans les bandes énergétiques. Un ensemble de phénomène de sauts énergétiques intermoléculaires et intramoléculaires constitue la

théorie du « hopping » [3] qui régit les propriétés de transport des SCOs en couche mince. Ces sauts sont représentés par des flèches dans la Figure 2.4. Il est à noter que des SCOs cristallins existent, avec des propriétés de transport différentes. Nous n'en ferons toutefois pas la description ici car aucun d'entre eux ne fera l'objet d'une étude dans ce manuscrit. Ces matériaux sont toutefois utilisés dans la réalisation de dispositifs OTFT (Organic thin film transistors en anglais).

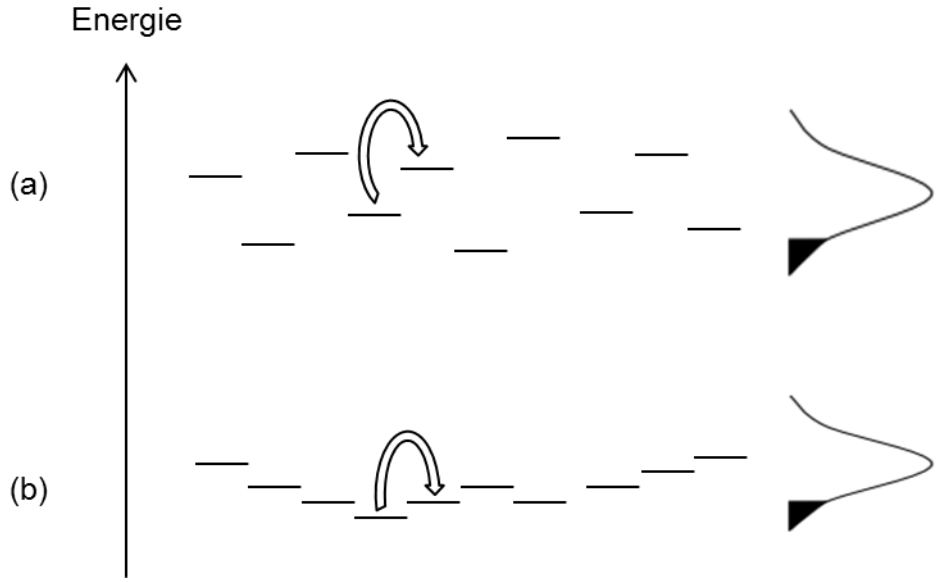


Figure 2. 4 Schéma de distribution spatiale et énergétique des états d'énergie des bandes HOMO ou LUMO selon (a) un modèle de désordre non corrélé (EGDM) et selon (b) un modèle de désordre corrélé (ECDM). Le phénomène de « hopping » est illustré dans les deux situations par les flèches. [4]

2.1.4. Transitions électroniques

Les propriétés précédemment exposées des molécules organiques utilisées dans les OLEDs ont un certain nombre de conséquences quant aux spectres d'absorption et d'émission. La première d'entre elles est la proximité énergétique entre les deux spectres. Le spectre d'émission de la molécule se trouve dans le visible alors que le spectre d'absorption se trouve à cheval entre l'UV et le visible [1]. Les SCOs ont aussi des états de spin définis, autorisant l'existence d'états singulet et triplet. L'état singulet correspond à une molécule dont un électron excité est de spin opposé à l'électron apparié situé sur le niveau fondamental. L'état triplet correspond à deux électrons appariés, dont un à l'état excité, ayant le même spin. Cet

état survient suite à un état singulet subissant une conversion intersystème (ISC, InterSystem Crossing). La désexcitation des électrons dans ces deux états correspond à deux mécanismes radiatifs, respectivement la fluorescence et la phosphorescence. Un schéma explicatif de ces mécanismes, le diagramme de Jablonski, est présenté en Figure 2.5. La fluorescence est issue de la désexcitation post conversion interne non radiative d'un électron excité depuis l'état excité de plus basse énergie vers un état fondamental. La phosphorescence se produit de la même façon mais en intégrant un mécanisme de conversion intersystème avant la désexcitation de l'électron vers un état fondamental [1].

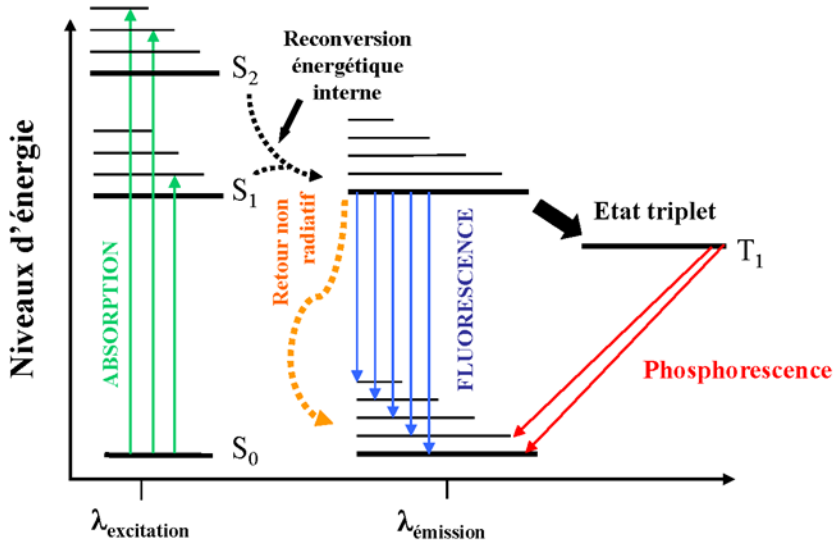


Figure 2. 5 Diagramme de Jablonski représentant les mécanismes de désexcitation radiative de fluorescence et phosphorescence après absorption d'une longueur d'onde d'excitation [1].

Pope et al (1999) [2] a démontré que de par la multiplicité 3 des états triplets, environ 75% des excitons formés sont des états triplets pendant que les 25% restants sont des états singulets. Segal et al (2003) [5] en fit la constatation sur des systèmes polymériques et petites molécules. Cette statistique de génération des excitons explique la limite de rendement quantique interne des systèmes OLED fluorescents, ne pouvant émettre qu'à partir des états singulets. Des avancées conséquentes en efficacité ont été rapportés après l'introduction d'émetteurs phosphorescents [6–8]. L'utilisation de composés organométalliques a aussi favorisé la hausse d'efficacité des OLEDs phosphorescentes grâce au phénomène de

conversion intersystème intervenant avant la recombinaison radiative des états singulets [9,10]. Le taux de conversion peut atteindre l'unité, comme rapporté par Kawamura et al [11,12], permettant la réalisation d'OLED avec une efficacité quantique interne de ~ 100%.

2.1.5. Excitons

Les excitons proviennent de l'association de deux charges de signes opposées et liés par interaction coulombienne. Il existe principalement deux types d'excitons : les excitons de Frenkel et les excitons de Mott-Wannier [13], illustrés dans la Figure 2.6. L'exciton de Frenkel, très localisé spatialement, est généralement rattaché à une molécule avec un rayon de 0,5 à 1 nm. Il possède une énergie de l'ordre de 0,5 à 1 eV. Au contraire, l'exciton de Mott-Wannier possède une énergie de liaison faible et un rayon allant de 4 à 10 nm. Etant donné la prédominance des excitons de Frenkel dans nos SCOs, nous ne présenterons que ceux-ci dans les travaux décrits par la suite. Celle-ci provient de la faible constante diélectrique des SCOs et donc de la présence de potentiels coulombiens forts [1].

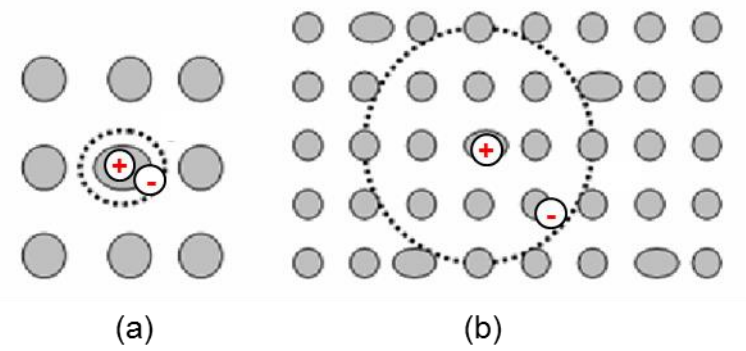


Figure 2. 6 Représentation schématique d'un solide organique composé de plusieurs molécules avec (a) un exciton de Frenkel et (b) un exciton de Mott-Wannier, plus étendu.

2.2. Dispositifs OLEDs petites molécules

2.2.1. Principe de fonctionnement d'une OLED

2.2.1.1. Principes généraux

Une OLED est constituée d'un ensemble de couches de SCOs, ayant chacune un rôle particulier. Les rôles de ces couches seront décrits par la suite. Le principe de fonctionnement de l'empilement est le suivant : les électrons et les trous sont respectivement injectés depuis la cathode et l'anode, les charges sont transportées à travers les couches puis s'associent sous la forme d'un exciton qui pourra alors se désexciter sur les molécules émettrices pour générer de la lumière (voir Figure 2.7).

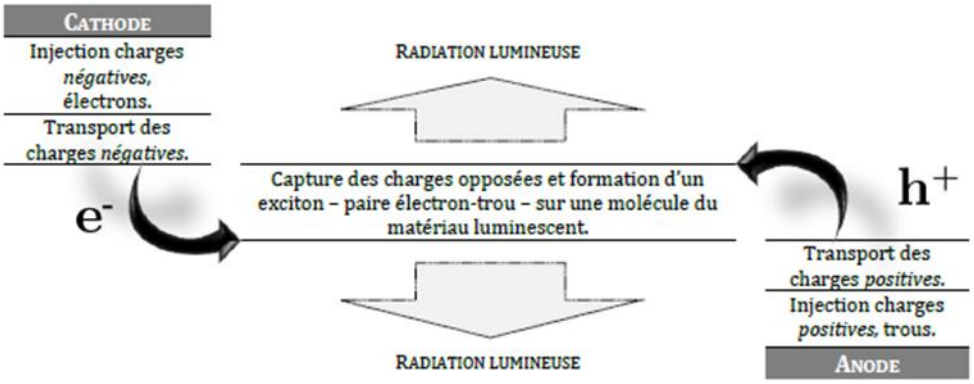


Figure 2. 7 Représentation schématique du fonctionnement d'une OLED

2.2.1.2. Injection des charges

Avant d'entrer en contact, un matériau métallique et un SCO ont leurs niveaux par rapport au vide alignés. Lorsqu'ils sont en contact, un équilibre thermodynamique est atteint. Des courbures de bandes sont observées, permettant l'alignement des niveaux de Fermi à l'interface des matériaux. Cette courbure de bande est induite par une redistribution des charges dans le SCO. La résultante est un potentiel de diffusion V_{BI} dans la couche de diffusion d'une longueur W (voir Figure 2.8). Ce potentiel correspond à l'écart de potentiel dans la zone de charge d'espace.

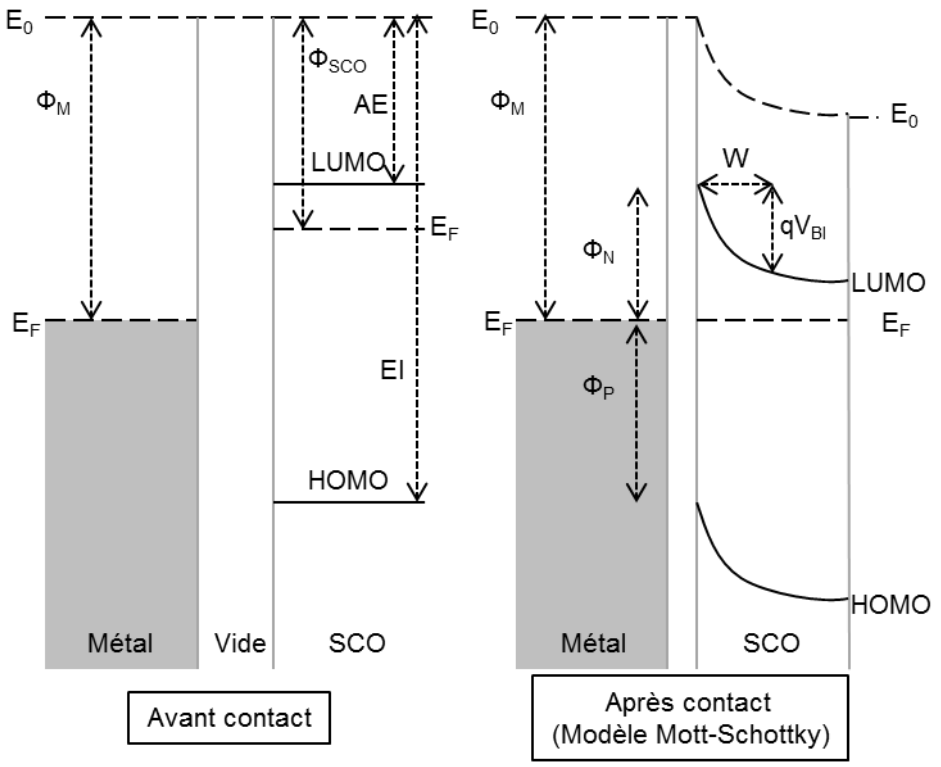


Figure 2. 8 Diagrammes énergétiques d'une interface métal-SCO de type p avant et après contact. Φ_m et Φ_{SCO} représentent respectivement les travaux de sorties du métal et du SCO, AE et EI l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation, Φ_n et Φ_p les barrières d'injection des électrons et trous.

Cependant, au début des années 2000, plusieurs équipes [14–20] démontrent la présence d'un dipôle interfacial, invalidant l'hypothèse de l'alignement des niveaux de vide (voir Figure 2.9).

Bien que vérifiée à plusieurs reprises par spectroscopie par émission de photons (PES, Photo-Emission Spectroscopy), l'existence de ce dipôle ainsi que ses mécanismes de création restent incompris. Plusieurs hypothèses sont avancées : présence de réactions chimiques à l'interface de contact, formation d'ions, présence de force 'miroir' et réarrangement électronique [21]. Pour certains SCOs, un dipôle permanent serait envisageable [22].

Enfin, il est à noter que le phénomène de courbure de bande d'énergie n'est pas systématique. Ishii et al [23] ont montré que dans le cas d'une interface Métal-Organique où le SCO est suffisamment fin et ne contient pas assez de charges libres, l'alignement des niveaux de Fermi ainsi que la courbure des bandes énergétiques ne sont pas systématiquement avérés.

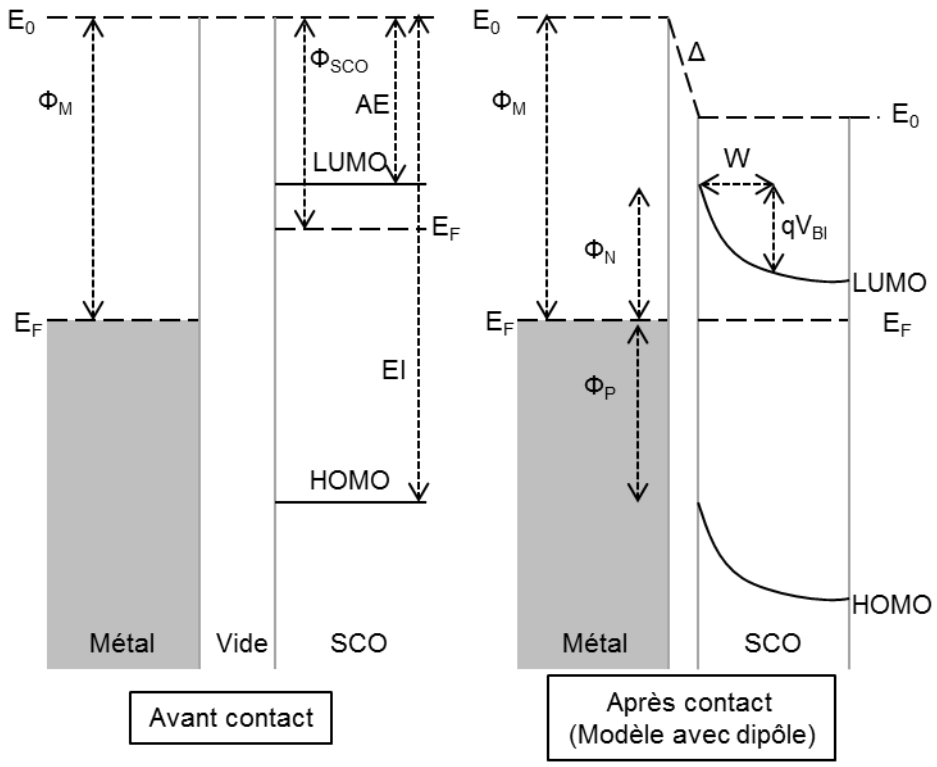


Figure 2. 9 Diagrammes énergétiques d'une interface métal-SCO de type p avant et après contact en prenant en considération la formation d'un dipôle Δ entrainant un désalignement des niveaux du vide.

Aujourd'hui, le modèle le plus couramment utilisé pour décrire l'injection des charges depuis un métal vers un SCO a été développé par Davids et al [24]. La densité de courant injectée par un métal dans un SCO est donnée par la formule suivante :

$$J = J_{R-S} + J_{F-N} - J_{back} \qquad (2.1)$$

La densité de courant est calculée comme étant la somme des contributions des densités de courant décrivant l'injection par émission thermoïonique ($J_{R\text{-}S}$, Modèle de Richardson-Schottky), l'injection par effet tunnel ($J_{R\text{-}N}$, Modèle de Fowler-Nordheim) et les recombinaisons allant du SCO au métal (J_{Back}).

Les densités de courant sus-citées sont décrites par les équations qui suivent :

$$J_{R-S} = A^* \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \exp(\sqrt{f})\left(\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1\right) \qquad (2.2)$$

avec : $f = \frac{q^3 F}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 k_B^2 T^2}$

et avec : $W = \phi_m - AE$ (pour les électrons) et $W = EI - \phi_m$ (pour les trous)

où :

- A* est la constante effective de Richardson ($A.cm^{-2}.K^{-2}$)
- k_B est la constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$)
- T est la température (K)
- q est la charge électronique élémentaire
- F est le champ électrique externe
- V est la tension appliquée
- W est le travail de sortie du métal
- AE est l'affinité électronique du semi-conducteur
- EI est l'énergie d'ionisation du semi-conducteur

Dans le cas d'un barrière triangulaire :

$$J_{F-N} = CF^2 \exp(-\frac{4\sqrt{2m^*}W^{3/2}}{3\hbar qF}) \quad (2.3)$$

avec: $C = \frac{q^3}{16\pi^2\hbar W}$

où :

- m* représente la masse effective du porteur de charge dans le semi-conducteur
- F est le champ électrique à l'interface
- ħ est la constante de Planck réduite
- W est la hauteur de barrière vue par les porteurs de charge

$$J_{Back} = \frac{A^* T^2}{N} p(L) \quad (2.4)$$

où :

- N est la densité d'états
- P(L) est la concentration de trous en L
- L est la longueur du dispositif

Les différentes composantes de la densité de courant injectée décrit par Davids et al sont représentées dans la Figure 2.10.

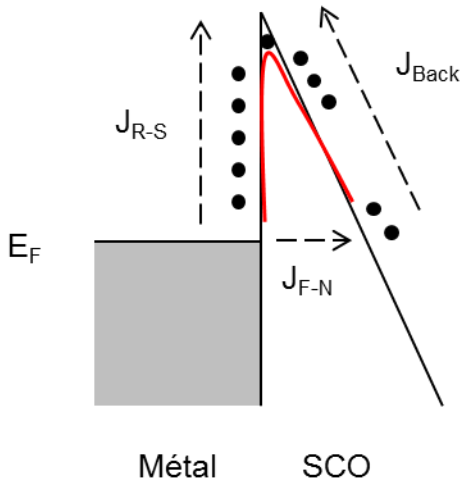


Figure 2. 10 Schéma de principe de l'injection métal-SCO selon Davids et al. avec la contribution des trois types de courant: le courant R-S avec en rouge la diminution de la barrière vue par les porteurs de charge (effet Schottky), le courant de F-N par effet tunnel et enfin le courant de recombinaison inverse.

De par la faible mobilité des porteurs de charges dans les SCOs le dopage de ceux-ci a été étudié en vue d'en affecter le niveau de Fermi. Le remplissage des niveaux énergétiques les plus profonds permet en effet l'amélioration de la mobilité. Pour les SCOs le dopant est le plus souvent un autre matériau organique. En général ce dopant est co-évaporé avec sa matrice et présente un pourcentage massique de l'ordre de quelques pourcents. Le dopant peut être accepteur (i.e. de type p) ou donneur (i.e. de type n). Pfeiffer et al [25] effectuèrent une des première études illustrant l'augmentation de conductivité du ZnPc par son dopage avec du F4TCNQ. Blochwitz et al [26], de leur côté, firent la démonstration via spectroscopie UPS/XPS que la présence du F4TCNQ entraine un décalage du niveau de Fermi du ZnPc vers le niveau HOMO, engendrant ainsi une courbure des bandes accentuée par rapport au ZnPc non dopé. Cette courbure accentuée des bandes favorise grandement l'injection des charges par effet tunnel, permettant ainsi de s'affranchir des barrières énergétiques aux interfaces d'injection. Les contacts deviennent sont alors dits quasi-ohmique.

En ce qui concerne le dopage de type n, les raisonnements sont similaires. Seulement, un dopant donneur doit avoir un niveau HOMO plus haut que le niveau LUMO de la matrice à doper. De telles conditions

décrivent alors un matériau très instable à l'air. Il n'est donc pas rare de voir des matrices dopées n via l'incorporation de métaux alcalins tel que le Li, le Cs ou encore le Ba. Le pourcentage massique de dopant est dans ces cas plus élevé et peut générer des problèmes de migration interne des atomes de métal, facilitée par la petite taille des atomes. L'insertion d'une couche de blocage peut se révéler nécessaire.

Les empilements modernes d'OLED utilisent majoritairement des couches d'injection dopées dû à leurs apports indéniables au niveau des performances électriques, comme démontré par Leo et al [27].

2.2.1.3. Notion de pièges

A l'instar des semi-conducteurs inorganiques, les SCOs peuvent avoir des états autorisés dans le gap, provenant de défauts ou d'impuretés. La notion de piège a été introduite en 1952 par Shockley & Read [28] et Hall [29] à travers la mise en avant du mécanisme de recombinaison dit maintenant de Shockley-Read-Hall (SRH). Plus récemment Street et al [30] en fit l'étude sur les cellules solaires organiques.

Par nature, les pièges peuvent capturer des porteurs de charge. Quand cela arrive, on peut considérer que ceux-ci sont immobiles et ne contribuent plus au transport de charge associé.

Deux types de pièges sont présents, les pièges accepteurs et les pièges donneurs. Lorsqu'un piège est chargé électriquement quand il libère un électron, c'est un piège donneur. Lorsqu'un piège est chargé quand il capture un électron, c'est un piège accepteur.

Les pièges seront considérés dans les travaux présentés dans cette thèse selon deux propriétés : leur profondeur (en eV) et leur densité de présence (en $1/cm^3$)

L'impact des pièges dans le transport des porteurs de charges sera décrit dans la section suivante (Equation de Poisson, termes N_{TD} et N_{TA}).

2.2.1.4. Transport des charges

- *Description des caractéristiques courant-tension :*

Expérimentalement, on peut déterminer quatre régimes dans une caractéristique courant-tension d'une OLED. De tels régimes sont placés sur la courbe J-V d'un empilement caractéristique réalisé au CEA (voir Figure 2.11). Avant de dépasser sa tension de seuil, la diode démontre un courant de fuite de l'ordre de 10^{-5} mA/cm². Puis, au-delà de la tension de seuil, mais à faible tension, la conduction est principalement assurée par

les charges libres déjà présentes dans les SCOs et la densité de courant est linéaire. Le troisième régime tiens place lorsque les pièges profonds interviennent. Les niveaux d'énergies de ces pièges étant distribués selon un loi exponentielle, le transport du courant sera limité. On parle de courant limité par les charges piégées soit TCLC (pour Trap Charge Limited Current). La mobilité effective croît alors avec la tension selon une loi en V^{m+1} où m est un paramètre caractéristique de la profondeur moyenne des pièges. Lorsque la tension s'accroit encore et que tous les pièges sont remplis, le courant suit alors une loi de charge d'espace soit SCLC (pour Space Charge Limited Current).

Bien que décrivant de manière satisfaisante les différentes parties d'une caractéristique J-V d'une OLED, cette approche a le défaut de ne pas pouvoir décrire d'emblée l'ensemble de la dite courbe.

A des fins de modélisation et simulation, l'utilisation de cette approche expérimentale semble restrictive. C'est pour cela que nous opterons pour une approche dérive-diffusion pour la description du transport de charges.

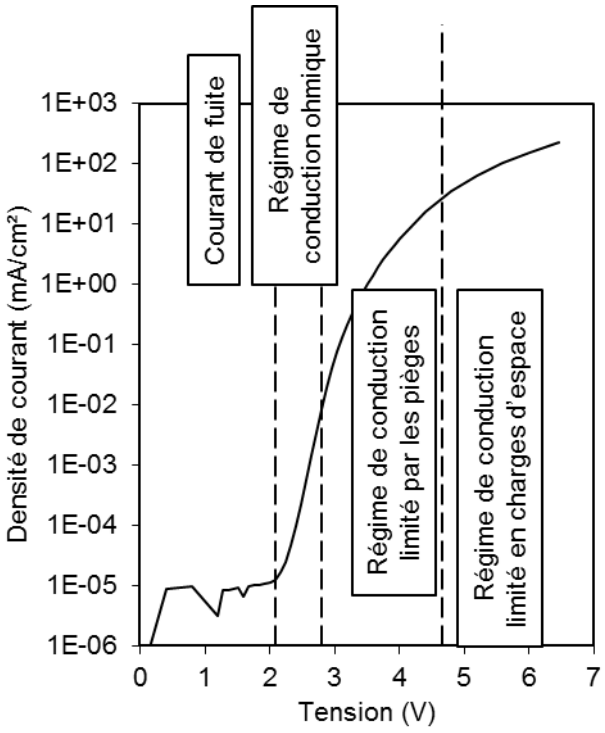


Figure 2. 11 Caractéristique J-V typique d'une OLED et les différents régimes de conduction

- *Transport des charges par modèle dérive-diffusion :*

Durant les travaux de simulation qui sont présentés dans ce manuscrit, le transport des charges a été pris en compte selon le modèle de dérive-diffusion (drift-diffusion). Cette manière de décrire le transport des charges provient de la microélectronique classique. Son application aux semi-conducteurs organiques constitue une approximation car la démonstration traditionnelle repose sur l'existence d'états délocalisés et de structure de bande. Cependant, cette méthode a donné lieu à des résultats satisfaisants notamment dans le cadre de simulation d'OLED [31–33]. Afin de prendre en compte les particularités du transport de charges dans les SCOs, l'expression des mobilités des porteurs de charges selon des formes adaptées est nécessaire. Ces formes seront introduites dans la section suivante. Le jeu d'équations régissant le transport des charges et qui nous intéressera ici est le suivant :

- Equation de Poisson :

$$div(\vec{E}) = -\frac{q(p - n + N_{TD}(1 - f_{TD}) - N_{TA}f_{TA} + N_D - N_A)}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \qquad (2.5)$$

Où :

- $\vec{E}$ est le champ électrique
- $\varepsilon_r\varepsilon_0$ est la constante diélectrique du matériau
- q est la charge élémentaire
- p est la densité de trous
- n est la densité d'électrons
- N_{TD} est la concentration de pièges donneurs
- N_{TA} est la concentration de pièges accepteurs
- f_{TD} est la probabilité d'occupation des pièges donneurs
- f_{TA} est la probabilité d'occupation des pièges accepteurs
- N_D est la concentration de dopants donneurs
- N_A est la concentration de dopants accepteurs

- Equations de continuité :

$$\frac{1}{e} div(\overrightarrow{J_p}) = -\frac{\partial p}{\partial t} + G - R \quad (2.6)$$

$$-\frac{1}{e} div(\overrightarrow{J_n}) = -\frac{\partial n}{\partial t} + G - R \quad (2.7)$$

Où :

- Jp est la densité de courant de trous
- Jn est la densité de courant d'électrons
- p est la densité de trous
- n est la densité d'électrons
- G est le taux de génération de charge
- R est le taux de recombinaison de charge

Le taux de génération représente la création d'une paire électron-trou provenant de l'absorption de lumière. Le taux de recombinaison provient quant à lui soit d'une recombinaison assistée par pièges (Shockley Read Hall) soit d'une recombinaison directe entre deux porteurs libres (Langevin) [34].

- Equations de dérive-diffusion :

$$\overrightarrow{J_n} = qn\mu_n\overrightarrow{E} + qD_n\overrightarrow{grad}(n) \quad (2.8)$$

$$\overrightarrow{J_p} = qp\mu_p\overrightarrow{E} + qD_p\overrightarrow{grad}(p) \quad (2.9)$$

Où :

- q est la charge élémentaire
- n est la densité d'électrons
- p est la densité de trous
- $\vec{E}$ est le champ électrique
- μ_n est la mobilité des électrons
- μ_p est la mobilité des trous
- D_n est le coefficient de diffusion d'Einstein des électrons
- D_p est le coefficient de diffusion d'Einstein des trous

De plus : $$D_{n,p} = \mu_{n,p}\frac{k_B T}{q} \quad (2.10)$$

Avec : k_B la constante de Boltzmann et T la température.

Des compléments quant aux méthodes de résolution de ces équations seront apportés dans la section concernant la présentation de l'outil de simulation utilisé.

- *Les modèles de mobilité :*

Comme introduits durant le Chapitre 1, différents modèles de mobilité des porteurs de charges ont été adaptés des connaissances acquises sur les semi-conducteurs inorganiques, en vue de les appliquer aux semi-conducteurs organiques. Le modèle historique Poole-Frenkel, aussi appelé modèle de 1ere génération, est le modèle pour SCOs le plus répandu et son implémentation fera l'objet d'études dans le cadre de cette thèse (voir équation 2.11).

$$\mu = \mu_0 \exp(C\sqrt{E}) \tag{2.11}$$

Où :

- μ_0 est la mobilité à champ nul
- C est le coefficient de dépendance en champ électrique
- E est le champ électrique

Il existe cependant des modèles plus évolués, introduit par Bässler et al [35] en 1993 en ce qui concerne le modèle GDM et par Novikov et al [36] en 1998 pour le modèle CDM. Ces modèles issus d'études de simulation Monte Carlo tiennent compte de la nature désordonnée des SCOs, induisant un transport par sauts entre états discret de conduction. L'évolution de ces modèles fût décrite en 2005 par Pasveer et al [37] et en 2009 par Bouhassoune et al [38] dans leurs articles sur respectivement les modèles dits étendus : EGDM et ECDM. Ces deux derniers modèles sont à l'état de l'art actuel et propose une description de la mobilité avec des dépendances en champ électrique, température, et densité de porteurs de charges.

La principale différence entre les deux types de modèles est la façon dont les états de conduction sont pris en compte spatialement: par une fonction gaussienne pour le modèle EGDM et de façon corrélée pour le modèle ECDM. Le modèle ECDM montre alors une plus forte dépendance en champ électrique que le modèle EGDM. Le modèle ECDM étant plus adapté aux petites molécules que le modèle EGDM, et les empilements étudiés dans le cadre de cette thèse étant constitués de SCOs petites molécules, ce dernier fera l'objet d'études au même titre que le modèle

Poole-Frenkel. Ceci permettra de dresser un comparatif des résultats de simulation obtenus à travers l'utilisation de modèles de 1ere et 2eme génération.

- *Transport des charges dans un empilement OLED :*

Le transport des porteurs de charges lorsque considéré dans un empilement OLED est une compilation des mécanismes décrits dans les sections précédentes et de la recombinaison des électrons et des trous (détails dans la section suivante). La figure 2.12 illustre le phénomène pour un empilement à l'état de l'art. A l'application d'une tension directe supérieure à la tension de seuil de la diode, les porteurs de charges sont injectés des électrodes aux HIL/EIL pour les trous/électrons respectivement, puis sont respectivement transportés via les couches HTL et ETL, pour finalement se recombiner dans les EML, à l'interface de deux matériaux de nature HTL et ETL.

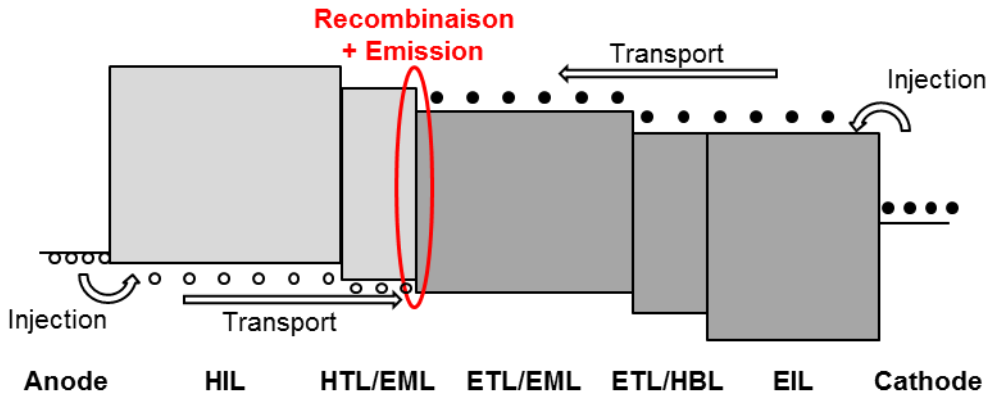


Figure 2. 12 Schéma de principe du transport des charges depuis les électrodes jusqu'à la zone de recombinaison dans un empilement OLED

2.2.1.5. Génération de lumière

2.2.1.5.1. Génération de lumière

La recombinaison des trous et des électrons transportés depuis les électrodes à travers l'OLED génère une population d'excitons. Ces excitons peuvent se désexciter de manière radiative ou non radiative. Le premier type de désexcitation est à l'origine de la génération de photons. Les

spectres d'émission des SCOs utilisés en émetteurs sont pour la plupart décalées spectralement vers de plus grandes longueurs d'ondes vis-à-vis des spectres d'absorption de ces mêmes matériaux [1]. La conséquence est donc une faible réabsorption de la lumière émise par les SCOs. Ceux-ci sont hautement transparents aux longueurs d'ondes de leur propre émission. Les matériaux utilisés pour l'injection ayant un large gap optique ou étant utilisés en couche ultra minces, ceux-ci aussi sont quasi-transparents aux spectres d'émission de l'empilement.

Des mécanismes de pertes via réabsorption de la lumière émise sont néanmoins possible via des couches non organiques souvent des oxydes ou des métaux. Enfin, cas de perte par recombinaison non radiative qui se doit d'être mentionné, l'extinction lumineuse (luminance quenching) survient lorsqu'un exciton se désexcite à proximité d'une électrode. Ce cas de figure est cependant quasi-inexistant dans les structures à l'état de l'art que nous étudierons ici.

2.2.1.5.2. Extraction de la lumière

Une fois la lumière générée, celle-ci doit encore être extraite du dispositif OLED. A cet effet, les photons doivent traverser l'électrode semi-réfléchissante. Cependant, les mécanismes de pertes sont nombreux et notamment causés par la forte différence d'indice optique entre les matériaux organiques (n_{orga}~1.7) et celui de l'air (n_{air}=1). Ce phénomène est illustré dans la Figure 2.13. Une partie des photons générés dans la zone de recombinaison sont envoyés vers la cathode métallique qui joue alors aussi le rôle du miroir. Ces derniers sont alors réfléchis (1). Toujours depuis la zone de recombinaison, des rayons envoyés vers le substrat sont soit totalement réfléchis (2) sur la première face du substrat en verre, soit réfractés dans le milieu substrat (3) et (4). Parmi ces rayons, un faible nombre sont collectés en sortie (4).

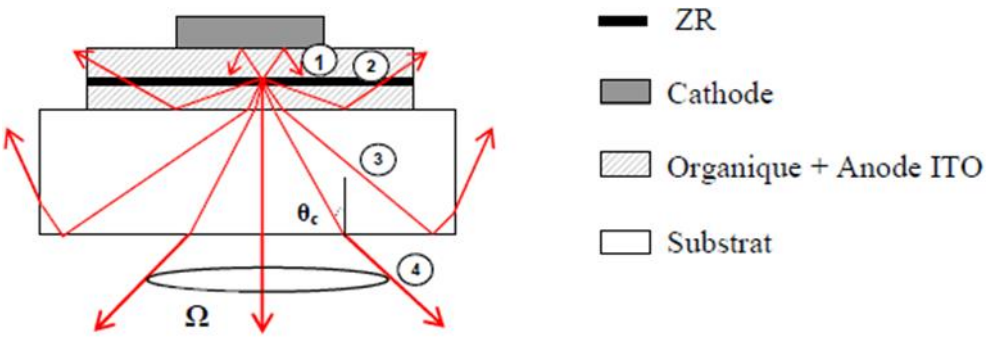


Figure 2. 13 Rayons lumineux dans une OLED

On recense pour les OLED top-emission quatre types de modes de propagation de la lumière : la lumière découplée, les pertes par modes guidés, les pertes par absorption et finalement les pertes par plasmons. La figure 2.20 illustre ces modes de propagation.

Il est globalement admis que la proportion de lumière extraite avoisine les 20% de la quantité totale de lumière générée dans une structure dite classique (i.e. sans moyen d'extraction lumineuse supplémentaire).

Différent moyens technologiques sont cependant disponibles pour augmenter le coefficient d'extraction lumineuse (outcoupling efficiency). On peut ainsi citer : l'ingénierie de l'effet de micro-cavité (développé dans une section suivante), l'insertion de couches optiques micro-structurées perturbant la propagation d'ondes optiques au niveau de l'électrode semi-transparente [39] et enfin l'implémentation d'électrodes multicouches permettant de travailler sur leur transmittance et de réduire les effets plasmoniques (couplage évanescent) [40–45]. Dans le cas d'OLED pour l'éclairage, des microlentilles peuvent être apposées sur l'OLED pour fournir un milieu d'indice optique intermédiaire entre l'OLED et l'air [46,47]. Certains moyens technologiques sont cependant difficiles à mettre en œuvre sur les OLED top-emission car ils nécessitent des étapes technologiques agressives pour l'OLED. Dans le cas des OLED bottom-emission, ces étapes sont réalisées avant le dépôt des couches organiques.

- *Définition des efficacités :*

A la vue des phénomènes régissant la génération et l'extraction de lumière, il convient de définir les trois efficacités qui décrivent au mieux les performances d'une OLED. Ainsi, on parlera d'efficacité quantique externe, d'efficacité en puissance et d'efficacité en courant.

L'efficacité quantique externe permet de mesurer les performances de l'OLED dans une unité radiométrique s'affranchissant de la sensibilité de l'œil humain. L'efficacité quantique externe se note η_{ext} (en %). Elle est définie par le rapport entre le nombre de photons émis (n_p) à l'extérieur de l'OLED et le nombre d'électrons injectés (n_e) (Equation 2.12).

$$\eta_{ext} = \frac{n_p}{n_e}.100\% = \frac{\iint \frac{2\pi E(\lambda,\theta)}{hc/\lambda} \sin\theta \, d\theta d\lambda}{I/e}.100\% \qquad (2.12)$$

Où :

- E(λ, θ) est l'éclairement énergétique (ou radiance) sous l'angle θ de vision à la longueur d'onde λ (exprimé en W.sr)
- h est la constante de Planck
- c est la vitesse de la lumière dans le vide
- I est le courant injecté
- e est la charge élémentaire de l'électron

L'efficacité en puissance et l'efficacité en courant mesurent les performances de l'OLED dans une unité photométrique et indiquent la consommation électrique à une certaine luminance perçue par l'œil humain.

L'efficacité en puissance se note η_p (en lm/W) et se définie comme la rapport entre l'ensemble de la lumière extraite de l'OLED (en lumen) et la puissance électrique fournie pour cette émission (en Watt) (Equation 2.13).

$$\eta_p = \frac{L_p}{IV} = \frac{\iint 2\pi E(\lambda,\theta) g(\lambda) \sin\theta \, d\theta d\lambda}{IV} \tag{2.13}$$

Où :

- g(λ) est la réponse photopique de l'œil.

L'efficacité en courant se note η_c (en cd/A). Elle est définie par le rapport entre l'intensité lumineuse émise à la normale de la surface émissive et le courant traversant l'OLED. Elle peut s'exprimer comme dans l'équation 2.14 dans le cas d'une émission Lambertienne. Il est donc possible via la mesure des caractéristiques JVL de remonter à ces différentes valeurs de η_p et η_c sans connaitre pour autant des paramètres quantiques difficiles à mesurer tels que n_p.

$$\eta_p = \frac{\pi}{V}\eta_c \tag{2.14}$$

- *Effet de microcavité :*

Les OLED top-emission sont caractérisées par un effet de microcavité. Celui-ci, déjà présent sur les OLED bottom-emission, est très amplifié sur les architectures top-emission. L'effet est dû à la présence d'une électrode réfléchissante localisée sur le substrat et d'une électrode semi-réfléchissante sur le dessus de l'OLED. Il est quasiment impossible de déposer des couches de TCO (Transparent Conductive Oxide en anglais) sur l'empilement OLED très fragile. Celui-ci est notamment

sensible aux espèces énergétiques présentes dans les réacteurs de PVD (Phase Vapor Deposition) et rend la mise en place de telles électrodes difficiles. Ces réflexions internes générant des interférences optiques, les OLED top-emission peuvent être considérée comme des microcavités planaires.

En tant que résonateur optique, la transmission d'une certaine bande de longueurs d'ondes continue est caractéristique des dimensions géométriques du dispositif ainsi que de l'indice de son milieu interne. Le facteur de qualité Q est généralement utilisé pour qualifier le résonateur et s'exprime selon l'équation 2.14.

$$Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{2\pi L}{\lambda}\left[-ln\sqrt{R_T R_B}\right]^{-1} \quad (2.15)$$

Où :

- λ est la longueur d'onde de résonnance de la cavité
- L est la longueur optique du résonateur
- R_T et R_B sont respectivement les réflectivités des miroirs haut et bas.

En considérant une microcavité constitué d'un empilement de i SCOs entre deux miroirs métalliques m, la longueur optique s'exprime par l'équation 2.15 [48].

$$L = \sum_i n_i L_i + L_{m,cathode} + L_{m,anode} \quad (2.16)$$

Où :

- n_i sont les indices optiques de réfraction des i SCOs constituants l'empilement OLED.
- L_i sont les épaisseurs respectives de couche des i SCOs de l'empilement.
- $L_{m,anode/cathode}$ sont les profondeurs de pénétration effective dans chaque miroir métallique et sont fonctions des changements de phase de l'onde lumineuse lors de ses réflexions aux interfaces métalliques (voir équation 2.16) [49].

$$L_m = \frac{\lambda}{4\pi}\varphi_m = \frac{\lambda}{4\pi}\tan^{-1}\left(\frac{2n_{org}k_m}{n_{org}^2 - n_m^2 - k_m^2}\right) \quad (2.17)$$

Où :

- n_{org} est l'indice de réfraction du matériau organique directement en contact avec le miroir métallique.
- n_m et k_m sont respectivement les parties réelles et imaginaires des indices de réfraction des métaux.

Les longueurs d'onde de résonnance (positions des modes de cavité) sont données par l'équation 2.17.

$$m.\lambda_{res.} = 2L \tag{2.18}$$

Où :

- m est l'indice du mode de cavité considéré.

Les équations 2.15 et 2.17 mises en parallèle montrent qu'une modification de la longueur d'onde de résonnance de la cavité peut être opérée par l'ajustement des épaisseurs de couches organiques la constituant. En conséquence, dans le cadre d'une OLED top-emission, le spectre externe émis par l'OLED est le spectre interne de l'OLED pondéré par la fonction de transmission de la microcavité dans une direction donnée. En général, cela correspond à un rétrécissement du spectre émis ainsi qu'à une distribution en angle de l'émission. La largeur à mi-hauteur (FWHM, Full Width at Half Maximum) de la réponse spectrale de la cavité est donnée par l'équation 2.18 [50].

$$FWHM = \frac{\lambda^2}{2L}.\frac{1-\sqrt{R_T R_B}}{\pi(R_T R_B)^{1/4}} \tag{2.19}$$

2.2.2. Architectures bottom- et top- émission

Les dispositifs OLEDs peuvent être classés en deux grandes catégories : les OLEDs dites à émission vers le bas (bottom-emission) et les OLEDs dites à émission vers le haut (top-emission). Les OLEDs bottom-emission ont la particularité d'émettre la lumière à travers leur substrat transparent (verre/ITO ou PET ou PEN) alors que les OLEDs dites top-emission émettent à travers une électrode semi-transparente dans la direction opposée au substrat. La combinaison des deux architectures est envisageable pour la création d'OLEDs transparentes. Les trois architectures sont illustrées par la Figure 2.14.

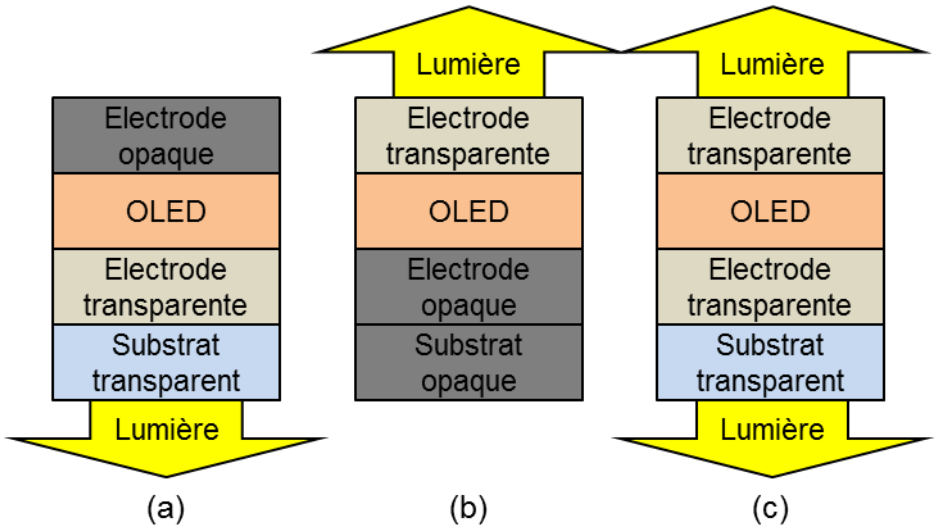


Figure 2. 14 Schéma de principe des architectures pour bottom-emission (a), top-emission (b) et OLED transparente (c)

La conséquence majeure du choix entre OLED bottom ou top-emission est la présence d'un effet prononcé de micro-cavité dans le cas de la top-emission [51]. En effet, une OLED top-emission a une électrode réfléchissante et une semi-réfléchissante, ce qui engendre une pseudo-cavité de Fabry-Perrot. Cette cavité altère le spectre d'émission intrinsèque du dispositif en le convoluant avec son spectre de transmission. La Figure 2.15 illustre un spectre de réflectométrie d'une OLED blanche bi-émetteurs réalisée au CEA. La cavité est soigneusement conçue pour être spectralement positionnée à 530nm. Dû aux faibles valeurs du facteur de qualité des cavités des OLEDs top-emission, ce positionnement du pic de transmission de la cavité permet un compromis de transmission à la fois des spectres bleue et jaune (ou rouge). En conséquence la réalisation d'OLEDs blanche top-emission multi émetteurs est rendue possible par ce procédé. Les OLEDs bottom-emission n'ayant qu'un effet de micro-cavité négligeable, il n'est généralement pas nécessaire de trouver un compromis tel que précédemment décrit. Dans le cas de l'émission d'un spectre blanc, le spectre d'émission des dispositifs bottom-emission étant ainsi très proche du spectre d'émission intrinsèque de l'empilement OLED, une plus forte luminance et efficacité des structures bottom emission vis-à-vis des structures top emission est observée à empilement organique équivalent. Dans le cas de dispositifs monochromes, Lu et al [52] ont prouvé que les OLED top-emission pouvaient générer une plus forte luminance et efficacité que leur contrepartie bottom-emission. Une plus large liberté de conception au niveau du choix des épaisseurs de couches est aussi autorisée dans le cas des OLEDs bottom-emission.

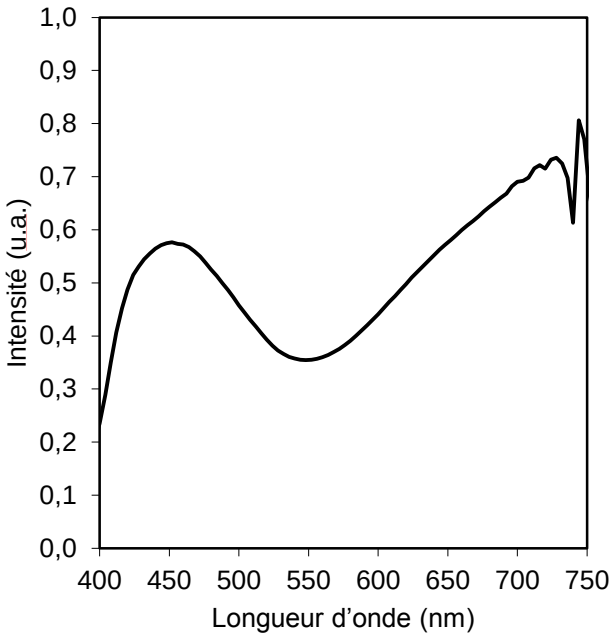


Figure 2. 15 Spectre de réflectométrie d'une OLED blanche réalisée au CEA. L'OLED a été conçue de façon à obtenir une micro-cavité centrée sur 550nm.

Cependant, dans le cadre de cette thèse, les architectures OLEDs étudiées seront des architectures top-emission développées dans le cadre des technologies d'afficheurs à résolution très fine (micro-displays). Il convient en effet de préciser que seule l'architecture top-emission permet la définition de pixels dont le pas avoisine le micron. Les pixels sont définis via photolithographie de l'électrode localisée sur le substrat. L'apposition de filtre de couleur au-dessus d'un empilement OLED blanc permettra de réaliser un écran (voir Figure 2.16).

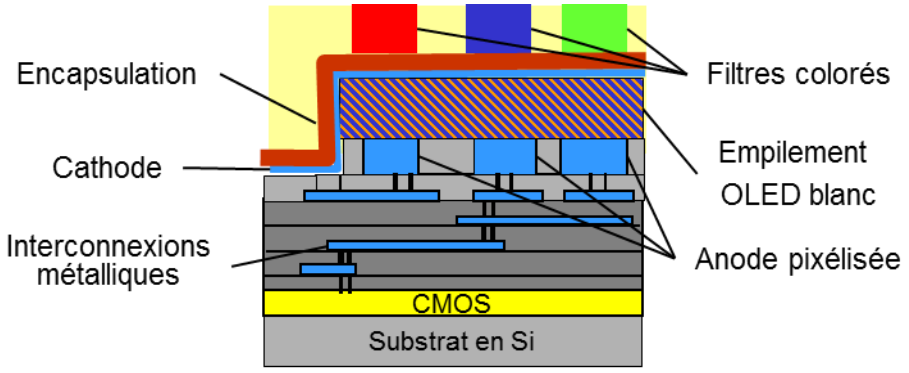


Figure 2. 16 Schéma en coupe d'un micro-écran OLED réalisé au CEA. On notera l'anode pixélisée, l'empilement OLED blanc et l'apposition de filtres colorés par dessus.

2.2.3. Structure des dispositifs

Plusieurs types de structures de dispositifs top-emission existent et sont listés ci-dessous. Les structures d'OLEDs, telles que présentées dans les travaux de Tang et van Slyke [53], sont constituées d'un bicouche de matériaux HTL et ETL. De tels structures sont peu efficaces dû à la perte des excitons par quenching sur les électrodes, au faible confinement des charges et à la non présence de dopants d'émission.

L'évolution de ce système fût la conception d'un couple matrice-dopant à la place d'un émetteur non dopé qui a permis l'amélioration des performances électro-optiques. De tels systèmes sont décrits par Shoustikov et al [54].

L'ingénierie des électrodes a ensuite permis d'optimiser les travaux de sortie avec l'implémentation d'oxydes métalliques pour l'injection des trous par exemple ou encore avec l'utilisation en couche ultra-mince du composé LiF sur la cathode pour l'injection des électrodes [55]. Ces modifications ont notamment permis la diminution des tensions d'adressages des dispositifs.

Ces dispositifs bicouches furent supplantés dans les années 2000 par les structures multicouches. La première déclinaison de structures multicouches fit apparaitre une couche dite de blocage de trou (Hole Blocking Layer, i.e. HBL) avec laquelle un meilleur confinement des porteurs de charge est réalisé [56–58].

La seconde génération de structures multicouches fut les empilements de type p-i-n [27,59,60]. Des couches de semi-conducteurs organiques mélangés à certaines espèces (in)organiques particulières ont permis l'introduction du dopage électrique au sein des OLEDs. Le dopage électrique des couches dites d'injection autorise notamment l'indépendance des mécanismes d'injection de porteur de charge depuis les électrodes vis-à-vis des travaux de sortie des dites électrodes. Les couches dopées électriquement étant également très conductrice, l'ensemble du champ électrique est distribué au sein des couches nécessaires à l'émission. Une hausse globale des performances électro-optiques des dispositifs et une diminution importante des tensions de seuils furent alors observées. Ces dernières structures peuvent être déclinées en deux familles : les structures p-i-n et leur inverse, les structures n-i-p.

La troisième génération d'empilements multicouches vit l'apparition des premières OLEDs tandems [61]. Les OLEDs tandems ayant leurs deux ou trois unités connectées électriquement en série, un même courant les

traverse. Avec plusieurs zones émettrices, ces OLEDs tandem ont atteints des efficacités en courant supérieures aux OLED à une unité. Pour une cible de luminance donnée, ces architectures permettent également de moins stresser les empilements et ainsi de prolonger la durée de vie du dispositif. Concernant les OLEDs blanches, deux sous catégories d'OLEDs tandems peuvent être décrites : la première est un empilement d'unités blanches, la deuxième est un empilement d'une unité bleu et d'une unité comportant une combinaison d'émetteurs vert et rouge, par exemple. Cette dernière famille d'OLEDs est celle à l'état de l'art du domaine à l'heure actuelle.

A partir d'ici, les couches seront nommées par l'acronyme anglais correspondant à leur fonction, comme listé ci-dessous :

- Couche d'injection de trou : HIL (Hole Injection Layer)
- Couche de transport de trou : HTL (Hole Transport Layer)
- Couche émettrice : EML (Emissive Layer)
- Couche de blocage de trou : HBL (Hole Blocking Layer)
- Couche de transport d'électrons : ETL (Electron Transport Layer)
- Couche d'injection d'électrons : EIL (Electron Injection Layer)
- Couches de génération de charge : CGL (Charge Generation Layers)

Un historique de ces structures est présenté sous la forme d'un graphique en Figure 2.17.

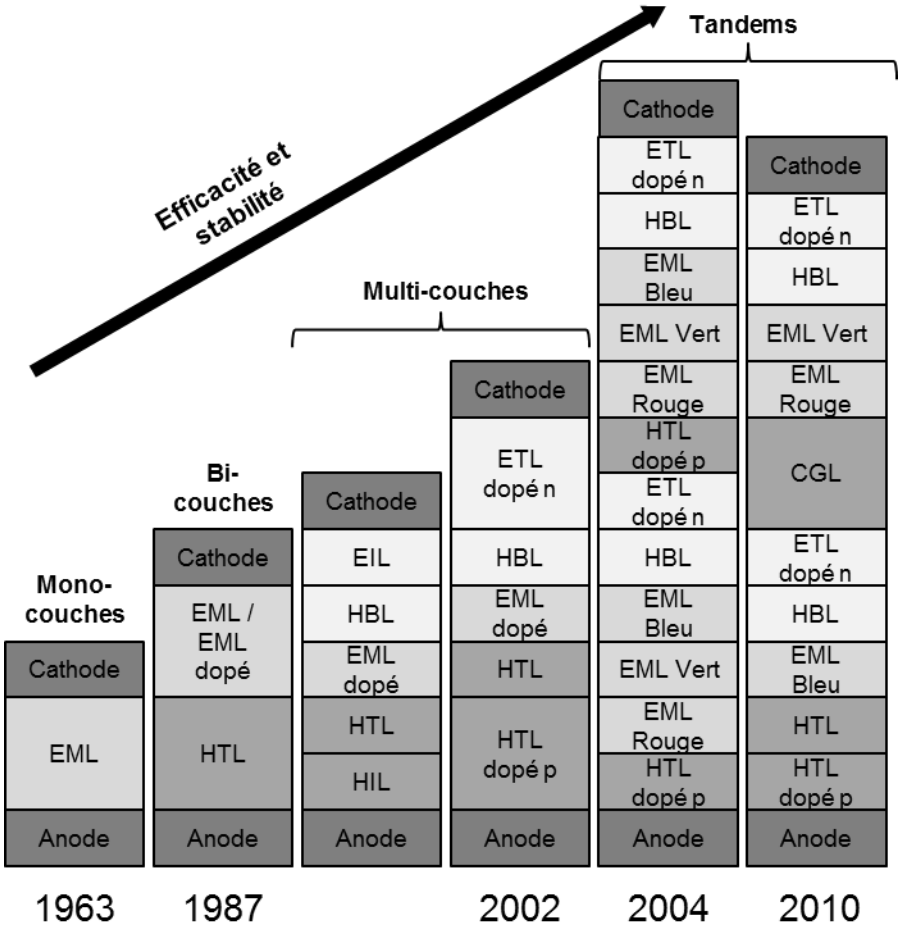


Figure 2. 17 Evolution des structures OLED, adaptée de la référence [62]

2.3. Modélisation et simulation des matériaux organiques et des dispositifs OLEDs

Dans cette section, une présentation des outils employés pour la simulation des SCOs et de leurs modes de fonctionnement sera donnée. Leurs fonctionnalités et les données d'entrées seront listées pour une meilleure appréhension des grandeurs physiques à prendre en compte. Les études de simulation faites dans le cadre de cette thèse feront un lien étroit entre résultats de simulation et résultats expérimentaux ; que ce soit en injectant des valeurs extraites expérimentalement dans les modèles ou en s'assurant de la concordance des résultats de calculs et expérimentaux.

2.3.1. Simulations optiques

2.3.1.1. Présentation du logiciel de simulation optique

Le logiciel commercial SETFOS (Fluxim AG) a été utilisé pour les calculs de simulation optique unidimensionnels. Ce solveur à interface graphique permet de simuler un empilement de couches minces de semi-conducteurs organiques et de matériaux inorganiques (ex : métaux), incluant donc entre autres des empilements OLED top-emission. Un aperçu de l'interface du logiciel est donné dans la Figure 2.18.

La méthode de résolution de SETFOS en optique passive est fondée sur le formalisme de transfert matriciel (Transfer Matrix Formalism). Cette approche s'avère efficace pour déterminer la réflectance R(λ) et la transmittance T(λ) d'une structure multicouches où λ est la longueur d'onde. L'absorbance A(λ) en est déduite selon l'équation 2.19. De plus, l'approche implémentée dans le logiciel SETFOS permet la détermination de la densité du flux de photons dans une structure multicouches. Une description du formalisme de transfert matriciel peut être trouvé en [63].

$$R(\lambda) + T(\lambda) + A(\lambda) = 1 \qquad (2.20)$$

Pour les structures émissives, la présence de dipôles hertziens est considérée au sein de couches minces. Les effets d'interférence des ondes électromagnétiques réfléchies aux interfaces de couches dominent les propriétés d'émission. En ayant calculé l'émission d'une antenne faite d'un dipôle hertzien, SETFOS décrit l'influence des interfaces optiques sur l'émission des molécules. Les contributions des différents modes d'émission sont déduites de calculs impliquant les indices de réfraction permettant une réflexion interne totale. Cette approche fut écrite par

Sommerfeld et étendue à la fluorescence dans des cavités optiques par Chance et al [64].

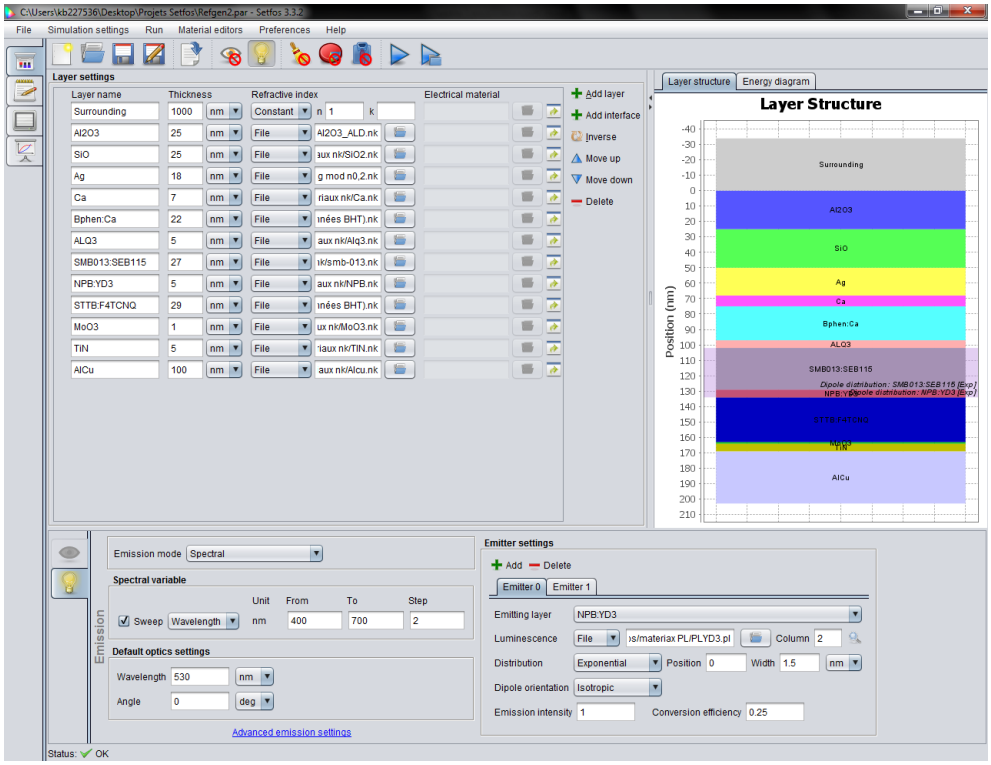


Figure 2. 18 Aperçu de l'interface graphique du logiciel SETFOS

2.3.1.2. Données d'entrée

Afin de nourrir le modèle, un certain nombre de valeurs de paramètres physiques doivent être insérées. Les points suivants donnent la liste exhaustive des paramètres à implémenter par l'utilisateur pour réaliser un calcul de simulation optique pour un empilement OLED. Les données d'entrée sont :

- La déclaration de l'ordre des couches dans l'empilement.
- L'épaisseur de chaque couche de l'empilement.
- La description spectrale des indices optiques réels et imaginaires de chaque couche dans le domaine du visible.
- La position ainsi que la distribution spatiale des dipôles.
- L'orientation des dipôles.
- Les spectres de photoluminescence de chaque émetteur.
- L'intensité relative des spectres d'émission.

Une attention particulière sera ici faite sur l'obtention de ces paramètres. Autant certains sont tout simplement connu par contrôle de point de procédé (épaisseurs des couches évaporées), autant d'autres nécessitent des caractérisations spécifiques (indices optiques réels et imaginaires des matériaux). Les indices optiques des matériaux organiques ont été obtenus par ellipsométrie, au CEA, sur un équipement de type Nanometrix. Les spectres de photoluminescence ont été mesurés sur des échantillons d'émetteurs en solution via spectrophotométrie. La position et distribution des dipôles est considérée comme une loi exponentielle décroissante partant de l'interface de SCOs où se déroule la rencontre des porteurs de charges. L'orientation des dipôles pour les émetteurs employés dans les études présentées ici est isotrope. La répartition d'orientation des dipôles est donc 2/3 de la population parallèle au substrat pour 1/3 de la population perpendiculaire au substrat. L'intensité relative des spectres d'émission est calibrée pour que les calculs de simulation fournissent un spectre émis total concordant avec celui obtenu expérimentalement à 5V (point de fonctionnement type des OLEDs).

2.3.1.3. Type de simulation

Deux types de simulations optiques seront réalisés lors des études présentées dans le cadre de cette thèse : les simulations dites spectrales et les analyses de mode.

2.3.1.3.1. Simulation spectrale

Le premier type de simulation permet de calculer des informations spectrales relatives à l'empilement OLED émissif telles que : les spectres d'émission, de réflectance, de transmittance et d'absorbance. Ainsi peuvent être déterminés la luminance (en unité arbitraire) et le point de couleur (Coordonnées de la Commission Internationale de l'Eclairage 1931) de l'empilement. La dépendance en angle de ces grandeurs peut aussi être calculée. Un exemple de spectre d'émission normalisé tel que présenté par SETFOS d'une structure OLED blanche de référence du CEA est illustré dans la Figure 2.19. Dans ce cas précis, le spectre simulé correspond au spectre d'électroluminescence expérimental à 5V.

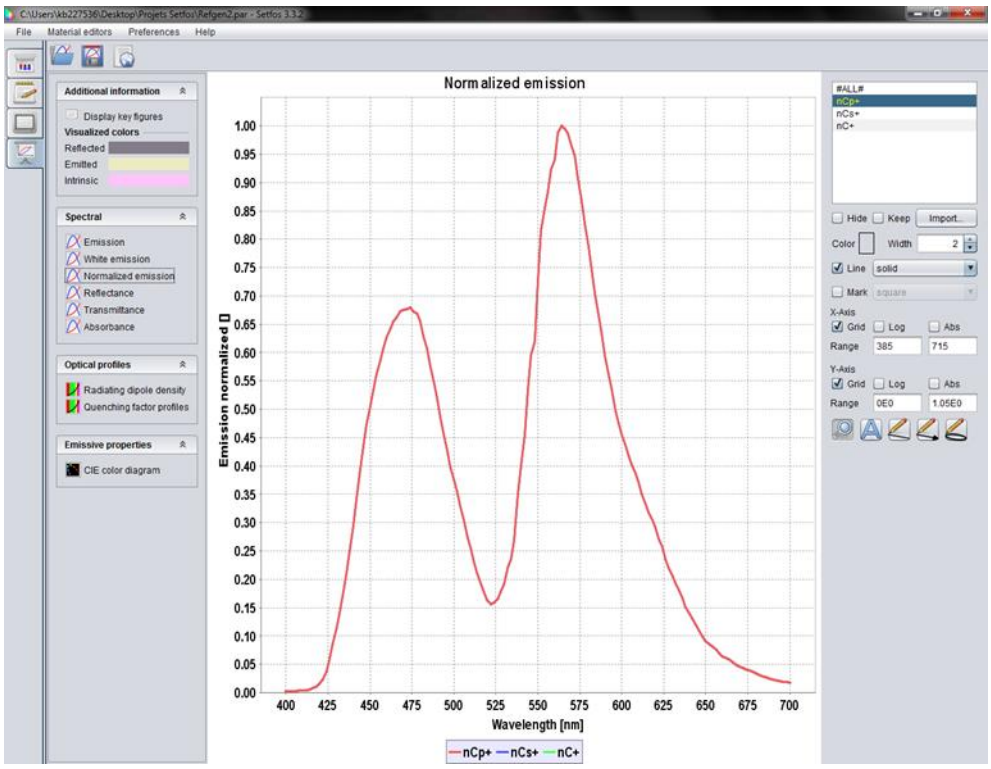


Figure 2. 19 Spectre d'émission normalisé tel que présenté par SETFOS pour un empilement OLED blanc bi-émetteurs fluorescent de référence

2.3.1.3.2. Analyse de mode

Le second type de simulation consiste en une analyse des modes de propagation au sein de la cavité. Avec l'outil SETFOS, les calculs se font un émetteur à la fois et permettent de visualiser les contributions de chaque mode de propagation. Par exemple, les modes de pertes impactant le plus les performances du dispositif peuvent ainsi être révélés. Dans le cadre des OLED top-emission qui nous concernent, les modes qui nous intéresserons sont les suivants :

- Mode découplé (lumière extraite du dispositif)
- Pertes par absorption
- Pertes par modes guidés
- Pertes par couplage évanescent (Effets de plasmons)

Un exemple de représentation des contributions des différents modes optiques pour une structure OLED blanche de référence est illustré en Figure 2.20, tel que présenté par le logiciel. La structure simulée étant une OLED top-emission, on retrouve les contributions des quatre modes cités ci-dessus. Dans le cadre d'étude de dispositifs OLED dits bottom-emission,

il convient de prendre également en compte les modes guidés dans le substrat (par exemple dans le substrat de verre).

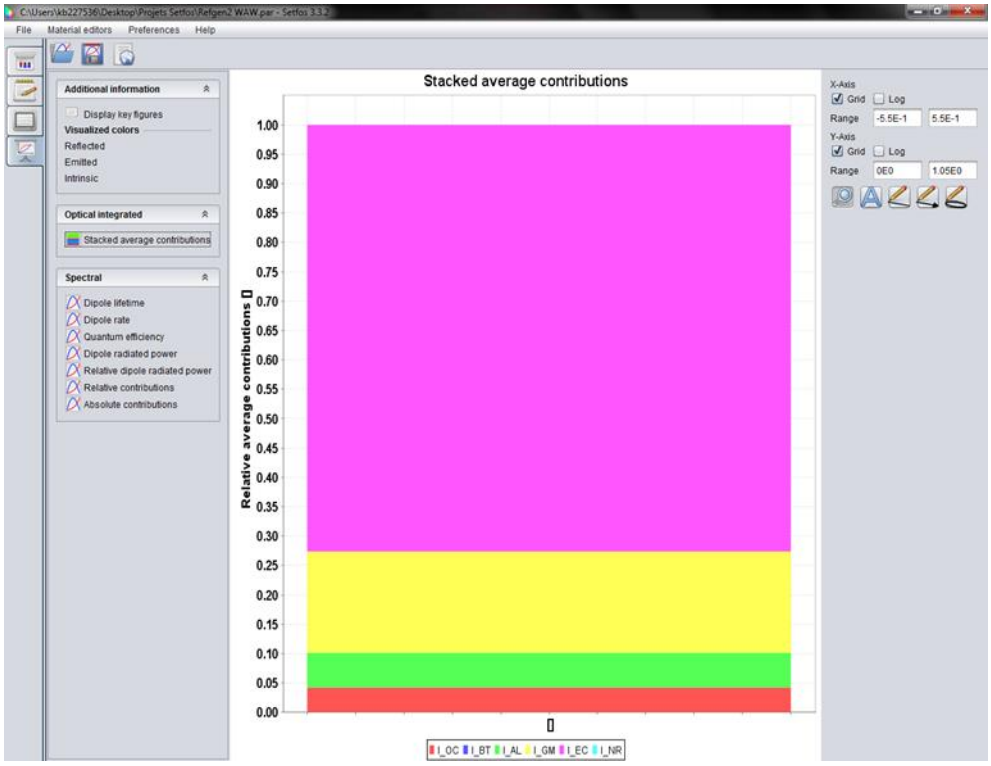


Figure 2. 20 Contribution des modes optiques d'un empilement OLED blanc de référence tel que présenté par SETFOS. Le résultat est calculé pour l'émetteur jaune. La zone rouge correspond à la lumière extraite, la verte à celle absorbée, la jaune aux modes guidés et la mauve au couplage évanescent.

2.3.2. Simulations électriques

2.3.2.1. Type de simulation et présentation de SimOLED

- *Simulation Monte Carlo :*

Dans le domaine de la modélisation/simulation de SCOs, deux approches coexistent : les simulations type Monte Carlo et continuum. Le premier type de simulation est une approche probabiliste de la situation. Dans le cas de la simulation de SCO, on retrouvera, de manière non exhaustive, l'implémentation des modèles de transport par hopping et la considération d'interactions intermoléculaires complexes. La simulation Monte Carlo permet ainsi de descendre à l'échelle moléculaire pour la description tridimensionnelle du transport des charges. Malgré sa puissance de résolution, la complexité de mise en place de l'outil, les

temps de calcul et les prérequis en données d'entrée en font une méthode plus adaptée à une étude compréhensive et localisée des SCOs plutôt qu'une approche pour dispositifs entiers. De ce fait, le développement des outils et méthodes de simulation prédictive d'OLED se fera préférentiellement via les simulations type continuum.

- *Simulation continuum, dérive-diffusion 1D :*

Les simulations considérant des continuums en lieu et place de molécules discrètes vont de pair avec l'approche monodimensionnelle de la description du transport des charges par dérive-diffusion. Les équations et mécanismes décrivant cette approche sont celles et ceux décrits dans les sections précédentes de ce chapitre. Les valeurs physiques implémentées dans de tels types de simulations représentent une valeur approximée sur l'ensemble de l'épaisseur de couche. D'aucune manière ces valeurs ne peuvent représenter spécifiquement des propriétés localisées (par exemple aux interfaces).

L'outil de simulation électrique sélectionné pour les études présentées ici est SimOLED (Sim4tec). Le comportement électrique est déterminé par la résolution du trio d'équations explicitées dans les sections précédentes : l'équation de Poisson, équations de continuités, équations de dérive-diffusion. Les équations différentielles sont résolues en discrétisant l'espace et l'échelle de temps ainsi qu'en les intégrant avec les conditions aux limites appropriées. La solution est déterminée quand une solution correspondant à un régime stationnaire est trouvée.

Les données d'entrée à saisir par l'utilisateur figurent dans la liste exhaustive qui suit :

- Paramètres d'empilement :
  - La déclaration de l'ordre des couches dans l'empilement.
  - L'épaisseur de chaque couche de l'empilement (en nm)
  - La tension V_{BI} (built-in voltage) de l'empilement (en V)
- Paramètres matériaux :
  - Les travaux de sortie des électrodes (en eV)
  - Les niveaux HOMO et LUMO de chaque couche (en eV)
  - Les permittivités de chaque couche
  - Le choix du modèle de mobilité et ses paramètres (détaillé dans la section suivante)
  - La densité de donneurs et d'accepteurs dans le cas de dopage respectivement n et p (en cm^{-3})

- La profondeur moyenne et la densité des pièges pour trous et électrons (en eV et cm^{-3})
- Les niveaux et densités de pièges impliqués dans l'émission pour les trous et électrons (représentant les niveaux des molécules émettrices dopant les matrices)
- Les paramètres relatifs aux excitons (singulets et triplets):
  - Durée de vie (en s)
  - Distance de hopping (en nm)
  - Energie du photon/exciton (en eV)
  - Distance matrice-dopant (en nm)
  - Rayon de Förster (en nm) (rayon dans lequel le phénomène de FRET (Fluorescence Resonance Energy Transfer) peut avoir lieu)

- Paramètres de calcul :
  - La température
  - Les valeurs de tensions à calculer
  - Le type d'injection aux électrodes (injection thermoïonique, ohmique et par contact dopé)

2.3.2.2. Modèles de mobilité et données d'entrée

Un rapide récapitulatif des différents modèles de mobilité de SCO disponibles et des spécificités de chacun sera fait ici. Il sera aussi fait mention des données d'entrée à saisir dans l'outil de simulation, spécifiques à chaque approche.

2.3.2.2.1. Modèle Poole-Frenkel

Faisant parti des modèles de 1ère génération, le modèle Poole-Frenkel est le modèle de mobilité le plus simple, décrivant la dépendance de la valeur de la mobilité en fonction du champ électrique.

Les données d'entrée du modèle Poole-Frenkel sont :

- μ_0, la mobilité à champ nul (en cm^2/Vs)
- C, le coefficient de dépendance en champ électrique (en $(cm/V)^{1/2}$)

2.3.2.2.2. Modèle Poole-Frenkel-Température

Evolution du modèle classique Poole-Frenkel, le modèle Poole-Frenkel-Température inclut comme son nom l'indique la dépendance en

température de la mobilité au modèle historique. La mobilité s'exprime selon l'équation 2.20.

$$\mu = \mu_0 \exp(-\frac{E_a}{kT} + C(\frac{1}{kT} + \frac{1}{kT_0})\sqrt{F}) \quad (2.21)$$

Où les données d'entrée sont:

- μ_0, la mobilité à champ nul
- C, le coefficient de dépendance en champ électrique
- E_a, l'énergie d'activation (en eV)
- T_0, la température caractéristique (en K)

2.3.2.2.3. Extended Gaussian Disordered Model

Le modèle EGDM est un modèle de 2nd génération et représente un condensat des connaissances obtenues sur le mécanisme de hopping par simulation Monte Carlo. La différence principale avec les modèles de première génération est la considération de la nature désordonnée des SCOs, implémentant des états de transports distribués en énergie. En plus des dépendances en champ électrique et en température, ce modèle tient compte de la dépendance de la mobilité en fonction de la concentration des porteurs de charge. Les équations complètes peuvent être retrouvées dans les travaux de Pasveer et al [37]. Les données d'entrée sont :

- μ_0, la mobilité à champ nul
- N, la densité moléculaire (en cm^{-3})
- σ, La largeur de la densité d'états (en eV)
- T, le coefficient de dépendance en température (sans unité)

2.3.2.2.4. Extended Correlated Disordered Model

Le modèle ECDM est essentiellement constitué des mêmes éléments que l'EGDM à la différence que les états d'énergies sont considérés spatialement corrélés (comme illustré en Figure 2.4). La conséquence est une plus grande dépendance en champ électrique de la mobilité qu'avec l'EGDM. Ce modèle est plus adapté à la description des petites molécules, tandis que l'EGDM est plus adapté pour les polymères. Les données d'entrée sont identiques à celles du modèle EGDM. L'expression mathématique peut être retrouvée dans les travaux de van Mensfoort et al [65].

2.3.2.3. Simulation d'empilements OLED complets

L'objectif de cette thèse est de développer les outils et méthodes nécessaire à la description électrique d'un empilement OLED complet ; ceci dans le but d'accéder à une modélisation prédictive des empilements étudiés. Générer un tel environnement pourrait rendre systématique l'étude des OLED par simulation, permettant à la fois un gain de temps évident lors des cycles de R&D mais aussi l'accès à une compréhension sur mesure d'empilements de plus en plus complexes.

Pour faire l'état de l'art complet de la simulation d'empilements OLED entiers, il convient de considérer les simulations correspondant à une description électrique mais aussi d'inclure celles ayant une approche électro-optique couplée.

Principalement quatre groupes sont présents dans la simulation d'empilements OLED complets (considérés donc comme fonctionnels). Nous allons tout d'abord lister les caractéristiques de leurs travaux de simulation afin de pouvoir déterminer quels sont les points forts et quelles sont les lacunes de chacun. Nous positionnerons finalement l'approche présentée dans cette thèse par rapport au constat fait.

Lee et al furent les premiers à proposer une simulation électro-optique couplée [66–68]. Les fits (superposition des courbes caractéristiques des performances électro-optiques (JVL) expérimentales et simulées) obtenus d'un empilement tri-couche simple sont présentés dans la Figure 2.21. L'empilement simulé est : ITO/NPB/Alq3 :C545T/Alq3/LiF/Al et les résultats sont présentés pour différentes concentration du dopant couleur C545T dans l'Alq3. Les résultats de simulation convergent bien avec les résultats expérimentaux. Cependant, l'empilement comporte un nombre de couche peu élevé, ce qui a tendance à rendre le problème plus accessible. Le modèle de mobilité implémenté est le modèle historique Poole-Frenkel. Les valeurs de mobilité utilisées ont été extraites par mesure TOF (Time Of Flight ou Mesure de temps de vol). Les valeurs de mobilité obtenues de la sorte ne sont pas aberrantes en soit, cependant elles sont obtenues pour des épaisseurs de matériaux micrométriques, loin des épaisseurs de couches ultra-minces utilisées dans les OLEDs. Ainsi, elles peuvent être considérées comme hors de leur domaine de validité [69–71]. De plus, un banc de mesure TOF est coûteux à mettre en place et les expérimentations nécessitent des dispositifs avec des couches organiques de forte épaisseur. D'autres méthodes d'extraction de valeurs de mobilité lui seront à priori préférées. Une de ces méthodes fera l'objet d'une section à venir dans le manuscrit. A la lecture de leurs articles, il apparait également qu'aucune

considération des pièges n'est faite et que leurs simulations ne comportent pas non plus de couches d'injection dopées électriquement. Réussir à simuler le comportement de couches dopées électriquement est critique pour le développement d'un outil prédictif. Comme cela a été présenté dans les sections précédentes, les structures modernes d'OLEDs suivent une architecture de type p-i-n.

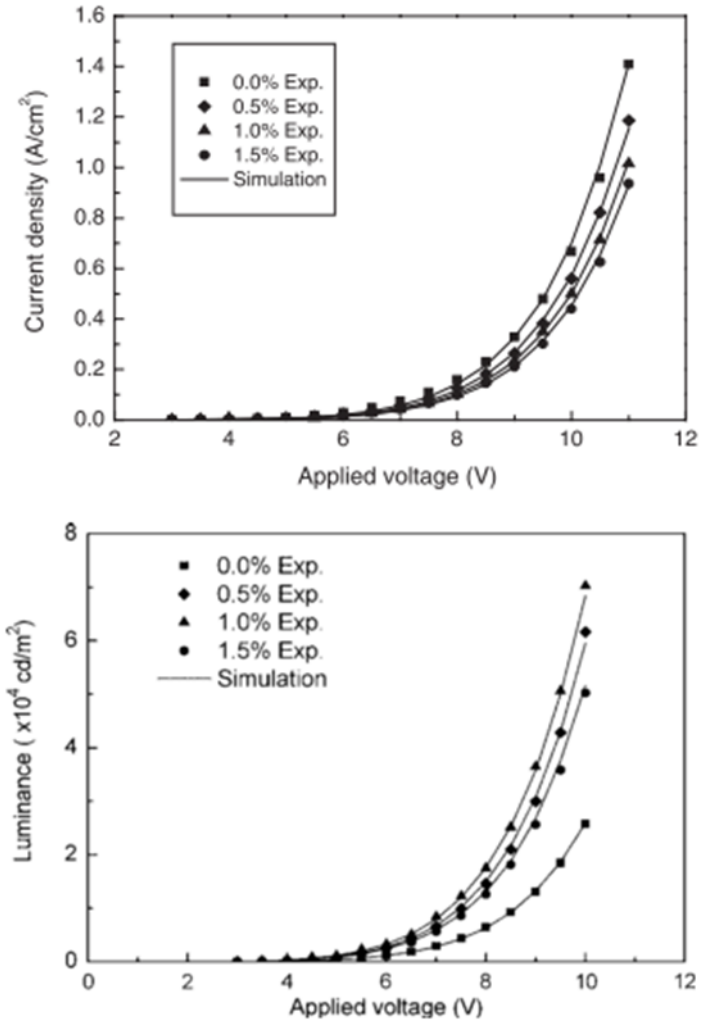


Figure 2. 21 Fit des caractéristiques J-V (haut) et L-V (bas) d'un empilement OLED tel que présenté par Lee et al [66–68]

Park et al [72,73] ont présenté en 2006/2007 leur propre outil de simulation électro-optique d'empilement OLED. Un fit relativement correct fût obtenu (voir Figure 2.22) pour un empilement tri-couche HTL/EML/ETL ou quadri-couche HIL/HTL/EML/ETL avec du CuPc en tant que HIL. Cette HIL est une couche d'injection non dopée. Ce travail s'inscrit comme une extension des travaux de Lee et al en apportant la dépendance en température des performances électro-optiques. A l'instar de Lee et al, aucune implémentation de niveaux de pièges ne semble avoir été réalisée. L'origine des valeurs de paramètres de mobilité n'est pas indiquée, cependant il parait plausible que les valeurs furent extraites par mesure TOF.

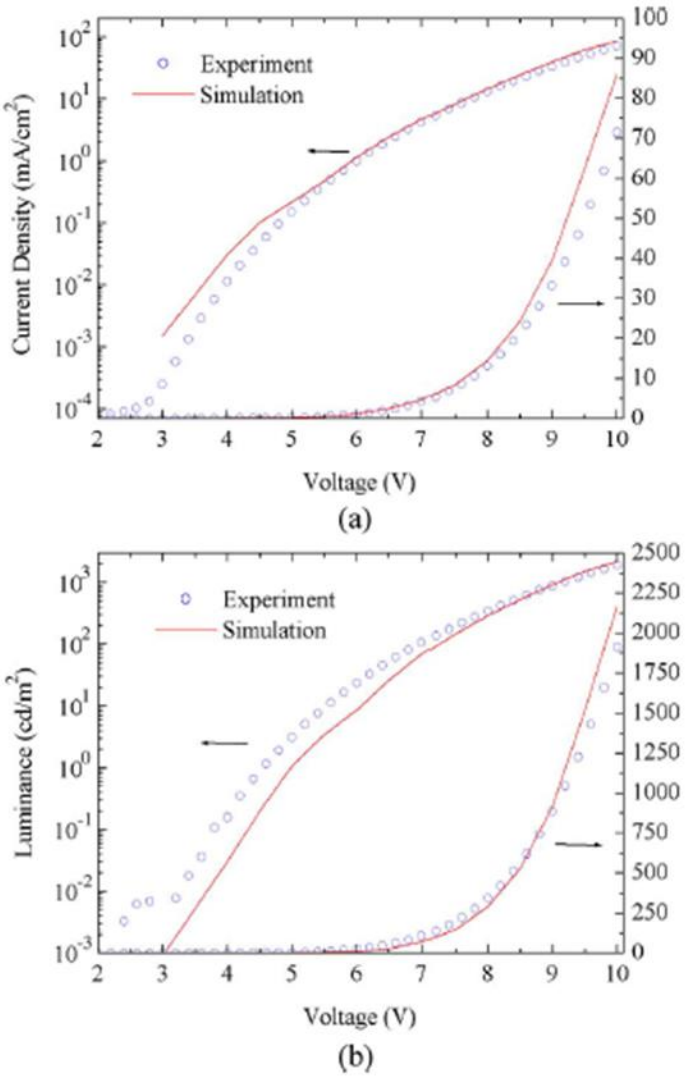


Figure 2. 22 Fit des caractéristiques JV (haut) et LV (bas) d'un empilement OLED tel que rapporté par Park et al [72,73]

Ruhstaller et al [74–79] ont fourni des travaux importants et complémentaires à la simulation descriptive et prédictive des empilements OLEDs. Le groupe a travaillé avec une focalisation particulière sur l'étude des régimes transitoires (Transient en anglais) et sur les méthodes de calcul numérique. Le modèle de mobilité implémenté dans les calculs a tout d'abord été le modèle Poole-Frenkel au début des années 2000, puis un basculement vers les modèles de 2ème génération s'est fait par la suite. Suivant les études, l'incorporation de pièges a été ou non réalisée. Les paramètres de mobilité ont été sélectionnés dans la littérature dans les articles faisant foi. Les fits concernent des caractéristiques électriques expérimentales d'empilements à porteur de charge unique sans couches dopées (Single Carrier Device en anglais). Ces dispositifs seront présentés en détails au début du chapitre 4. La Figure 2.23 illustre le fit réalisé en 2010 par le groupe sur la caractéristique J-V d'une monocouche d'un matériau transporteur de trous. Ceci serait, sauf contre-indication, la première extraction de paramètre de mobilité par fit, avec considération des pièges, une mobilité suivant l'EGDM et une très faible erreur entre les courbes simulées et expérimentales.

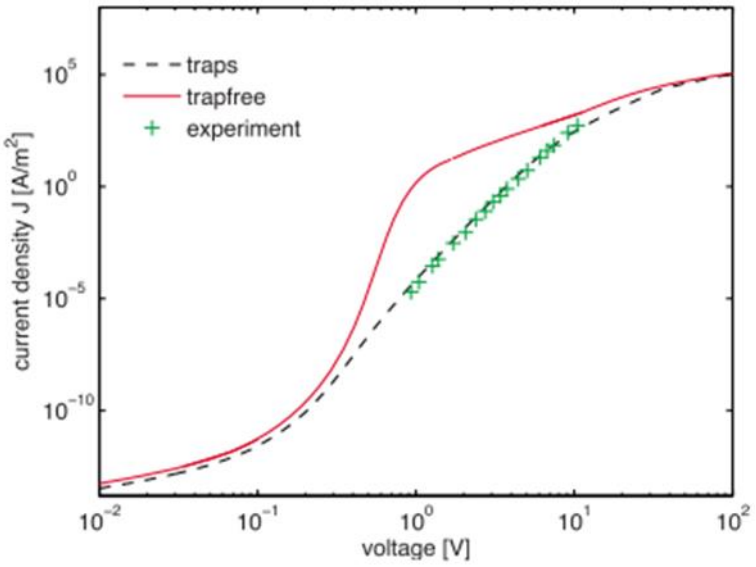


FIG. 6. (Color online) Illustration of trapping effects on a current-voltage curve. The trap-limited current-voltage curve is superposed with a trap-free simulation and experimental data points from Ref. 30. Parameters used are: l=129 nm, T=293 K, injection barrier Δ=0.3 eV, $N_{Trap}=10^{24}$ m^{-3}, T_0 =2100 K, $N_0=10^{27}$ m^{-3}, σ=0.07 eV, $\mu_0=10^{-9}$ m^2/(V s), and V_{bi} =0.9 V.

Figure 2. 23 Fit d'une monocouche d'un matériau transporteur de trous et extraction des paramètres de mobilité, tel que présenté par Ruhstaller et al [76]

Schober et al [80–82] (Groupe de Coehoorn) furent les premiers à introduire en 2010 les empilements organiques avec couches dopées à porteur de charge unique pour la caractérisation des propriétés de transport des SCOs. Un tel dispositif a une architecture p-i-p ou n-i-n selon le porteur de charge souhaité, trous et électrons respectivement. L'incorporation de couches dopées dans de tels dispositifs permet de s'affranchir des doutes d'interprétation causés par l'incertitude sur la formation de dipôle à l'interface métal-organique. Par la suite, le groupe présenta en 2013 une simulation électro-optique de type Monte Carlo d'un empilement OLED p-i-n tri-émetteur, à l'état de l'art. Ils avançaient que l'approche Monte Carlo supplantait l'approche continuum de par la nécessité de considérer certains phénomènes à l'échelle moléculaire. Bien que ceci soit très probablement correct, la qualité des résultats de fits retranscrits en Figure 2.24 ne semblent pas être à la hauteur de l'annonce faite. Les paramètres de mobilité ont été extraits par fit de dispositifs à porteur de charge unique, les valeurs de niveaux HOMO et LUMO par caractérisation XPS/UPS.

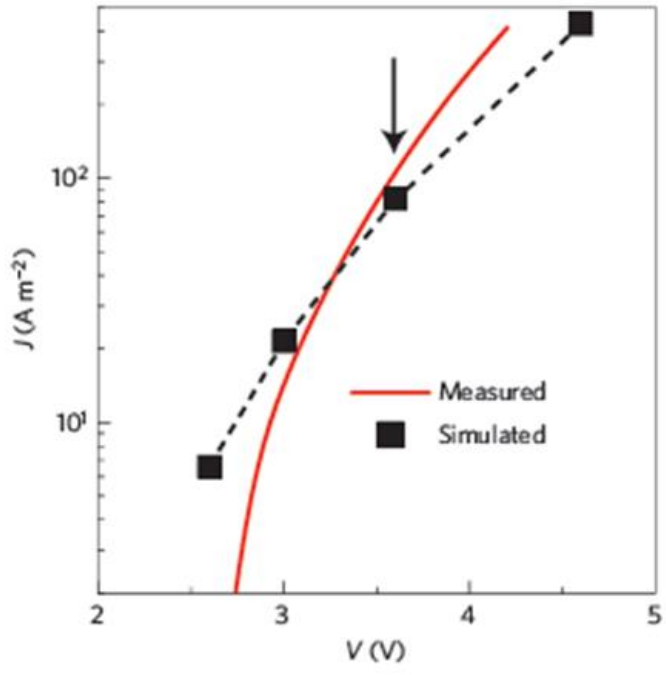


Figure 2. 24 Fit de la caractéristique J-V d'un empilement OLED tel que rapporté par Schober et al

Afin de répondre aux objectifs évoqués en début de section et se placer à l'état de l'art de la simulation d'empilements OLED, il sera nécessaire de très fortement lier simulation et expérimentation. C'est pour cette raison que les travaux de simulation électrique qui seront propres au chapitre 4 feront tout d'abord la présentation des dispositifs à porteur de charge unique, basés sur l'utilisation des molécules utilisées dans les dispositifs du laboratoire, tels qu'ils ont été introduits par Schober et al. Ces dispositifs serviront à extraire les valeurs des paramètres de mobilité et de pièges tels qu'introduit par Ruhstaller et al. Les dites valeurs, d'origine expérimentale, seront ensuite compilées pour décrire le comportement électrique d'une OLED p-i-n bi-émetteur, à l'état de l'art. Il sera également fait état de l'impact du choix du modèle de mobilité. A cet effet, le modèle de première génération Poole-Frenkel et le modèle de deuxième génération ECDM seront comparés. Le modèle Poole-Frenkel est le modèle que l'on retrouve le plus fréquemment dans la littérature et son utilisation semble être très étendue. Le modèle ECDM est, quant à lui, le modèle décrit comme le plus abouti à ce jour. Il conviendra de comparer les résultats obtenus par les deux modèles à une même température.

Etant donné l'importance des résultats expérimentaux et pour mieux comprendre les procédés de réalisation et de caractérisation qui ont été nécessaires pour l'obtention des résultats, les outils et méthodes utilisés seront tous présentés dans le chapitre 3.

.

Références :

1. Moliton, A. *Optoélectronique moléculaire et polymère: des concepts aux composants*. (Springer, 2003).

2. Pope, M. & Swenberg, C. E. Electronic processes in organic crystals and polymers. *Oxford Univ. Press. New York* (1999).

3. Miller, A. & Abrahams, E. Impurity Conduction at Low Concentrations. *Phys. Rev.* **120,** 745 (1960).

4. Vries, R. J. De. Development of a charge transport model for white OLEDs. (2012).

5. Segal, M., Baldo, M., Holmes, R., Forrest, S. & Soos, Z. Excitonic singlet-triplet ratios in molecular and polymeric organic materials. *Phys. Rev. B* **68,** 075211 (2003).

6. Baldo, M. A. *et al.* Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature* **395,** 151–154 (1998).

7. Ma, Y., Zhang, H., Shen, J. & Che, C. Electroluminescence from triplet metal ligand charge transfer excited state of transition metal complexes. *Synth. Met.* **94,** 245–248 (1998).

8. Reineke, S. & Baldo, M. a. Recent progress in the understanding of exciton dynamics within phosphorescent OLEDs. *Phys. Status Solidi* **209,** 2341–2353 (2012).

9. Yersin, H. *et al.* Organometallic Pt(II) compounds. A complementary study of a triplet emitter based on optical high-resolution and optically detected magnetic resonance spectroscopy. *Inorg. Chem.* **41,** 4915–22 (2002).

10. Yersin, H. Transition metal and rare earth compounds III. *Springer* **241,** (2004).

11. Kawamura, Y. *et al.* 100% phosphorescence quantum efficiency of Ir(III) complexes in organic semiconductor films. *Appl. Phys. Lett.* **86,** 071104 (2005).

12. Kawamura, Y., Brooks, J., Brown, J., Sasabe, H. & Adachi, C. Intermolecular Interaction and a Concentration-Quenching Mechanism of Phosphorescent Ir(III) Complexes in a Solid Film. *Phys. Rev. Lett.* **96,** 017404 (2006).

13. Silinsh, E. A. *Organic molecular crystals : their electronic states*. (Springer, 1980). doi:10.1007/978-3-642-81464-8

14. Crispin, X. *et al.* Characterization of the interface dipole at organic/ metal interfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **124,** 8131–41 (2002).

15. Osikowicz, W., de Jong, M. P. & Salaneck, W. R. Formation of the Interfacial Dipole at Organic-Organic Interfaces: C60/Polymer Interfaces. *Adv. Mater.* **19,** 4213–4217 (2007).

16. Hill, I. G., Rajagopal, a., Kahn, a. & Hu, Y. Molecular level alignment at organic semiconductor-metal interfaces. *Appl. Phys. Lett.* **73,** 662 (1998).

17. Witte, G., Lukas, S., Bagus, P. S. & Wöll, C. Vacuum level alignment at organic/metal junctions: “Cushion” effect and the interface dipole. *Appl. Phys. Lett.* **87,** 263502 (2005).

18. Lee, S. T., Wang, Y. M., Hou, X. Y. & Tang, C. W. Interfacial electronic structures in an organic light-emitting diode. *Appl. Phys. Lett.* **74,** 670 (1999).

19. Peisert, H., Knupfer, M. & Fink, J. Energy level alignment at organic/metal interfaces: Dipole and ionization potential. *Appl. Phys. Lett.* **81,** 2400 (2002).

20. Hill, I. G., Milliron, D., Schwartz, J. & Kahn, a. Organic semiconductor interfaces: electronic structure and transport properties. *Appl. Surf. Sci.* **166,** 354–362 (2000).

21. Ishii, H., Sugiyama, K., Ito, E. & Seki, K. Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic-metal and organic-organic interfaces. *Adv. Mater.* **11,** 605–625 (1999).

22. Jeong, H., Zou, D., Tsutsui, T. & Ha, C.-S. Short-term degradation behaviors of light emitting diodes made of polyurethane derivative with large permanent dipoles on the side chain. *Thin Solid Films* **363,** 279–281 (2000).

23. Ishii, H. *et al.* Kelvin probe study of band bending at organic semiconductor/metal interfaces: examination of Fermi level alignment. *Phys. Status Solidi* **201,** 1075–1094 (2004).

24. Davids, P. S., Campbell, I. H. & Smith, D. L. Device model for single carrier organic diodes. *J. Appl. Phys.* **82,** 6319 (1997).

25. Pfeiffer, M. Controlled doping of organic vacuum deposited dye layers, Basics and applications. (1999).

26. Blochwitz, J. *et al.* Interface electronic structure of organic semiconductors with controlled doping levels. *Org. Electron.* **2,** 97–104 (2001).

27. Pfeiffer, M. *et al.* Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes. *Org. Electron.* **4,** 89–103 (2003).

28. Shockley, W. & Read, W. T. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Phys. Rev.* **87,** 835 (1952).

29. Hall, R. N. Electron-Hole Recombination in Germanium. *Phys. Rev.* **87,** 387 (1952).

30. Street, R. a., Schoendorf, M., Roy, A. & Lee, J. H. Interface state recombination in organic solar cells. *Phys. Rev. B* **81,** 205307 (2010).

31. Nguyen, P. H., Scheinert, S., Berleb, S. & Br, W. The influence of deep traps on transient current-voltage characteristics of organic light-emitting diodes. *Org. Electron.* **2,** 105–120 (2001).

32. Crone, B. K. *et al.* Device physics of single layer organic light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **86,** 5767 (1999).

33. Preezant, Y. & Tessler, N. Self-consistent analysis of the contact phenomena in low-mobility semiconductors. *J. Appl. Phys.* **93,** 2059 (2003).

34. Wetzelaer, G. a. H., Kuik, M., Nicolai, H. T. & Blom, P. W. M. Trap-assisted and Langevin-type recombination in organic light-emitting diodes. *Phys. Rev. B* **83,** 165204 (2011).

35. Bässler, H. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study. *Phys. Status Solidi* **175,** 15–56 (1993).

36. Novikov, S., Dunlap, D., Kenkre, V., Parris, P. & Vannikov, a. Essential Role of Correlations in Governing Charge Transport in Disordered Organic Materials. *Phys. Rev. Lett.* **81,** 4472–4475 (1998).

37. Pasveer, W. *et al.* Unified Description of Charge-Carrier Mobilities in Disordered Semiconducting Polymers. *Phys. Rev. Lett.* **94,** 206601 (2005).

38. Bouhassoune, M., Mensfoort, S. L. M. Van, Bobbert, P. a. & Coehoorn, R. Carrier-density and field-dependent charge-carrier mobility in organic semiconductors with correlated Gaussian disorder. *Org. Electron.* **10,** 437–445 (2009).

39. Peng, H. J., Ho, Y. L., Yu, X. J. & Kwok, H. S. Enhanced coupling of light from organic light emitting diodes using nanoporous films. *J. Appl. Phys.* **96,** 1649 (2004).

40. Abachi, T. *et al.* Highly flexible, conductive and transparent MoO3/Ag/MoO3 multilayer electrode for organic photovoltaic cells. *Thin Solid Films* **545,** 438–444 (2013).

41. Tian, B., Williams, G., Ban, D. & Aziz, H. Transparent organic light-emitting devices using a MoO3/Ag/MoO3 cathode. *J. Appl. Phys.* **110,** 104507 (2011).

42. Cho, H., Yun, C., Park, J.-W. & Yoo, S. Highly flexible organic light-emitting diodes based on ZnS/Ag/WO3 multilayer transparent electrodes. *Org. Electron.* **10,** 1163–1169 (2009).

43. Lee, S.-M., Choi, C. S., Choi, K. C. & Lee, H.-C. Low resistive transparent and flexible ZnO/Ag/ZnO/Ag/WO3 electrode for organic light-emitting diodes. *Org. Electron.* **13,** 1654–1659 (2012).

44. Yook, K. S., Jeon, S. O., Joo, C. W. & Lee, J. Y. Transparent organic light emitting diodes using a multilayer oxide as a low resistance transparent cathode. *Appl. Phys. Lett.* **93,** 013301 (2008).

45. Hong, K. *et al.* Optical Properties of WO 3 / Ag / WO 3 Multilayer As Transparent Cathode in Top-Emitting Organic Light Emitting Diodes. *J. Phys. Chem. C* **115,** 3453–3459 (2011).

46. Madigan, C. F. & Sturm, J. C. Improvement of output coupling efficiency of organic light-emitting diodes by backside substrate modification. *Appl. Phys. Lett.* **76,** 1650–1652 (2000).

47. Möller, S. & Forrest, S. R. Improved light out-coupling in organic light emitting diodes employing ordered microlens arrays. *J. Appl. Phys.* **91,** 3324 (2002).

48. Yariv, A. *Quantum electronics*. (Wiley, 1975).

49. Chin, A. & Chang, T. Y. Enhancement of Quantum Efficiency in Thin Photodiodes Through Absorptive Resonance. *J. Light. Technol.* **9,** 321 (1991).

50. Schubert, E. F. *et al.* Highly Efficient Light-Emitting Diodes with Microcavities. *Science (80-.).* **265,** 943–945 (1994).

51. Bulović, V., Khalfin, V. B., Gu, G. & Burrows, P. E. Weak microcavity effects in organic light-emitting devices. *Phys. Rev. B* **58,** 3730–3740 (1998).

52. Lu, M.-H. *et al.* High-efficiency top-emitting organic light-emitting devices. *Appl. Phys. Lett.* **81,** 3921 (2002).

53. Tang, C. W. & VanSlyke, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* **51,** 913 (1987).

54. Shoustikov, A. A., You, Y. & Thompson, M. E. Electroluminescence Color Tuning by Dye Doping in Organic Light-Emitting Diodes. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **4,** 3–13 (1998).

55. Hung, L. S., Tang, C. W. & Mason, M. G. Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode. *Appl. Phys. Lett.* **70,** 152 (1997).

56. Deshpande, R. S., Bulović, V. & Forrest, S. R. White-light-emitting organic electroluminescent devices based on interlayer sequential energy transfer. *Appl. Phys. Lett.* **75,** 888 (1999).

57. Adamovich, V. *et al.* High efficiency single dopant white electrophosphorescent light emitting diodes. *New J. Chem.* **26,** 1171–1178 (2002).

58. Adamovich, V. I. *et al.* New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs. *Org. Electron.* **4,** 77–87 (2003).

59. Blochwitz, J., Pfeiffer, M., Fritz, T. & Leo, K. Low voltage organic light emitting diodes featuring doped phthalocyanine as hole transport material. *Appl. Phys. Lett.* **73,** 729–731 (1998).

60. Zhou, X. *et al.* Very-low-operating-voltage organic light-emitting diodes using a p-doped amorphous hole injection layer. *Appl. Phys. Lett.* **78,** 410 (2001).

61. Liao, L. S., Klubek, K. P. & Tang, C. W. High-efficiency tandem organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **84,** 167 (2004).

62. Geffroy, B., le Roy, P. & Prat, C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. *Polym. Int.* **55,** 572–582 (2006).

63. Yeh, P. *Optical Waves in Layered Media*. (Wiley, 2005).

64. Chance, R. R., Prock, A. & Silbey, R. *Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces*. 16 (John Wiley and Sons, 1978).

65. Van Mensfoort, S. L. M., Shabro, V., de Vries, R. J., Janssen, R. a. J. & Coehoorn, R. Hole transport in the organic small molecule material α-NPD: evidence for the presence of correlated disorder. *J. Appl. Phys.* **107,** 113710 (2010).

66. Lee, C.-C. *et al.* Numerical Simulation of Electrical and Optical Characteristics of Multilayer Organic Light-Emitting Devices. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43,** 7560–7565 (2004).

67. Lee, C.-C. *et al.* Numerical Simulation of Electrical Model for Organic Light-Emitting Devices with Fluorescent Dopant in the Emitting Layer. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44,** 8147–8152 (2005).

68. Lee, C.-C. *et al.* Electrical and optical simulation of organic light-emitting devices with fluorescent dopant in the emitting layer. *J. Appl. Phys.* **101,** 114501 (2007).

69. Chu, T.-Y. & Song, O.-K. Hole mobility of N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl) benzidine investigated by using space-charge-limited currents. *Appl. Phys. Lett.* **90,** 203512 (2007).

70. Chu, T.-Y. & Song, O.-K. Thickness dependence of the trap states in organic thin film of N,N[sup ']-bis(naphthalen-1-yl)-N,N[sup ']-bis(phenyl) benzidine. *Appl. Phys. Lett.* **91,** 073508 (2007).

71. Ruiz, R., Papadimitratos, A., Mayer, a. C. & Malliaras, G. G. Thickness Dependence of Mobility in Pentacene Thin-Film Transistors. *Adv. Mater.* **17,** 1795–1798 (2005).

72. Park, J. & Kawakami, Y. Temperature-Dependent Dynamic Behaviors of Organic Light-Emitting Diode. *J. Disp. Technol.* **2,** 333–340 (2006).

73. Park, J., Kawakami, Y. & Park, S. Numerical Analysis of Multilayer Organic Light-Emitting Diodes. *J. Light. Technol.* **25,** 2828–2836 (2007).

74. Ruhstaller, B. *et al.* Transient and steady-state behavior of space charges in multilayer organic light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **89,** 4575 (2001).

75. Ruhstaller, B. *et al.* Simulating Electronic and Optical Processes in Multilayer Organic Light-Emitting Devices. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **9,** 723–731 (2003).

76. Knapp, E., Häusermann, R., Schwarzenbach, H. U. & Ruhstaller, B. Numerical simulation of charge transport in disordered organic semiconductor devices. *J. Appl. Phys.* **108,** 054504 (2010).

77. Knapp, E. & Ruhstaller, B. Numerical analysis of steady-state and transient charge transport in organic semiconductor devices. *Opt. Quantum Electron.* **42,** 667–677 (2011).

78. Ruhstaller, B. *et al.* Advanced Numerical Simulation of Organic Light-emitting Devices. *Optoelectron. devices Prop. Intech* (2011).

79. Knapp, E. & Ruhstaller, B. The role of shallow traps in dynamic characterization of organic semiconductor devices. *J. Appl. Phys.* **112,** 024519 (2012).

80. Schober, M., Olthof, S., Furno, M., Lüssem, B. & Leo, K. Single carrier devices with electrical doped layers for the characterization of charge-carrier transport in organic thin-films. *Appl. Phys. Lett.* **97,** 013303 (2010).

81. Schober, M. *et al.* Quantitative description of charge-carrier transport in a white organic light-emitting diode. *Phys. Rev. B* **84,** 165326 (2011).

82. Mesta, M. *et al.* Molecular-scale simulation of electroluminescence in a multilayer white organic light-emitting diode. *Nat. Mater.* **12,** 652–658 (2013).

3. CHAPITRE 3
OUTILS EXPERIMENTAUX

SOMMAIRE

3.1. Procédé de dépôt des OLEDs 84
3.1.1. Introduction 84
3.1.2. Présentation des bâtis d'évaporation 85
3.1.3. Configuration des paramètres d'évaporation 89
3.1.4. Outil « Wedge tool » et configurations de dépôt 92
3.1.5. Technique d'encapsulation 94
3.2. Techniques de caractérisation 95
3.2.1. Caractérisation électro-optiques 95
3.2.2. Banc de durée de vie 97
3.3. Conclusion 98

Ce troisième chapitre a pour objectif de décrire la fabrication et la caractérisation des dispositifs OLED étudiés. Il y sera fait la présentation des bâtis d'évaporation, de la configuration des recettes d'évaporation, du substrat servant de véhicule de test, des configurations de dépôt et enfin de la technique d'encapsulation par couche mince développée au CEA. Dans un second temps on introduira les bancs de caractérisation ayant servis aux études : banc de mesure des propriétés électro-optiques, de réflectométrie et enfin de durée de vie.

3.1. Procédé de dépôt des OLEDs

3.1.1. Introduction

Le véhicule de test sur lequel les dépôts d'OLED sont réalisés est constitué d'un wafer de silicium 200mm (voir Figure 3.1) présentant environ 150 champs, permettant la réalisation d'autant de diodes.

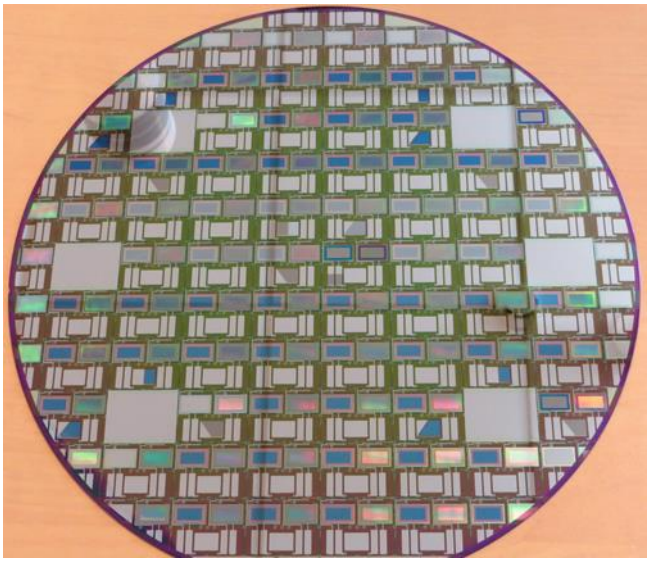


Figure 3. 1 Photo du véhicule de test. Environ 150 champs sont disponibles sur un wafer silicium 200mm.

L'anode utilisée sur ces véhicules de test est constituée d'un empilement standard de la microélectronique. Il s'agit d'un alliage AlCu déposé par PVD. La même technique permet le dépôt supplémentaire d'une fine couche de TiN (Nitrure de titane). Cette couche est employée pour éviter l'oxydation de l'électrode en AlCu.

Comme ces étapes de fabrication de l'anode sont réalisées par un sous-traitant, les plaques doivent être acheminées sur le centre. De ce fait,

un reconditionnement de l'état de surface des électrodes doit être absolument réalisé avant tout dépôt de matériau organique. Ce reconditionnement se compose d'un passage de 12h en étuve sous vide à 200°C pour évacuer l'humidité présente et d'un plasma Argon de 60s pour nettoyer la surface des anodes. Les détails correspondants aux traitements pour le reconditionnement de l'état de surface des véhicules de test sont disponibles dans la thèse de J.Boizot [1].

3.1.2. Présentation des bâtis d'évaporation

Une fois les substrats OLED reconditionnés ils sont chargés dans l'un des deux équipements de dépôt du CEA. L'équipement de dépôt principal du laboratoire est un cluster de type SUNICEL PLUS 200 de la marque coréenne Sunic System Ltd (voir Figure 3.2). Ce cluster est composé d'une chambre pour le plasma Ar et de plusieurs chambres de dépôt spécifiques dans lesquelles sont répartis les dépôts de matériaux métalliques/oxydes, d'EML et de HIL/EIL. La configuration du cluster est illustrée dans la Figure 3.4. Les wafers sont transférés d'une chambre à l'autre par un bras robotisé et les supports de wafers à l'intérieur des chambres sont fixes. Les matériaux organiques, métalliques et les oxydes sont évaporés tour à tour sur le substrat par une évaporation thermique de type PVD. Cette technique consiste à chauffer les creusets, dans lesquels sont contenus les matériaux sous forme de poudre, lingot ou paillettes, grâce à un système de résistance hélicoïdale. Une fois la vitesse d'évaporation souhaitée atteinte et stabilisée, l'obturateur principal, protégeant le substrat en dehors des phases de dépôt, s'ouvre et le dépôt est réalisé à travers un pochoir (shadow mask en anglais) (voir Figure 3.3). Le contrôle des vitesses d'évaporation et de l'épaisseur déposée se fait via microbalances à quart (Quartz Cristal Microbalance (QCM), en anglais). Cette technique permet le contrôle des épaisseurs à quelques Å près, selon la vitesse d'évaporation.

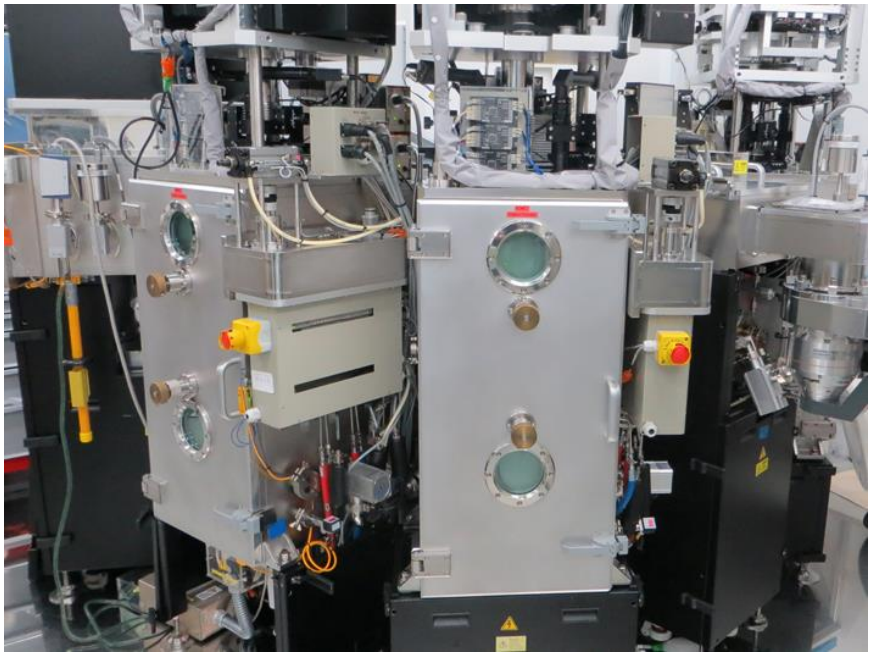


Figure 3. 2 Photo du cluster de dépôt OLED SUNIC. Les différentes chambres de traitement sont réparties tout autour de la structure centrale de l'équipement où se situe le bras de transfert.

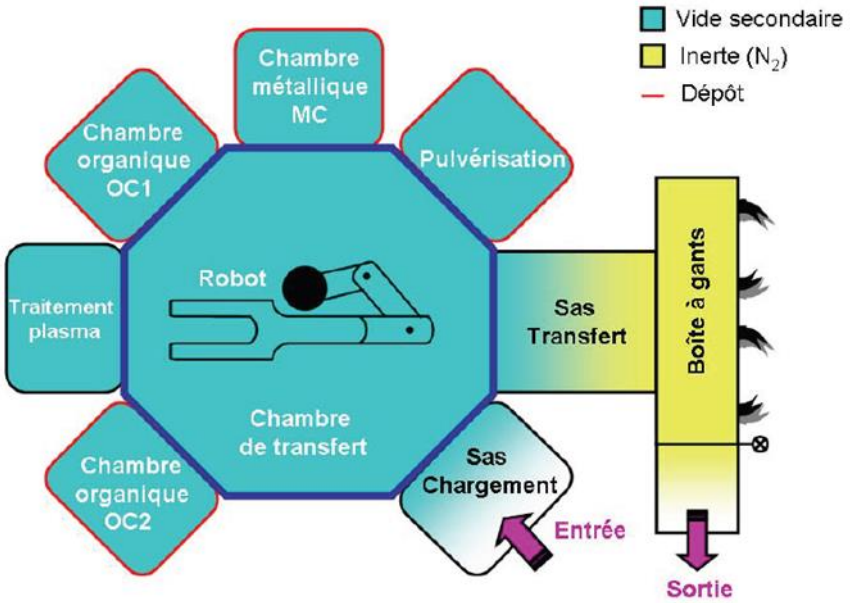


Figure 3. 3 Représentation schématique du cluster de déposition SUNIC.

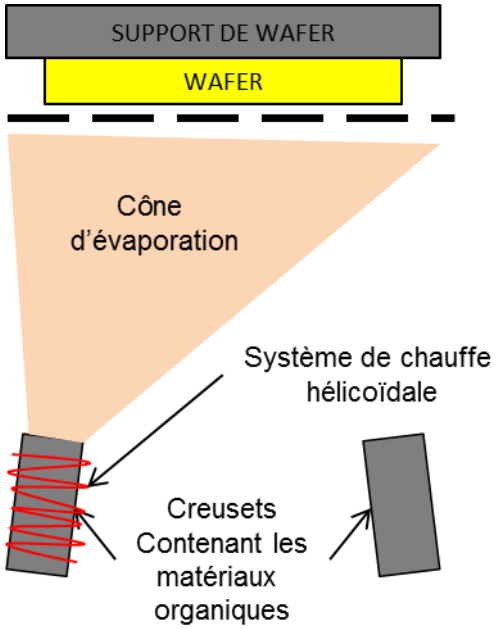


Figure 3. 4 Représentation schématique de la technique d'évaporation au sein des équipements SUNIC et LESKER.

Le deuxième équipement est un bâti d'évaporation mono-chambre Super-SPECTROS 200 de la société Kurt J. Lesker Company (voir Figure 3.5). La seule chambre d'évaporation contient tous les matériaux à évaporer qui sont répartis sur deux carrousels : un pour les matériaux organiques et un pour les métaux et oxydes (voir Figure 3.6). Deux emplacements spéciaux sur le carrousel organique permet l'évaporation de matériaux qui requièrent des températures très élevées (jusqu'à 1500°C) et l'excellente uniformité de dépôt possible depuis les positions de ce carrousel (les dépôts sont uniformes à 5% près depuis ces positions d'évaporation). Les oxydes métalliques ayant par exemple un rôle optique comme le WO_3 (Oxyde de tungstène) qui sera introduit dans le chapitre 6, sont de parfaits candidats pour ces emplacements. Le support de l'ensemble wafer/masque à l'intérieur de la chambre de déposition est rotatif, autorisant une meilleure uniformité du dépôt selon une symétrie centrale pour l'ensemble des positions d'évaporation. Les vitesses d'évaporation et les épaisseurs déposées sont aussi contrôlées par quartz. Un quartz est assigné pour chaque paire de creusets pour les matériaux organiques et un quartz est assigné pour les quatre creusets inorganiques.

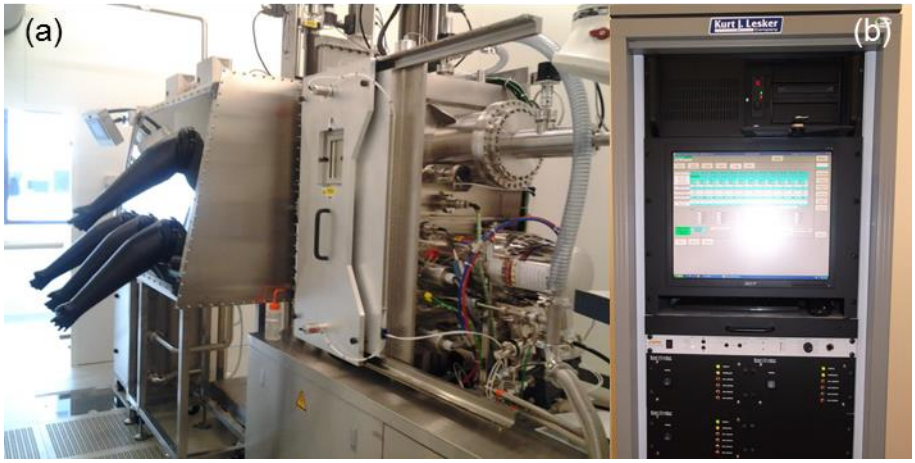


Figure 3. 5 Photo (a) du bâti d'évaporation Super-SPECTROS 200 de LESKER. Le bâti (à droite) est équipé en entrée/sortie d'une boite à gants sous azote (à gauche), (b) de l'armoire de commande du bâti.

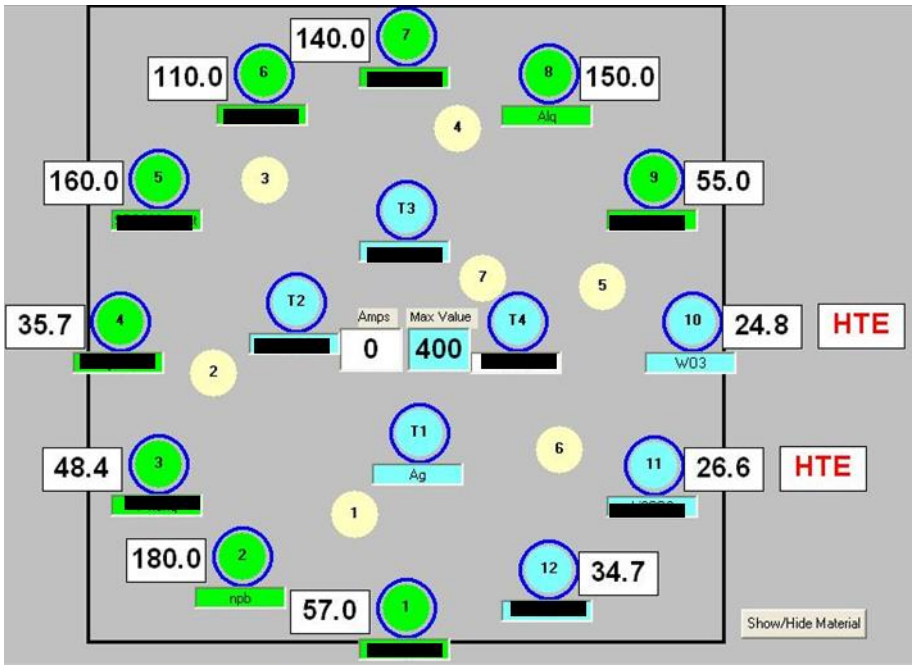


Figure 3. 6 Représentation schématique de la chambre de dépôt du Super-SPECTROS 200 de LESKER. Les matériaux organiques sont répartis sur le carrousel supérieur (représenté par les creusets localisés en périphérie du schéma). Les matériaux inorganiques sont répartis sur le carrousel inférieur (représenté par les creusets localisés au centre du schéma). Le carrousel supérieur comportement également deux emplacements dédiés aux matériaux à température d'évaporation très élevée (nommés HTE sur le schéma pour High Temperature Evaporation en anglais).

Dans les deux cas, des recettes sont associées à chaque dépôt. Ces recettes permettent de définir l'ensemble des paramètres nécessaires aux différentes étapes des procédés. On retrouve ainsi les paramètres liés à l'enchainement correct des étapes, à la chauffe du matériau, à la stabilisation de sa vitesse d'évaporation, au dépôt et au retour à un état de repos.

Les deux équipements sont branchés sur des boites à gants sous N_2 à environnement contrôlé en oxygène et humidité, autorisant les manipulations sans dégradation des wafers en sortie d'équipement. Les épaisseurs de dépôt sont préalablement calibrées pour chaque matériau par la mesure par ellipsométrie d'une couche simple sur substrat silicium [2]. Pour l'Ag, la détermination de l'épaisseur se fait par mesure de résistivité. Tout autre cas de figure passe par une détermination de l'épaisseur par mesure de marche.

Les dispositifs qui seront présentés dans ce manuscrit ont été pour la très grande majorité réalisés dans le Super-SPECTROS 200 de Lesker. En effet cet équipement est plus adapté aux essais réalisés, de par sa plus grande flexibilité de configuration. Le cluster Sunic correspond quant à lui à un équipement de type industriel. Les rares cas où les dispositifs ont été fabriqués dans le cluster de Sunic seront spécifiquement explicités.

3.1.3. Configuration des paramètres d'évaporation

Dans cette section, une attention particulière sera donnée à un aspect des procédés de dépôts : le contrôle des vitesses de dépôt. Deux grands cas de figures se distinguent : le dépôt d'un seul matériau et la co-déposition de deux ou trois matériaux.

Dans la première situation, le contrôle automatisé du contrôle de la vitesse d'évaporation implémenté par le constructeur est suffisant dans la plupart des cas. Le seul cas de figure où ce système faillit est si le matériau à un comportement capricieux en chauffe et présente une inertie thermique importante. Un exemple permettra d'éclaircir ce point. Il se trouve qu'une des matrices employées doit être évaporée au maximum à 0,2Å/s sans quoi un phénomène de spitting[2] est observé. Ce phénomène est hautement indésirable car à l'origine de défauts causant la défaillance des dispositifs. Cependant, ce matériau a aussi une inertie thermique très importante et sa vitesse d'évaporation continue donc d'augmenter pendant une durée significative après avoir atteint le seuil de déclenchement, malgré le

[2] Spitting : Phénomène se produisant durant une évaporation de matériau lorsque la vitesse d'évaporation est trop grande. L'excès d'énergie permet le détachement de morceaux de matériaux entier qui viennent générer des défauts sur le dispositif.

réglage approprié des paramètres de régulation (le phénomène de dépassement de la vitesse d'évaporation visée est nommé « overshoot » en anglais). Ceci causera donc par défaut le dépôt de ce matériau à des vitesses supérieures à 0,2Å/s pendant la première partie de celui-ci.

La modification de la structure des recettes permet l'introduction de boucles de contrôle permettant de résoudre le problème. En augmentant les contraintes à satisfaire par le système, on permet que le dépôt commence à une vitesse de déposition stabilisée, y compris dans le cas de matériaux difficiles comme celui évoqué ci-dessus. Ce changement dans la recette est illustré dans la Figure 3.7. Le matériau est chauffé jusqu'à atteindre la vitesse de déclenchement de dépôt (0,18Å/s) comme implémenté par le constructeur dans la Figure 3.7.a. Le dépôt se fait partiellement à une vitesse supérieure à 0,2Å/s, ce qui est indésirable. En 3.7.b, on voit que la phase de dépôt ne se déclenche pas à 0,18Å/s mais déclenche un temps mort, d'une durée arbitraire et dépendante des caractéristiques du matériau, pour temporiser le phénomène d'overshoot. Une condition maximum (<0,22Å/s) est ensuite demandée pour s'assurer que l'overshoot est terminé. Etant donné la nature globalement oscillatoire de la régulation de la vitesse d'évaporation, une deuxième boucle de contrôle identique est insérée avec un temps mort entre les deux boucles pour s'assurer de ne pas court-circuiter la première condition de la deuxième boucle. Implémenter de la sorte deux boucles de contrôle, permet l'obtention d'une vitesse d'évaporation stable au déclenchement de la phase de dépôt et la création d'un environnement stricte mais suffisamment souple pour l'optimisation des paramètres de régulation.

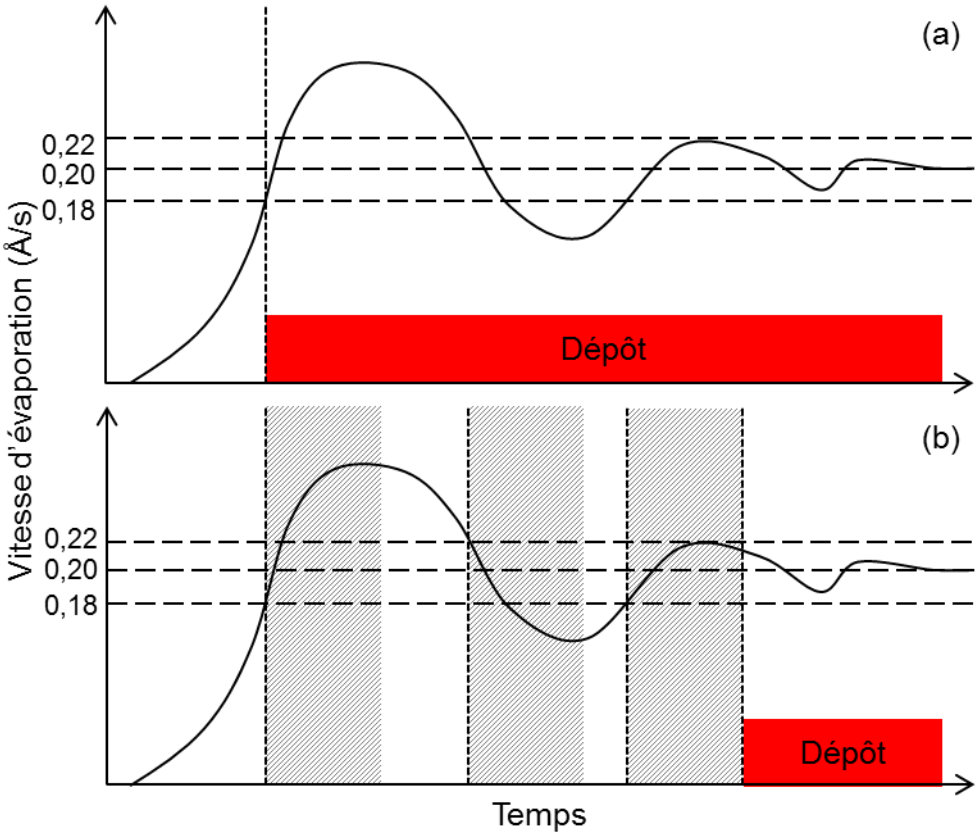


Figure 3. 7 Schéma illustrant le contrôle de la stabilisation de la vitesse de dépôt (a) tel qu'implémenté par le constructeur et (b) tel que modifié pour les travaux de thèse. Les pointillés verticaux correspondent à la satisfaction des conditions et les zones grisées représentent les temps morts après satisfaction de condition.

Dans le cas d'une co-déposition, il est critique que les matériaux soient déposés aux vitesses souhaitées vu que le ratio des vitesses définit le taux de mélange de la couche déposée. Cependant, les matériaux n'ayant pas les mêmes temps de réponse à la chauffe et à la stabilisation, on retrouve dans la majorité des cas explicités dans cette thèse que l'un des deux matériaux a sa vitesse d'évaporation stabilisée avant l'autre. La conséquence est que le système déclenchera par défaut le dépôt dès que le dernier matériau du mélange atteindra le niveau de déclenchement. Ce dernier continuera de voir sa vitesse d'évaporation croitre alors que le ou les premiers matériaux du mélange auront éventuellement le temps de voir leurs vitesses se stabiliser. Il est alors évident qu'assurer un contrôle rigoureux des taux de mélange est impossible avec ce système. La solution est la même que pour le premier cas de figure : on augmente les contraintes qui définissent le déclenchement de la phase de dépôt pour s'assurer une vitesse d'évaporation stable au déclenchement de la phase

de déposition. Une illustration de ce cas de figure est donnée en Figure 3.8. En 3.8.a on voit la recette type constructeur qui déclenche directement le dépôt lorsque le deuxième matériau atteint le seuil de déclenchement. Le ratio des vitesses n'est alors pas constant durant la phase de dépôt. En 3.8.b on voit que les boucles de contrôles telles que décrites dans le paragraphe précédent permettent le déclenchement du dépôt lorsque les vitesses sont stables.

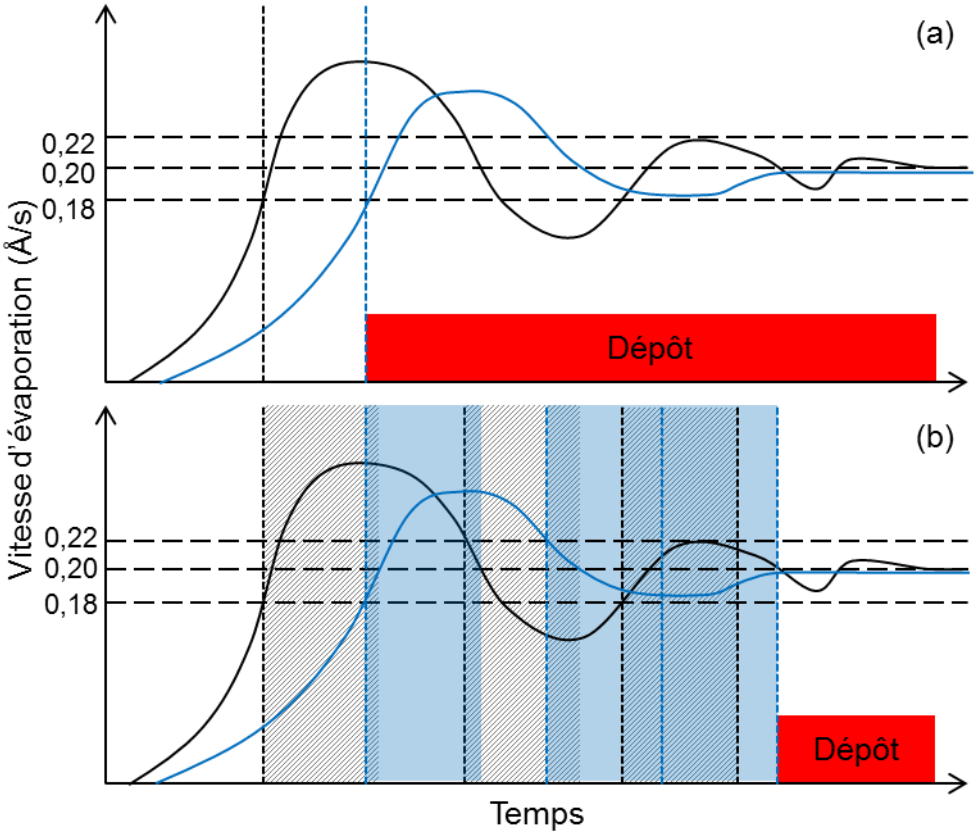


Figure 3. 8 Schéma illustrant le contrôle de la stabilisation de la vitesse de dépôt de deux matériaux en co-déposition à 0,2Å/s (a) tel qu'implémenté par le constructeur (b) tel que modifié pour les travaux de thèse. Les pointillés verticaux noirs et bleus correspondent à la satisfaction des conditions et les zones grisées et bleutés représentent les temps morts après satisfaction de condition, respectivement pour chaque matériau.

3.1.4. Outil « Wedge tool » et configurations de dépôt

Le bâti Super-SPECTROS 200 est aussi équipé d'un cache mécanique (Wedge tool en anglais) supplémentaire pouvant complémenter le pochoir pour occulter des zones lors de dépôts. Il est par exemple possible de déposer sur chaque moitié d'un même wafer deux versions d'une même couche avec des taux de dopages différents. Il est aussi

possible dans le même cas de figure de déposer sur chaque moitié deux matériaux différents ayant la même fonction afin de les comparer. Créer des gradients d'épaisseur discrets est également réalisable. L'élément limitant commun des configurations de dépôts est la quantité de champs disponibles. On recensera alors quatre configurations illustrées dans la Figure 3.9.

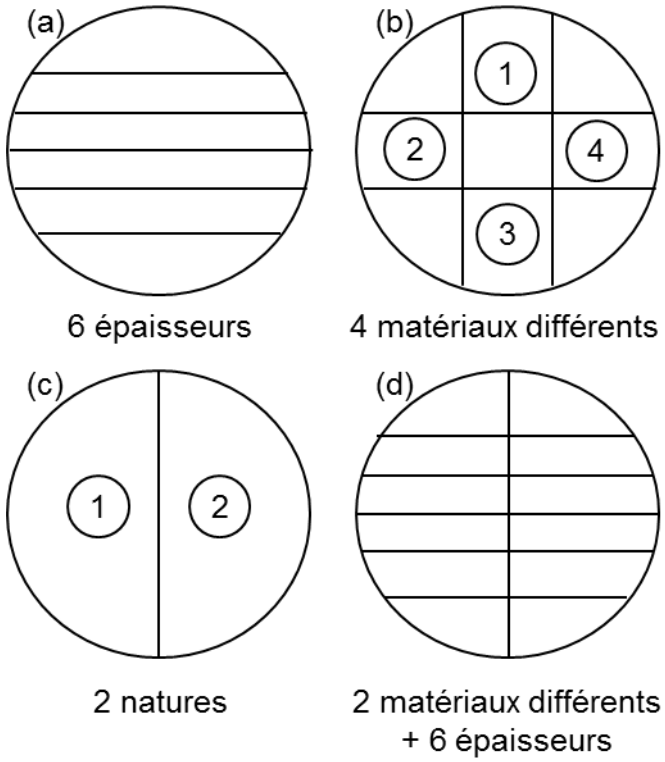


Figure 3. 9 Schéma de principe des quatre configurations utilisées dans cette thèse: (a) 6 épaisseurs (b) 4 natures de matériaux (c) 2 natures de matériaux (d) 2 natures et 6 épaisseurs

L'intérêt de telles configurations est de réduire les variations des résultats inhérentes au bruit des procédés de réalisation d'OLED d'un wafer à l'autre. Etant donné la très bonne uniformité des couches déposées, la répartition spatiale des champs peut être utilisée, comme illustré précédemment. Ainsi, on peut réaliser sur le même wafer des structures similaires que l'on souhaite comparer. Ces structures verront donc leurs couches communes déposées durant le même procédé. L'unique différence entre ces dispositifs sera le paramètre d'étude qui les différencie.

L'un des avantages supplémentaire à l'utilisation de ce système masque/cache est la possibilité de réaliser toutes ces configurations à l'aide d'un seul masque dur. Cela permet également de travailler dans le

cas des OLED top-emission à cavité constante. En effet, les structures d'OLED p-i-n comportent des zones dopées. Une compensation en épaisseur, sans conséquence électro-optique parasite, des variations des épaisseurs étudiées peut être faite via ces couches dopées pour obtenir une ou des cavités constantes pour chaque type de dispositif présent sur le wafer. Une comparaison rigoureuse des résultats peut ainsi être faite.

3.1.5. Technique d'encapsulation

Après avoir déposé les couches organiques et la cathode dans les équipements présentés ci-dessus, les wafers sont transférés par boite de transfert étanche vers une autre boite à gants sous N_2 où ils pourront recevoir leur encapsulation générée par procédé ALD (Atomic Layer Deposition) (voir Figure 3.10). De telles précautions de transfert sont prises pour que le dépôt ne subissent pas de contact avec des molécules d'eau ou d'oxygène ou encore des particules macro ou microscopiques qui viendrait générer des défauts supplémentaires. L'empilement en sortie d'équipement est en effet vulnérable mécaniquement et chimiquement.

Figure 3. 10 Savannah (Système de dépôt par ALD)

L'ALD est une technique d'encapsulation monolithique parfaitement compatible avec les empilements OLED car elle forme des couches minces denses et très imperméables et ce de manière conforme et à basse température. L'équipement génère monocouche par monocouche une barrière en Al_2O_3 formée par la réaction entre de l'eau et du TMA (Tri-Méthyle d'Aluminium, $Al_2(CH_3)_6$). La création d'une monocouche d'Al_2O_3 correspond à un cycle de réaction, on peut alors déterminer l'épaisseur d'encapsulation par le nombre de cycle effectué. Le cycle de création de monocouche est illustré dans la Figure 3.11 [3]. En premier lieu, une injection

initiale de molécules d'eau vient saturer en liaisons OH la surface à encapsuler. Le vide est fait, puis le TMA est injecté. Celui-ci réagit avec les groupements OH en surface. Ne pouvant réagir avec lui-même, le TMA passive la surface. Le vide est fait pour purger la chambre des résidus, puis de l'eau est injectée. Celle-ci réagit avec le TMA fixé sur la surface pour générer des liens Al-O-Al et saturer la surface avec des liaisons Al-OH. La purge est réalisée à la fin de l'étape. Le cycle est répété autant de fois que nécessaire pour obtenir l'épaisseur désirée. Tous les dispositifs de test utilisés dans cette thèse ont été encapsulés avec une barrière résiliente de 25nm d'Al_2O_3.

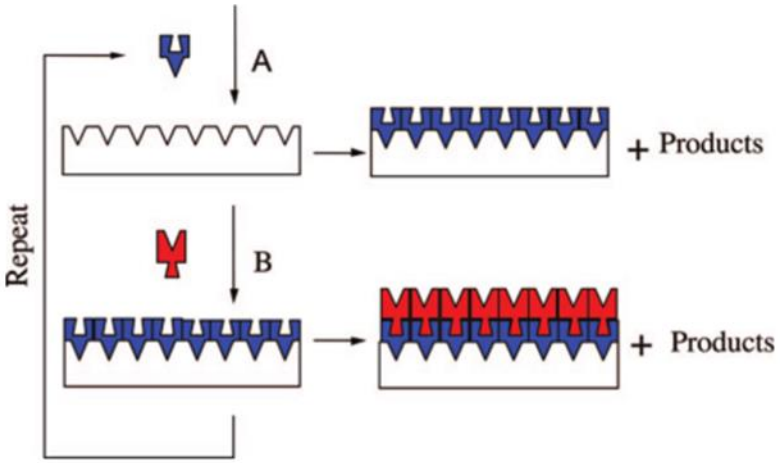


Figure 3. 11 Représentation schématique de la réaction d'ALD usant de chimie de surface auto-limitante et d'une réaction séquentielle binaire de type A-B [3].

3.2. Techniques de caractérisation

3.2.1. Caractérisation électro-optiques

3.2.1.1. Mesures JVL

La caractérisation électro-optique des dispositifs de test se fait sur un banc de test équipé d'un Keithley 2400 pour alimenter les diodes en tension et acquérir la valeur du courant correspondant, d'un spectrophotomètre PR650 pour acquérir luminance, spectre et point de couleur à chaque point de mesure et finalement d'un ordinateur pour coordonner le tout et centraliser les résultats. Les mesures d'électroluminescence sont faites à la normale. Une photo du banc de mesure est disponible en Figure 3.12. Les grandeurs caractéristiques sont mesurées en V pour la tension, en mA pour l'intensité et en cd/m² pour la luminance. La densité de courant associée s'exprimera en mA/cm² et l'efficacité en courant en cd/A.

Dans le cas des mesures JVL en température, une étude sèche a été utilisée pour porter le système à température. Il a été vérifié que les chemins de mesures ne sont pas impactés dans le domaine de température de l'étude.

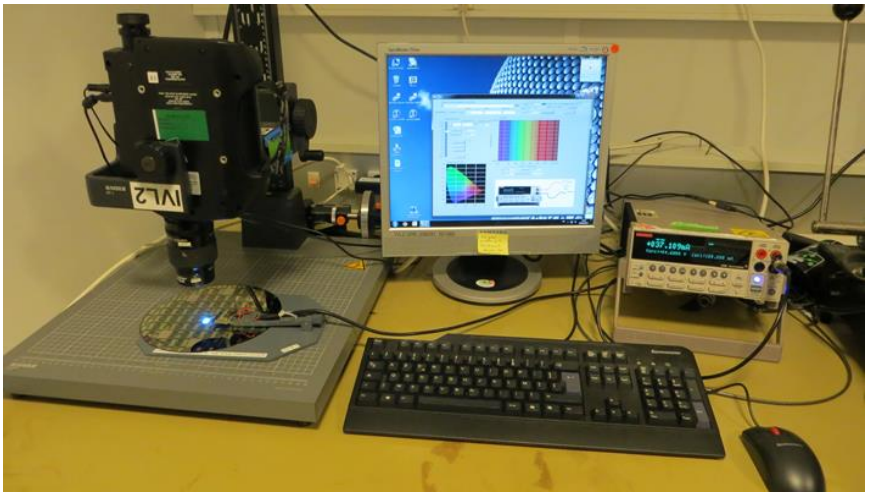


Figure 3. 12 Photographie du banc JVL servant à la caractérisation électro-optique des dispositifs de test

3.2.1.2. Réflectométrie

Un deuxième banc de caractérisation est nécessaire dans le cas d'OLED top-emission. Il s'agit de mesurer la réflectance des empilements (comme illustré en Figure 2.8) pour contrôler l'épaisseur des couches déposées durant la fabrication du dispositif. Le spectre de réflectance montrera un creux à la longueur d'onde correspondant à la dimension physique de la cavité, moyennant un facteur 4n, où n est l'indice optique moyenné des couches organiques (~1,8).

Ce banc est constitué d'un microscope optique équipé de plusieurs sources lumineuses (lampe à mercure et lampe à incandescence) sur lequel est positionné un spectrophotomètre de type PR650. Le tout est branché à un ordinateur pour centraliser commandes et collecte des résultats. Une photo du banc de mesure est disponible en Figure 3.13. Des mesures de photoluminescence sont aussi possibles avec la lampe à mercure, pour les dispositifs adaptés.

Figure 3. 13 Photographie du banc de réflectométrie

3.2.2. Banc de durée de vie

Le troisième banc de caractérisation utilisé est un banc de test de comportement des dispositifs en durée de vie. La caractérisation de l'évolution des performances électro-optiques dans le temps des dispositifs en fonctionnement est critique pour comparer leurs niveaux de performances. La compréhension de la dégradation des dispositifs permet de comprendre les mécanismes en jeu et de travailler sur les parades à mettre en place.

Plusieurs tests en vieillissement sont possibles. Le test le plus courant pour nos applications OLED est d'alimenter les dispositifs en courant de manière constante dans le temps. Le courant est défini pour chaque diode pour correspondre à un objectif de luminance initiale donnée. L'évolution de la luminance et de la tension est ensuite enregistrée dans le temps. L'évolution d'autres paramètres électro-optiques tels que l'efficacité en courant peut être déduite des mesures.

Le banc est constitué de plusieurs boites de mesures (dans lesquelles sont situés les échantillons), câblées sur des contrôleurs, pilotés par un ordinateur. Une photo du banc de mesure est disponible en Figure 3.14.a. Les boites de mesures alimentent en courant les dispositifs et récoltent les informations en tension et en électroluminescence via un capteur de couleur numérique TAOS (Figure 3.14.b). Celui-ci récupère la lumière émise par chaque dispositif et les valeurs de chrominance et de luminance. Il est calibré à chaque début de mesure. Le vieillissement et les mesures se font dans l'obscurité des boites de mesures.

Figure 3. 14 Photo (a) du banc de test en durée de vie (à gauche se trouve l'ordinateur comportant le logiciel pilotant indépendamment toutes les boites de mesure) et (b) de la boite de mesure (Pilote jusqu'à 4 écrans indépendamment)

3.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble des moyens techniques à notre disposition pour fabriquer, protéger et caractériser les dispositifs de test. Une attention particulière a été apportée à la précision des paramètres de dépôts, notamment dans le cas de co-déposition, et à l'encapsulation efficace des dispositifs. Maintenant qu'il a été fait état des procédés et configurations de test employés, il convient de décrire les dispositifs ayant servi au travail de simulation. Ceci initiera le chapitre 4.

Références :

1. Boizot, J. Optimisation de la durée de vie de micro-écrans vidéo à diodes électroluminescentes organiques. (2012).

2. Azzam, R. M. A. & Bashara, N. M. *Ellipsometry and Polarized Light*. (Elsevier N.H., 1988).

3. George, S. M. Atomic layer deposition: an overview. *Chem. Rev.* **110,** 111–31 (2010).

4. CHAPITRE 4
SIMULATION ELECTRIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES POUR OLEDS

SOMMAIRE

4.1. Principe des dispositifs mono porteurs de charge 102

4.1.1. Présentation des structures p-i-p et n-i-n 102

4.1.2. Avantages et inconvénients de l'approche 103

4.2. Courbure des bandes de conductions et différence entre tension de seuil (V_0) et potentiel de diffusion (V_{BI}) 106

4.3. Extraction des paramètres de transport 109

4.3.1. Modèle de mobilité Poole-Frenkel 110

4.3.2. Modèle de mobilité ECDM 116

4.3.3. Synthèse des résultats 122

4.4. Compilation des paramètres de transport: simulation d'un empilement blanc complet 124

4.4.1. Conditions de simulation de l'empilement OLED complet 124

4.4.2. Description de l'OLED par le modèle Poole-Frenkel 125

4.4.3. Description de l'OLED par le modèle ECDM 126

4.4.4. Comparaison des descriptions 127

4.5. Conclusion 133

L'objectif de ce quatrième chapitre est de décrire la méthodologie établie pour l'extraction des paramètres de transport et leur implémentation dans la simulation d'un empilement OLED complet. Il sera d'abord fait une présentation des dispositifs mono porteurs de charge, de leur utilisation ainsi que des avantages et inconvénients de cette approche. Ensuite, on montrera les résultats d'extraction de paramètres de transport pour chacune des couches qui nous intéresse. Ces résultats nous permettront de constituer une base de données exhaustive de ces paramètres, pour finalement simuler le comportement électrique de l'empilement entier. Les courbes simulées seront systématiquement comparées aux courbes expérimentales pour les modèles de mobilité Poole-Frenkel et ECDM tout au long du chapitre.

4.1. Principe des dispositifs mono porteurs de charge

4.1.1. Présentation des structures p-i-p et n-i-n

Comme présenté en 2.3.2.3, Ruhstaller et al [1] dans un premier temps puis Schober et al [2,3] dans un second temps, ont utilisé des dispositifs non-émissifs permettant l'injection et le transport d'un seul type de porteur de charge. Cette approche permet de caractériser électriquement le comportement électrique d'un matériau SCO intrinsèque vis-à-vis d'un type de porteur de charge. La courbe J-V obtenue est caractéristique du matériau, de l'épaisseur déposée et des barrières d'injection. Connaissant les deux dernières valeurs, on peut remonter aux propriétés de transport du matériau par processus dit de fit. Pour ce faire, on cherchera à trouver l'ensemble de paramètres de transport (i.e. paramètres de mobilité selon le modèle choisi et les paramètres liés au piégeage des charges) pour lequel on arrive à reproduire les caractéristiques J-V expérimentales via simulation. Une fois les courbes expérimentales correspondantes à un matériau correctement décrites par simulation, on considère que l'on a extrait les bons paramètres de transport. La question des contraintes imposées aux fits sera traitée plus loin.

Deux versions d'empilements de tels dispositifs existent : l'une employant une monocouche du matériau à étudier et des électrodes adaptées, l'autre usant de couches dopées symétriquement disposées de part et d'autre de la couche du matériau à étudier. Les deux versions sont illustrées dans la Figure 4.1 et 4.2. L'épaisseur des couches dopées des dispositifs présentés dans la Figure 4.2 a arbitrairement été fixée à 25nm chacune.

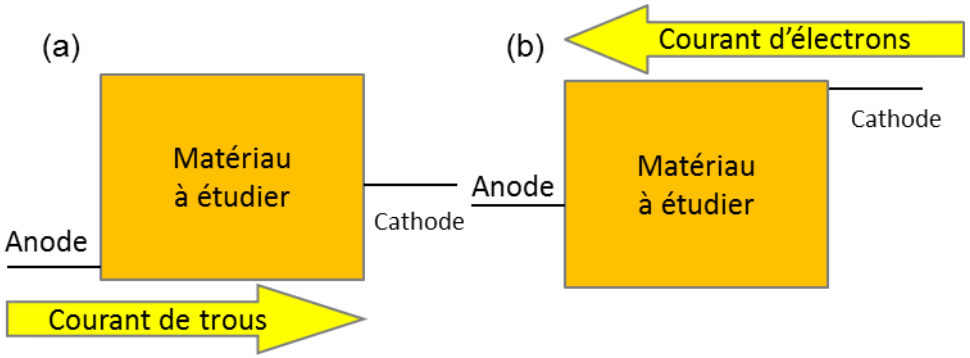


Figure 4. 1 Schéma de principe des dispositifs à porteur de charge unique (a) pour trous (b) pour électrons, sans couches dopées.

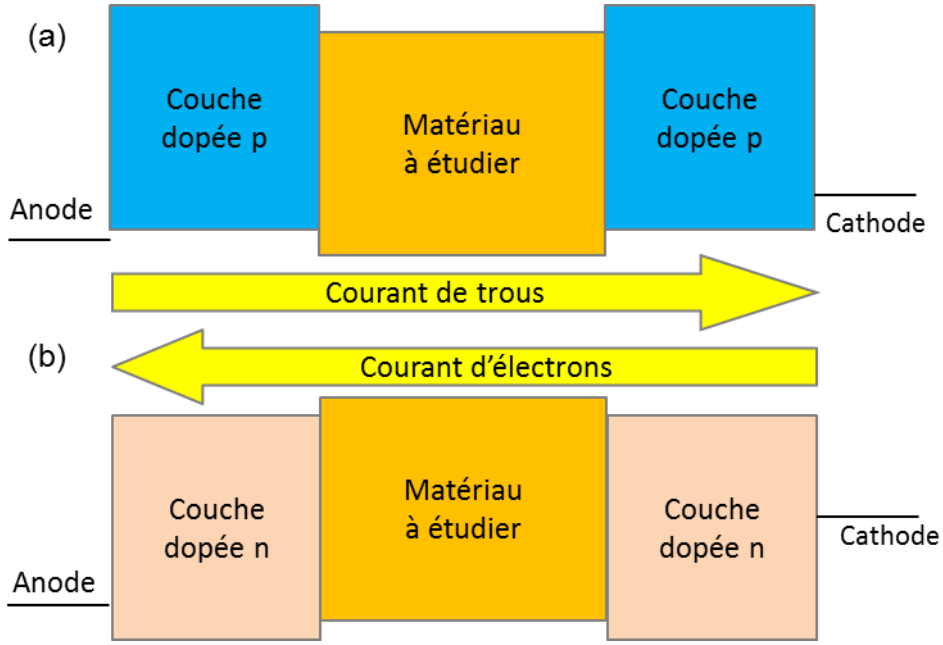


Figure 4. 2 Schéma de principe des dispositifs à porteur de charge unique (a) pour trous (b) pour électrons, avec couches dopées.

4.1.2. Avantages et inconvénients de l'approche

La deuxième version nous intéressera d'avantage car l'incorporation de couches dopées dans de tels dispositifs permet de s'affranchir des doutes d'interprétation causés par l'incertitude sur la formation de dipôles à l'interface métal-organique. De plus, la présence de couche dopées permet d'obtenir des contacts ohmiques, plus simples à modéliser et surtout garantissant l'indépendance des mécanismes d'injection vis-à-vis des travaux de sorties des électrodes [4]. En effet, dans les dispositifs illustrés dans la Figure 4.1, les électrodes sont spécifiquement sélectionnées pour

répondre aux critères suivants. Dans le cas d'un dispositif pour transport de trous, le travail de sortie de l'anode doit être énergétiquement suffisamment proche du niveau HOMO du matériau HTL intrinsèque pour permettre une thermo-injection facile. La cathode, quant à elle, doit avoir son travail de sortie éloigné du niveau LUMO du SCO HTL. L'opposé est vrai pour la version transport d'électrons du dispositif. Il est évident qu'une telle approche nécessite la connaissance précise des barrières énergétiques pour chaque dispositif, complexifiant la méthode. Enfin, le potentiel de diffusion (Built-in voltage en anglais), lié à la différence des travaux de sortie des électrodes dans le premier cas, est nul dans le second. En effet, les couches dopées se comportent comme des réserves de charges (donc comme des pseudos électrodes). Le potentiel de diffusion se définit donc par la différence entre les niveaux de Fermi des deux couches dopées identiques et est donc nul. On pourra donc dé-corréler dans nos extractions la tension de bandes plates et le potentiel de diffusion.

De façon plus générale, cette approche se distingue notamment de la détermination des paramètres de transport par mesure de temps de vol. En effet, l'ordre de grandeur des épaisseurs de couche requises est la dizaine de nanomètres lorsque les mesures par temps de vol requièrent des couches proches du micron pour être suffisamment absorbante. Ceci représente d'une part un coût moindre mais aussi une meilleure légitimité du domaine d'étude [5–7]. De plus, l'équipement nécessaire à la caractérisation est nettement moins complexe et onéreux à mettre en place qu'un banc de caractérisation synchrone comportant une source laser. Celui-ci sera le même que pour la caractérisation des empilements OLED entiers, le spectrophotomètre en moins.

Cette méthode comporte néanmoins deux vulnérabilités. La première d'entre elles est l'hypothèse faite que les couches sont idéalement dopées et qu'aucune baisse de tension n'y a lieu. Ceci ne sera vrai que pour des dopants présents en quantité suffisante et dont le pouvoir dopant est assez important. La Figure 4.3 représente différentes courbes J-V pour un dispositif p-i-p pour différentes valeurs de dopage et différents dopants. On peut voir que, selon les dopants et les dopages employés, la caractéristique J-V varie, ce qui signifie que l'on est certain de ne pas caractériser uniquement les propriétés de transport du SCO intrinsèque dans les cas où le courant est bridé. Ainsi on observera que le dopant organique 1 n'est pas éligible aux dispositifs susmentionnés et ce, quel que soit le taux de dopage. Le dopant p le plus adapté à ces études est à notre connaissance le dopant organique 2 et sera employé pour l'ensemble des dispositifs p-i-p décrits dans cette thèse. Les dispositifs n-i-n verront leurs couches dopées n à 4%. Le dopant n est le dopant à notre disposition

ayant le plus haut travail de sortie (ca. 2,9 eV). Un tel travail de sortie est assuré d'être énergétiquement situé au-dessus des niveaux LUMO des matrices généralement utilisées (dans notre cas ~3 eV). Le taux de dopage relatif au dopant n a été optimisé au sein du laboratoire LCV, antérieurement aux travaux présentés ici. Un aperçu des résultats en question peut être trouvé dans la thèse de J. Boizot [8], illustrant par la même occasion la symétrie des caractéristiques courant-tension des dispositifs optimisés.

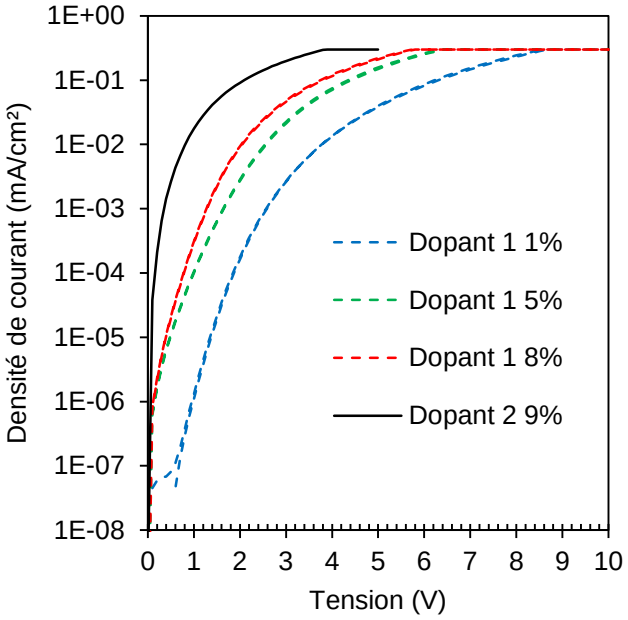


Figure 4. 3 Caractéristiques J-V d'un dispositif p-i-p pour différents dopants (Dopant 1 à 1, 5 & 8% et Dopant 2 à 9%). Le SCO étudié était du NPB à 50nm dans tous les cas. La saturation des valeurs de densité de courant est dûe à la compliance de l'appareil de mesure.

La seconde vulnérabilité de la méthode réside dans la nécessité de devoir réaliser sur le même wafer plusieurs versions du même dispositif pour obtenir une description en épaisseur du comportement du SCO étudié. Il sera en effet impossible de garantir une extraction rigoureuse en effectuant un fit sur une seule courbe J-V. Il parait donc nécessaire d'augmenter d'une part les contraintes à satisfaire par la solution (i.e. plusieurs courbes J-V expérimentales à différentes épaisseurs du matériau étudié) et de réduire d'autre part le bruit induit sur les résultats de caractérisation par le procédé de fabrication. Ainsi, pour les extractions les plus complexes telles que celles réalisées pour le modèle de mobilité ECDM (qui comporte quatre paramètres contre deux pour le modèle Poole-Frenkel) une nouvelle dimension de caractérisation est nécessaire. Dans le

cas cité, la caractérisation des dispositifs a été réalisée sur trois températures (ambiante (~22°C, 40°C et 60°C) pour consolider les solutions trouvées sur chaque matériau étant donné le nouveau paramètre implémenté (i.e. coefficient de dépendance en température).

Afin de déterminer quantitativement la qualité d'un fit, un algorithme de calcul de l'erreur moyenne et de l'erreur quadratique moyenne a été couplé aux résultats de simulation. Ces couples de données permettent de juger objectivement de la qualité d'un fit. Les tableaux résumant ces valeurs pour chaque cas seront introduits aux endroits appropriés.

4.2. Courbure des bandes de conductions et différence entre tension de seuil (V_0) et potentiel de diffusion (V_{BI})

Comme expliqué précédemment, les dispositifs p-i-p et n-i-n ont un potentiel de diffusion (built-in voltage) nul. Cependant, durant les processus de fit, il sera montré dans les sections suivantes que non seulement un léger V_{BI} (paramètre tel que décliné dans le logiciel) est nécessaire mais que sa valeur évolue de manière cohérente avec l'épaisseur. En effet les différentes simulations (avec et sans V_{BI}) divergent aux basses densités de courant et convergent aux hautes densités de courant (voir exemple en Figure 4.4).

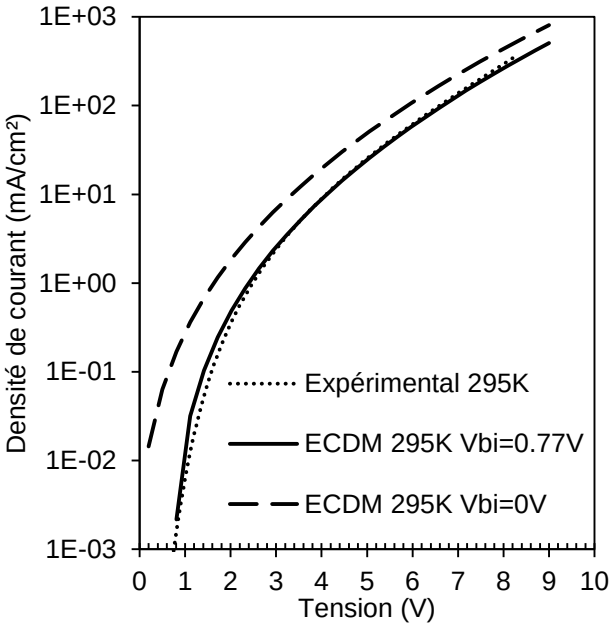


Figure 4. 4 Caractéristique J-V d'un dispositif n-i-n pour 60 nm d'Alq3 (pointillés). En trait plein se trouve le fit réalisé par modèle ECDM et comportant une valeur V_{BI} de 0,77V telle que définit par le logiciel de simulation. La courbe en tirets représente la même simulation sans la composante V_{BI}.

Cependant, un potentiel de diffusion n'ayant par définition pas de dépendance en épaisseur, il est clair que cette valeur intervient dans la description d'un autre phénomène. Afin de mieux comprendre, un cas d'étude a été réalisé pour le Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium (Alq_3). Les caractéristiques J-V expérimentales des dispositifs n-i-n correspondants ont été simulés par modèle ECDM et Poole-Frenkel. Dans les deux cas, le pseudo potentiel de diffusion a dû être ajouté pour obtenir par simulation une description précise des courbes expérimentales. Les premiers dispositifs ont été réalisés pour des épaisseurs de 20 à 70 nm par pas de 10 nm et le potentiel à ajouter était une fonction croissante de l'épaisseur. L'expérience a été complétée par une série de dispositifs présentant des épaisseurs d'Alq_3 plus fortes allant de 100 à 350 nm par pas de 50 nm. Le même ensemble de paramètres satisfaisant les caractéristiques J-V du premier ensemble de dispositifs a alors été utilisé pour décrire les courbes des dispositifs plus épais. Il s'est aussi avéré qu'un potentiel supplémentaire était nécessaire pour chaque épaisseur. Les résultats sont résumés dans la Figure 4.5 où est représentée l'évolution du potentiel considéré comme V_{BI} par le logiciel en fonction de l'épaisseur d'Alq_3 dans le dispositif n-i-n. Une forte différence de la valeur de ce que l'on appellera désormais la tension de seuil (V_0) est observée entre 20 et 70 nm. La valeur du paramètre est approximativement la même pour les dispositifs plus épais.

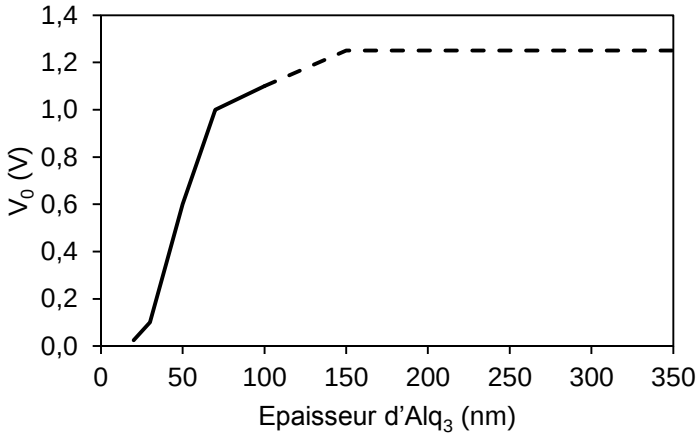


Figure 4. 5 Représentation du paramètre V_0 (tension de seuil) trouvé par simulation en fonction de l'épaisseur. Les données obtenues par fit du premier ensemble de dispositifs (20 à 70 nm) sont représentées par la ligne pleine. Les données obtenues sur le 2ème ensemble de dispositifs (100 à 350 nm) sont représentées en pointillés.

L'hypothèse que nous pouvons soumettre pour tenter d'expliquer le phénomène est la suivante et est à mettre en perspective avec les travaux de de Vries et al [9] et de Mingebach et al [10]. Cette tension qu'il faut ajouter

dans la simulation tient compte d'une modification des bandes d'énergie induite par le contact couche intrinsèque-couche dopée, à la façon d'un contact métal-organique dopé. Une courbure des bandes, par alignement des niveaux de Fermi, a ainsi lieu sur les deux interfaces dopée-intrinsèque du dispositif n-i-n, engendrant deux courbures de bandes (voir Figure 4.6).

Cette courbure de bande a une longueur caractéristique propre aux matériaux employés. Si le double de la longueur caractéristique d'une des courbures est supérieur à l'épaisseur de matériau étudié, les deux courbures empiètent l'une sur l'autre, affaissant, dans notre cas, le niveau maximum du LUMO par rapport à sa valeur bulk, déterminant pour la définition de la tension de seuil (voir Figure 4.6.b). Plus l'épaisseur du matériau étudié est importante, moins les courbures de bandes empiètent l'une sur l'autre et plus la valeur maximum du LUMO tend vers sa valeur bulk et V_0 augmente. Quand l'épaisseur étudiée est supérieure à deux fois la longueur caractéristique de la courbure, la valeur maximum du LUMO retrouve sa valeur bulk quelle que soit l'épaisseur et V_0 sature (voir Figure 4.6.c).

Finalement, les niveaux LUMO de l'Alq_3 et de la couche dopée n sont tous les deux de 3 eV hors contact. Si l'on considère que le niveau de Fermi de l'Alq3 intrinsèque est au milieu de son gap (à 4,4 eV) et que celui de la couche dopée est en dessous du LUMO à ~3,1 eV, cela fait une différence de 1,3 eV. Quand les niveaux de Fermi s'alignent lors de la mise en contact, la courbure des bandes se fait de façon à ce que la différence d'énergie entre les niveaux de Fermi hors contact se retrouve dans la différence entre les LUMO bulk de la couche dopée et de l'Alq_3. Cette valeur de 1,3 eV se retrouve dans la valeur $qV_{0,sat}$, où $V_{0,sat}$ peut être lu sur la Figure 4.5 pour les épaisseurs d'Alq_3 supérieures à 100nm.

Des expériences complémentaires sont nécessaires pour approfondir cette explication. Une manière de faire serait l'étude du dispositif n-i-n d'Alq_3 par mesure de capacitance et la détermination des V_{BI} et V_0 à différentes épaisseurs, confirmant dans un premier temps les observations de manière expérimentale.

Dans un second temps, l'étude par XPS/UPS des interfaces organiques-organiques concernées, à la manière de ce qui a été présenté dans les travaux de Kahn et al [11,12], pourrait confirmer ou infirmer l'hypothèse proposée pour expliquer le phénomène observé.

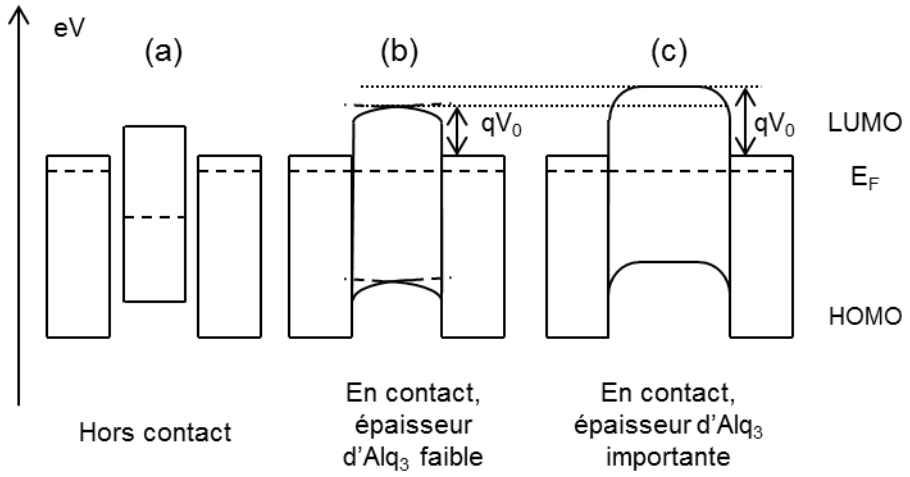


Figure 4. 6 Schéma de principe de l'organisation des bandes d'énergie tel que proposé dans l'hypothèse ci-dessus. (a) Couches hors contact (b) Contact dans le cas d'une épaisseur d'Alq_3 faible (les tirets indiquent la projection des bandes et leur intersection) (c) Contact dans le cas d'une épaisseur d'Alq_3 importante.

4.3. Extraction des paramètres de transport

Le concept des dispositifs à porteur de charge unique p-i-p et n-i-n ayant été présenté, les dispositifs expérimentaux ont maintenant été réalisés. Chaque matériau a fait l'objet d'un ensemble de dispositif p-i-p ou n-i-n, décrivant un ensemble d'épaisseurs (typiquement 4 ou 6 épaisseurs) pour la couche intrinsèque et caractérisé par mesure J-V à trois températures: ambiante (~22°C), 40°C et 60°C. Les matériaux étudiés sont l'Alq_3, une matrice ETL pour dopant bleu : Matrice B et le NPB, constituants non dopés électriquement de l'empilement OLED blanc complet que nous souhaitons simuler ici. Cet empilement est représenté dans la Figure 4.7. Il a alors fallu chercher les ensembles de valeurs de paramètres de mobilité considérés comme solutions pour chaque matériau et pour chacun des deux modèles de mobilité. Un ensemble de valeurs est considéré comme une solution lorsque l'ensemble des courbes J-V simulées décrivent les courbes expérimentales pour chaque épaisseur, et ce pour des paramètres de mobilité uniques et des valeurs caractéristiques de pièges cohérentes en épaisseur. La qualité des fits sera quantifiée par l'erreur moyenne et l'erreur quadratique moyenne. Une erreur colorée en vert foncé signifie une erreur <2.5%, vert clair <5%, jaune <7.5%, orange <10% et rouge >10%.

Il sera considéré que les valeurs caractéristiques de pièges seront autorisées à légèrement varier de manière cohérente en fonction de l'épaisseur, tel que décrit expérimentalement par Chu et al [5] (i.e. la profondeur moyenne des pièges décroit avec l'épaisseur étudiée alors que la densité de piège croit avec l'épaisseur). Une explication proposée de ce

phénomène est que les pièges aux interfaces sont plus profonds que les pièges bulk et inversement pour leurs valeurs de densité. Le modèle continuum prenant en compte les deux types de pièges de manière confondue, les valeurs implémentées sont des moyennes sur l'épaisseur considérée. La pondération des valeurs bulk des pièges étant une fonction de l'épaisseur, la valeur moyenne à implémenter dans le modèle devrait alors aussi suivre cette dépendance.

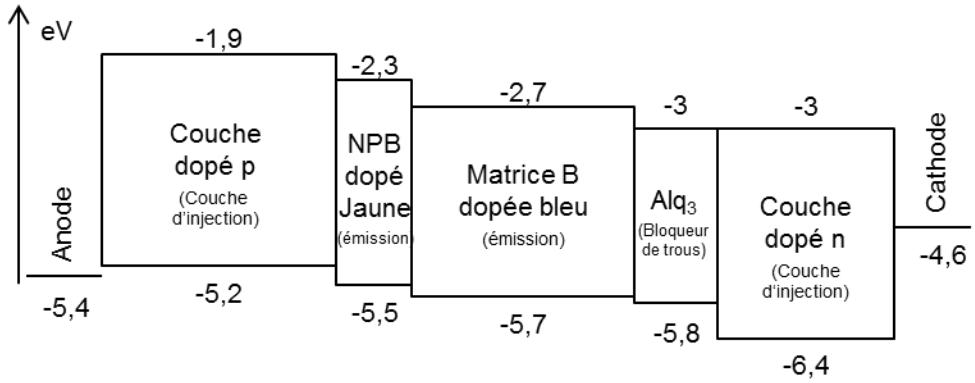


Figure 4. 7 Représentation schématique de l'empilement OLED blanc complet, sujet de l'étude de simulation. Les niveaux HOMO et LUMO sont représentés à titre indicatif.

Concernant les conditions de simulation, les règles suivantes ont été suivies. Les contacts métal-couches dopées sont régis par un modèle d'injection par effet tunnel. Il a été vérifié que le niveau des travaux de sortie des électrodes n'a pas d'impact sur l'injection. Les pièges ont été implémentés. La permittivité des matériaux organiques a été prise égale à 3. Seul un courant unipolaire a été autorisé, courant de trous pour les dispositifs p-i-p et courant d'électrons pour les dispositifs n-i-n. Les couches dopées ont été modélisées avec une approche phénoménologique. Ainsi, il a été vérifié qu'elles remplissaient leur rôle et les paramètres de transport ont été choisis arbitrairement. Seules les valeurs des densités de porteurs de charge induits par dopage ont été prises de la littérature [13]. Les critères qui ont permis de décréter la modélisation d'une couche dopée conforme sont que la caractéristique J-V simulée ne doit pas être bridée par le transport au sein des couches dopées et donc que le champ électrique au sein de ses couches dopées doit être quasi nul face à celui présent dans les couches intrinsèques. La résistance des contacts (ca. 6 Ω) a également été prise en compte pour corriger les caractéristiques J-V expérimentales.

4.3.1. Modèle de mobilité Poole-Frenkel

Ici seront présentés l'ensemble des fits utilisant le modèle de mobilité Poole-Frenkel pour les dispositifs à porteurs de charge unique pour chaque matériau [14].

4.3.1.1. Fit des propriétés de transport de l'Alq_3

L'Alq3 étant majoritairement un transporteur d'électrons, les dispositifs ont une structure de type n-i-n. Les résultats de fit utilisant le modèle Poole-Frenkel pour les différents dispositifs d'Alq_3 sont donnés dans la Figure 4.9. L'évolution des valeurs de profondeur et de densité de pièges ainsi que du paramètre V_0 en fonction de l'épaisseur d'Alq_3 sont représentées respectivement dans les Figure 4.8.a et 4.8.b. Un résumé des erreurs moyennes et erreurs moyennes quadratiques sur chaque fit est donné dans le tableau 4.1. On peut observer que la description du transport des charges se fait correctement pour toutes les épaisseurs mais uniquement à température ambiante. μ_0 est estimée à 10^{-6} cm²/Vs et C à 0,0073 $(cm/V)^{1/2}$ pour toutes les températures.

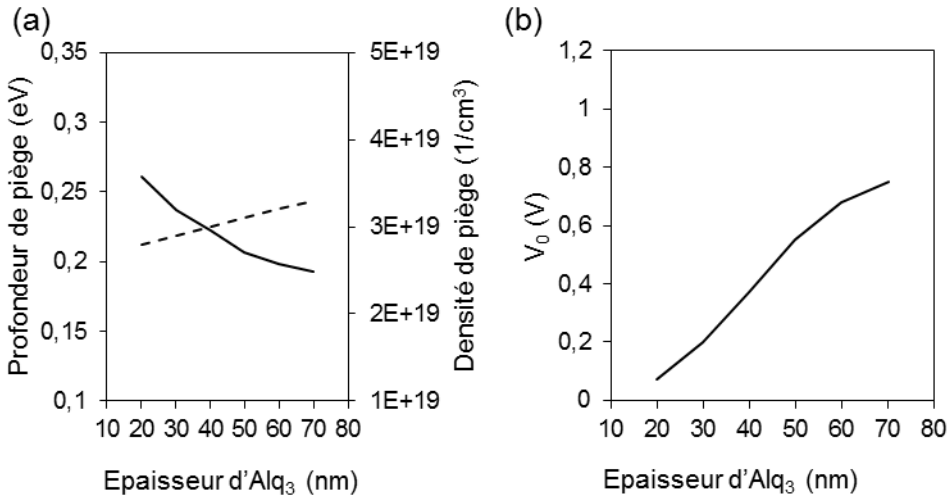


Figure 4. 8 (a) Evolution de la profondeur (trait plein) et de la densité des pièges (tirets) en fonction de l'épaisseur d'Alq_3 dans la simulation (b) Evolution du paramètre V_0 dans la simulation en fonction de l'épaisseur d'Alq_3, à 295K.

	295K		313K		333K	
	σ1	σ2	σ1	σ2	σ1	σ2
20 nm	2,6%	0,94	46,5%	11,06	65,9%	17,02
30 nm	5,0%	1,18	47,9%	0,07	68,7%	0,11
40 nm	3,4%	0,92	46,9%	8,23	70,2%	13,65
50 nm	2,7%	0,38	45,1%	6,85	69,6%	12,34
60 nm	2,7%	0,36	46,2%	6,22	72,2%	11,70
70 nm	2,9%	0,37	46,0%	5,81	72,9%	10,72

Tableau 4. 1 Résumé des erreurs moyennes (σ1) et des erreurs quadratiques moyennes (σ2) sur chaque fit réalisé pour l'Alq3 avec le modèle Poole-Frenkel.

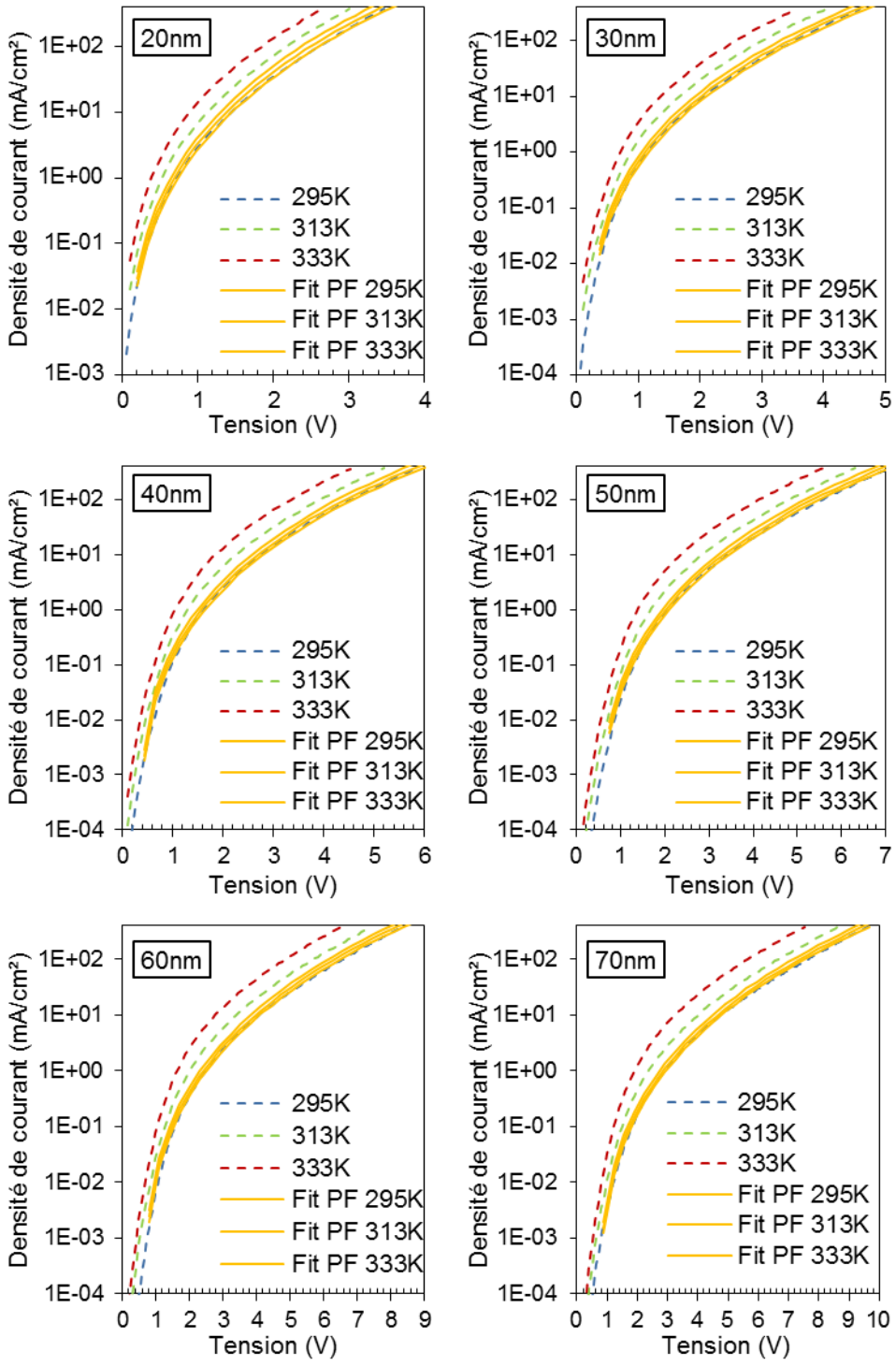


Figure 4. 9 Caractéristiques J-V expérimentales (pointillés) et simulées par modèle de mobilité Poole-Frenkel (PF) (traits pleins) à 295K, 313K et 333K pour le dispositif à porteur de charge unique pour différentes épaisseurs d'Alq_3.

4.3.1.2. Fit des propriétés de transport de Matrice B

Matrice B étant majoritairement un transporteur d'électrons, les dispositifs ont une structure de type n-i-n. Les résultats de fit utilisant le modèle Poole-Frenkel pour les différents dispositifs de Matrice B sont donnés dans la Figure 4.11. L'évolution des valeurs de profondeur et de densité de pièges en fonction de l'épaisseur de Matrice B sont représentées dans la Figure 4.10. Aucune variation du paramètre V_0 n'est requise pour obtenir les fits. Un résumé des erreurs moyennes et erreurs moyennes quadratiques sur chaque fit est donné dans le tableau 4.2. On peut observer que la description du transport des charges se fait correctement pour toutes les épaisseurs mais uniquement à température ambiante. μ_0 est estimée à 10^{-5} cm²/Vs et C à 0,0115 $(cm/V)^{1/2}$ pour toutes les températures.

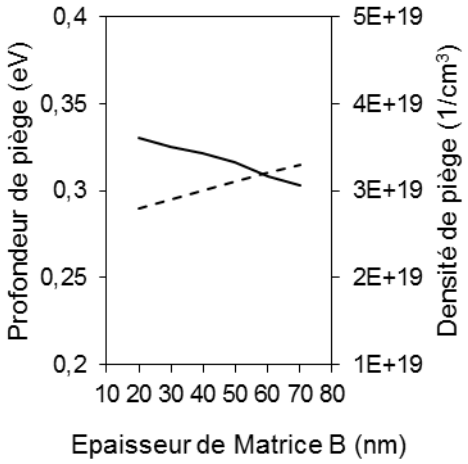


Figure 4. 10 Evolution de la profondeur (trait plein) et de la densité des pièges (tirets) en fonction de l'épaisseur de Matrice B dans la simulation, à 295K.

	297K		313K		333K	
	σ1	σ2	σ1	σ2	σ1	σ2
20 nm	18,8%	1,56	15,5%	6,13	38,3%	11,38
30 nm	9,3%	0,70	22,3%	0,04	45,8%	0,07
40 nm	2,5%	0,54	28,4%	4,09	53,1%	9,31
50 nm	7,1%	0,45	35,8%	4,11	59,1%	9,21
60 nm	5,6%	1,33	34,7%	2,97	61,3%	8,58
70 nm	9,6%	1,25	37,4%	2,87	63,6%	7,64

Tableau 4. 2 Résumé des erreurs moyennes (σ1) et des erreurs quadratiques moyennes (σ2) sur chaque fit réalisé pour Matrice B avec le modèle Poole-Frenkel.

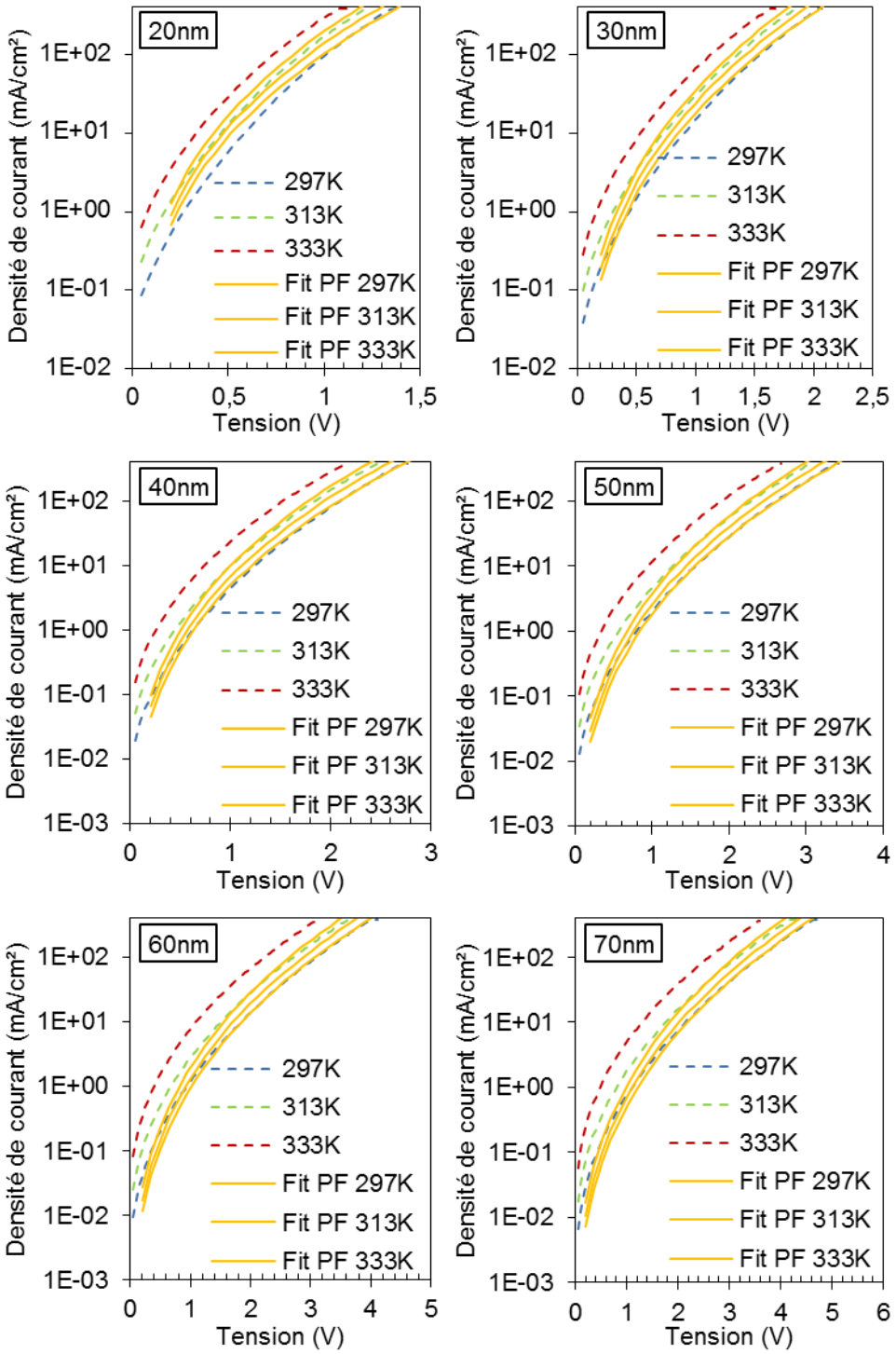


Figure 4. 11 Caractéristiques J-V expérimentales (pointillés) et simulées par modèle de mobilité Poole-Frenkel (PF) (traits pleins) à 295K, 313K et 333K pour le dispositif à porteur de charge unique pour différentes épaisseurs de Matrice B.

4.3.1.3. Fit des propriétés de transport du NPB

Le NPB étant majoritairement un transporteur de trous, les dispositifs ont une structure de type p-i-p. Les résultats de fit utilisant le modèle Poole-Frenkel pour les différents dispositifs de NPB sont donnés dans la Figure 4.13. L'évolution des valeurs de profondeur et de densité de pièges ainsi que du paramètre V_0 en fonction de l'épaisseur de NPB sont représentées respectivement dans les Figure 4.12.a et 4.12.b conformément aux travaux de Chu et al [5]. Un résumé des erreurs moyennes et erreurs moyennes quadratiques sur chaque fit est donné dans le tableau 4.3. On peut observer que la description du transport des charges se fait correctement pour toutes les épaisseurs mais uniquement à température ambiante. μ_0 est estimée à 5.10^{-6} cm²/Vs et C à 0,008 $(cm/V)^{1/2}$ pour toutes les températures.

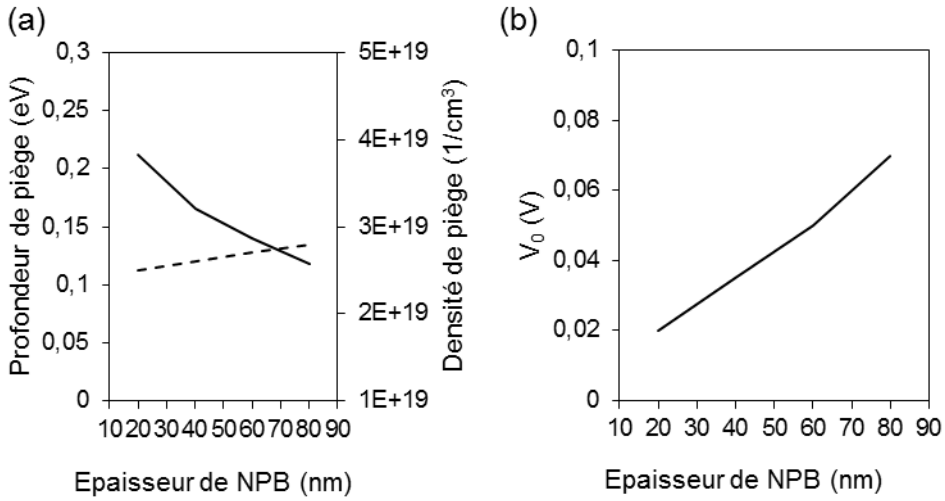


Figure 4. 12 (a) Evolution de la profondeur (trait plein) et de la densité des pièges (tirets) en fonction de l'épaisseur de NPB dans la simulation (b) Evolution du paramètre V0 dans la simulation en fonction de l'épaisseur de NPB, à 295K

	295K		313K		333K	
	σ1	σ2	σ1	σ2	σ1	σ2
20 nm	23,0%	0,57	27,6%	8,53	59,1%	15,42
40 nm	9,2%	0,35	39,7%	0,07	67,4%	0,13
60 nm	2,1%	0,34	48,2%	6,70	72,9%	11,97
80 nm	4,6%	0,56	51,0%	5,95	75,3%	10,77

Tableau 4. 3 Résumé des erreurs moyennes (σ1) et des erreurs quadratiques moyennes (σ2) sur chaque fit réalisé pour le NPB avec le modèle Poole-Frenkel.

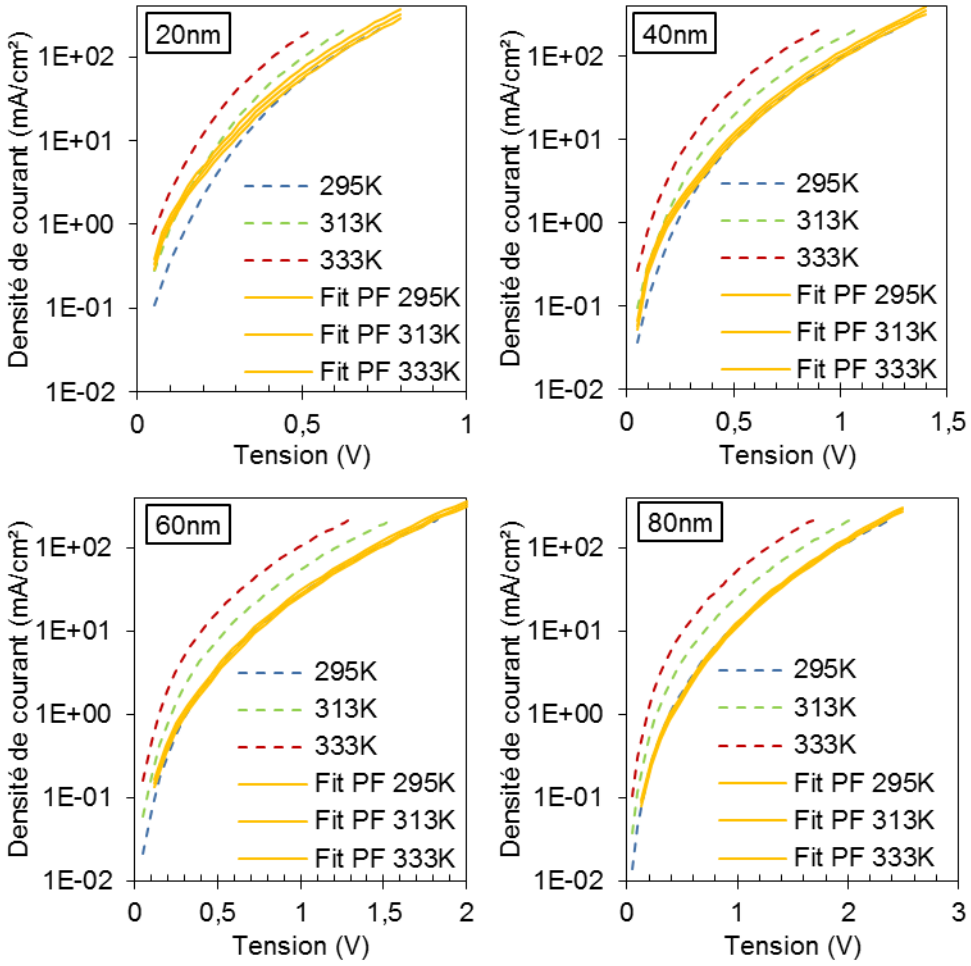


Figure 4. 13 Caractéristiques J-V expérimentales (pointillés) et simulées par modèle de mobilité Poole-Frenkel (PF) (traits pleins) à 295K, 313K et 333K pour le dispositif à porteur de charge unique pour différentes épaisseurs de NPB.

4.3.2. Modèle de mobilité ECDM

Ici seront présentés l'ensemble des fits utilisant le modèle de mobilité ECDM pour les dispositifs à porteurs de charge unique pour chaque matériau [15].

4.3.2.1. Fit des propriétés de transport de l'Alq_3

Les résultats de fit utilisant le modèle ECDM pour les différents dispositifs d'Alq_3 sont donnés dans la Figure 4.15. L'évolution des valeurs de profondeur et de densité de pièges ainsi que du paramètre V_0 en fonction de l'épaisseur d'Alq_3 sont représentées respectivement dans les Figure 4.14.a et 4.14.b. Un résumé des erreurs moyennes et erreurs moyennes quadratiques sur chaque fit est donné dans le tableau 4.4. On peut observer que la description du transport des charges est très bonne pour toutes les épaisseurs et pour toutes les températures. μ_0 est estimée à $2{,}4.10^{-3}$ cm²/Vs, N à $1{,}72.10^{21}$ cm^{-3}, σ à 0,12 eV et T à 0,475 pour toutes les températures.

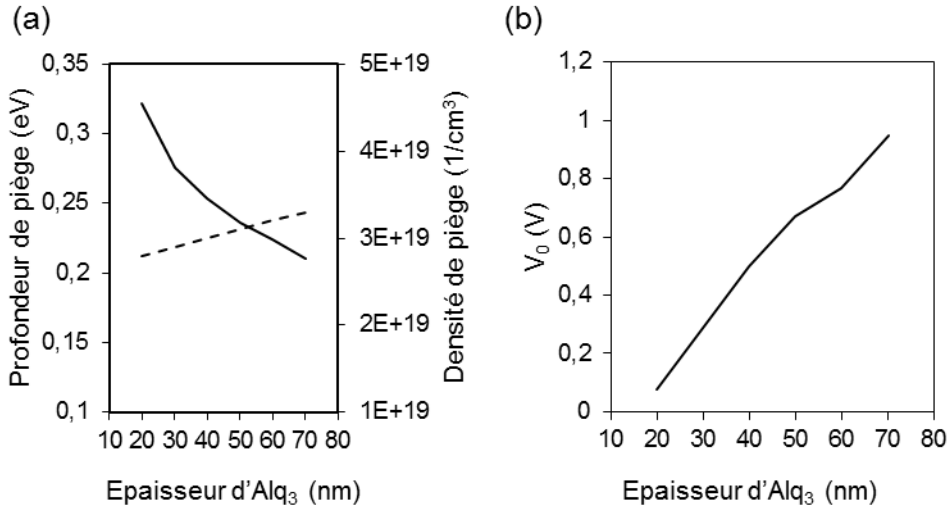


Figure 4. 14 (a) Evolution de la profondeur (trait plein) et de la densité des pièges (tirets) en fonction de l'épaisseur d'Alq3 dans la simulation (b) Evolution du paramètre V0 dans la simulation en fonction de l'épaisseur d'Alq3, à 295K.

	295K		313K		333K	
	σ1	σ2	σ1	σ2	σ1	σ2
20 nm	1,2%	2,42	6,3%	0,70	4,8%	2,50
30 nm	2,7%	1,40	1,4%	0,84	9,2%	1,99
40 nm	1,9%	0,37	1,0%	1,10	3,4%	1,36
50 nm	1,6%	0,58	1,9%	1,55	8,0%	1,48
60 nm	4,4%	1,00	4,8%	1,84	5,7%	2,54
70 nm	5,2%	0,52	3,9%	1,06	3,6%	1,95

Tableau 4. 4 Résumé des erreurs moyennes (σ1) et des erreurs quadratiques moyennes (σ2) sur chaque fit réalisé pour l'Alq3 avec le modèle ECDM.

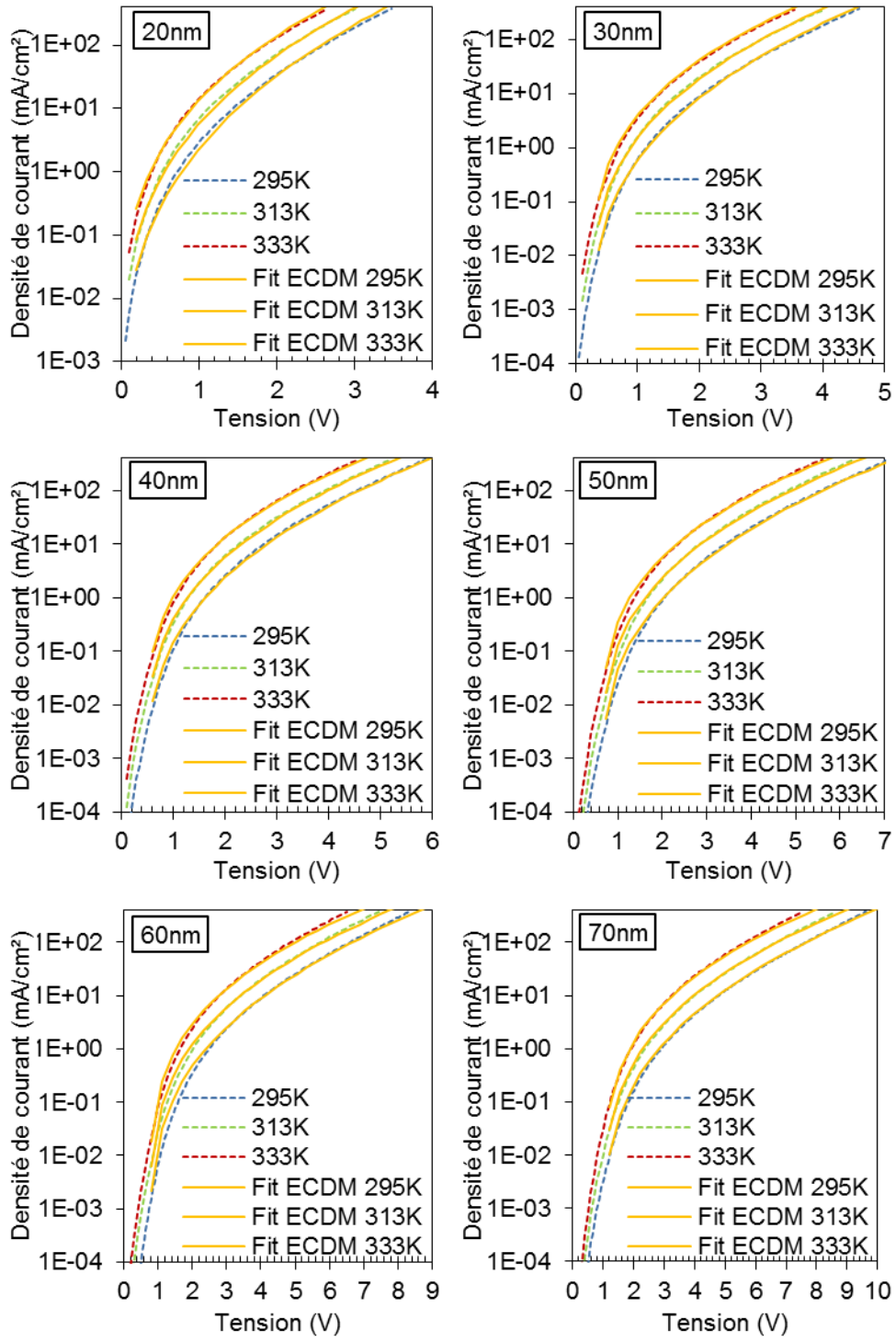


Figure 4. 15 Caractéristiques J-V expérimentales (pointillés) et simulées par modèle de mobilité ECDM (traits pleins) à 295K, 313K et 333K pour le dispositif à porteur de charge unique pour différentes épaisseurs d'Alq_3.

4.3.2.2. Fit des propriétés de transport de Matrice B

Les résultats de fit utilisant le modèle ECDM pour les différents dispositifs de Matrice B sont donnés dans la Figure 4.17. L'évolution des valeurs de profondeur et de densité de pièges en fonction de l'épaisseur de Matrice B sont représentées dans la Figure 4.16. Aucune variation du paramètre V_0 n'est requise pour obtenir les fits. Un résumé des erreurs moyennes et erreurs moyennes quadratiques sur chaque fit est donné dans le tableau 4.5. On peut observer que la description du transport des charges est très bonne pour toutes les épaisseurs et pour toutes les températures. μ_0 est estimée à 5.10^{-2} cm²/Vs, N à $1{,}08.10^{21}$ cm^{-3}, σ à 0,095 eV et T à 0,25 pour toutes les températures.

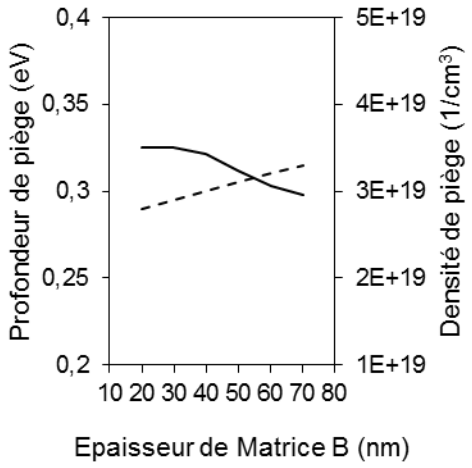


Figure 4. 16 Evolution de la profondeur (trait plein) et de la densité des pièges (tirets) en fonction de l'épaisseur de Matrice B dans la simulation, à 295K.

	297K		313K		333K	
	σ1	σ2	σ1	σ2	σ1	σ2
20 nm	1,0%	5,64	1,0%	5,18	6,2%	10,09
30 nm	2,5%	2,24	2,5%	2,12	1,0%	3,65
40 nm	0,0%	0,67	1,3%	0,09	5,1%	0,48
50 nm	2,9%	0,56	0,6%	0,11	4,8%	0,94
60 nm	5,0%	0,94	3,3%	0,64	7,6%	1,53
70 nm	4,2%	0,54	3,2%	0,63	7,2%	1,71

Tableau 4. 5 Résumé des erreurs moyennes (σ1) et des erreurs quadratiques moyennes (σ2) sur chaque fit réalisé pour Matrice B avec le modèle ECDM.

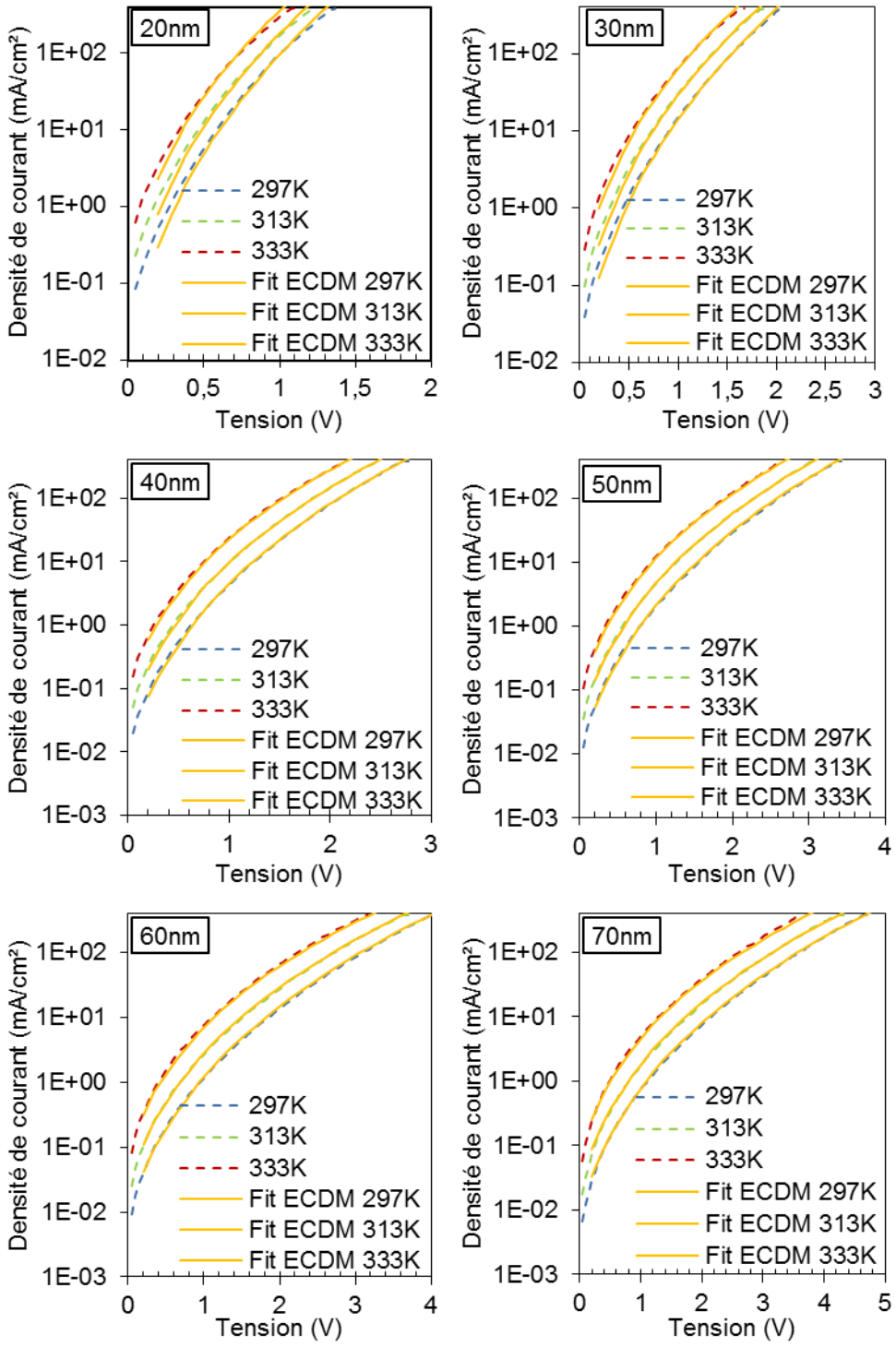


Figure 4. 17 Caractéristiques J-V expérimentales (pointillés) et simulées par modèle de mobilité ECDM (traits pleins) à 295K, 313K et 333K pour le dispositif à porteur de charge unique pour différentes épaisseurs de Matrice B.

4.3.2.3. Fit des propriétés de transport du NPB

Les résultats de fit utilisant le modèle ECDM pour les différents dispositifs de NPB sont donnés dans la Figure 4.19. L'évolution des valeurs de profondeur et de densité de pièges ainsi que du paramètre V_0 en fonction de l'épaisseur de NPB sont représentées respectivement dans les Figure 4.18.a et 4.18.b. Un résumé des erreurs moyennes et erreurs moyennes quadratiques sur chaque fit est donné dans le tableau 4.6. On peut observer que la description du transport des charges est très bonne pour toutes les épaisseurs et pour toutes les températures. L'erreur moyenne et l'erreur quadratique moyenne sont élevées dans le cas 20 nm à cause du léger manque de précision dans la description de la courbe pour les basses densités de courant (<10 mA/cm²). μ_0 est estimée à 1.10^{-1} cm²/Vs, N à 5.10^{19} cm^{-3}, σ à 0,082 eV et T à 0,3 pour toutes les températures.

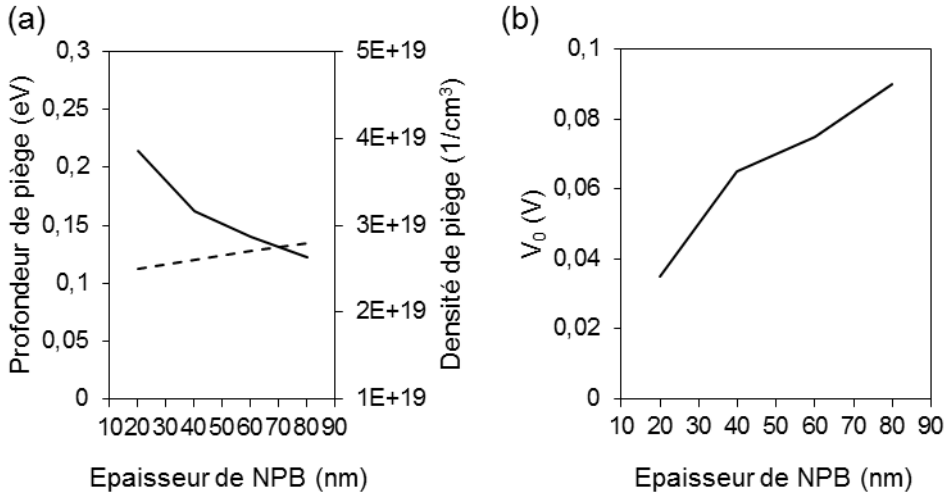


Figure 4. 18 (a) Evolution de la profondeur (trait plein) et de la densité des pièges (tirets) en fonction de l'épaisseur de NPB dans la simulation (b) Evolution du paramètre V0 dans la simulation en fonction de l'épaisseur de NPB, à 295K.

	295K		313K		333K	
	σ1	σ2	σ1	σ2	σ1	σ2
20 nm	10,8%	0,86	15,1%	0,55	16,6%	0,62
40 nm	3,0%	0,59	3,0%	0,83	2,3%	1,08
60 nm	2,3%	0,73	1,9%	0,54	3,7%	1,13
80 nm	9,1%	1,87	2,7%	0,92	1,7%	0,28

Tableau 4. 6 Résumé des erreurs moyennes (σ1) et des erreurs quadratiques moyennes (σ2) sur chaque fit réalisé pour le NPB avec le modèle ECDM.

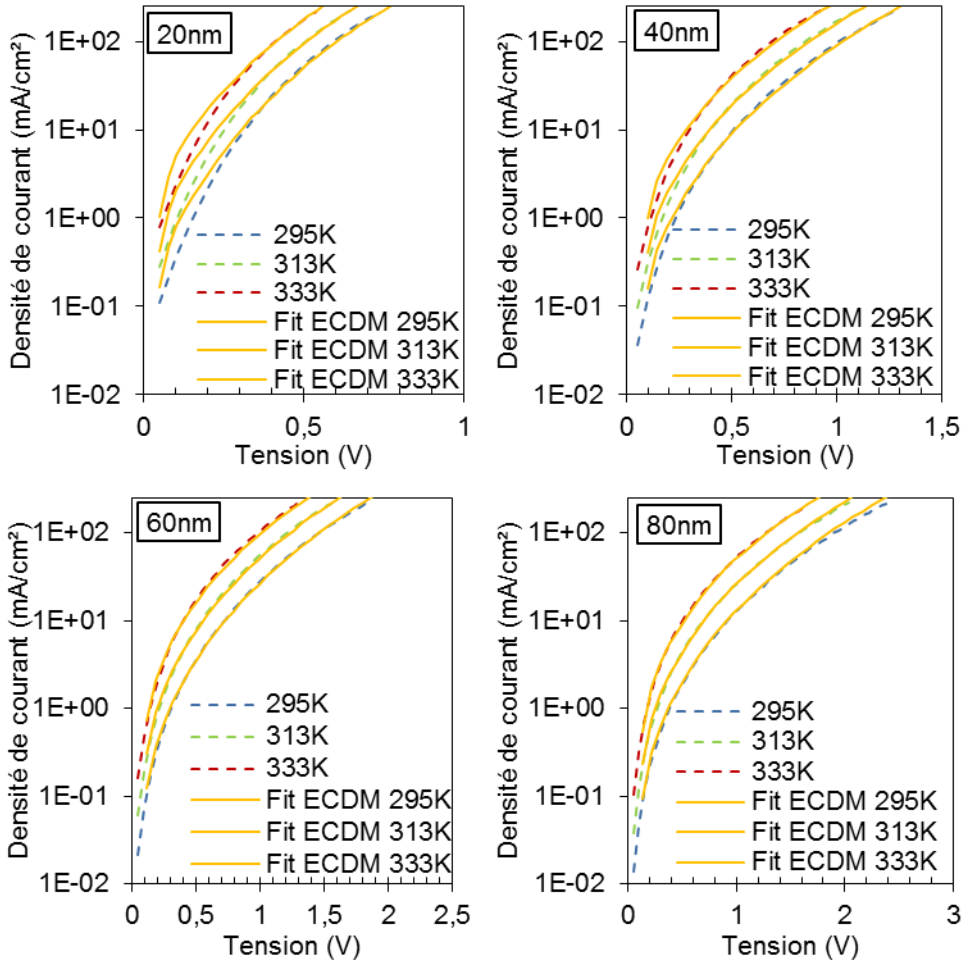


Figure 4. 19 Caractéristiques J-V expérimentales (pointillés) et simulées par modèle de mobilité ECDM (traits pleins) à 295K, 313K et 333K pour le dispositif à porteur de charge unique pour différentes épaisseurs de NPB.

4.3.3. Synthèse des résultats

Une vue globale des résultats permet de commenter plusieurs points. Tout d'abord, il apparait clairement que bien que le modèle Poole-Frenkel décrit correctement les courbes à l'ambiante, le modèle ECDM permet non seulement une meilleure description d'un point de vue qualitatif mais le permet également sur l'ensemble des températures étudiées. Ceci évite ainsi de procéder à une extraction des valeurs pour chaque température. Ensuite, pour l'ensemble des matériaux, l'évolution des caractéristiques de pièges est cohérente. Il apparait notamment que, selon l'hypothèse formulée précédemment, les pièges générés par les interfaces sont plus profonds que les pièges dits bulk, vu que les profondeurs moyennes de pièges augmentent quand l'épaisseur étudiée diminue (cf. Chu et al [5]). Enfin, la différence des valeurs caractéristiques de pièges et

des tensions de seuil V_0 entre les simulations avec le modèle Poole-Frenkel et le modèle ECDM est existante mais légère. Cette différence se comprend car la description du transport de charge est différente entre les modèles. Cependant, l'évolution des paramètres reste cohérente.

Le tableau 4.7 résume l'ensemble des paramètres extraits relatifs aux mobilités ainsi que les paramètres de mobilités implémentés pour les couches dopées. Pour rappel, ces derniers sont arbitrairement choisis pour implémenter la fonction « couche dopée » plutôt que pour décrire physiquement les couches, comme c'est le cas pour les trois matériaux étudiés dans cette section. Les mobilités à champ nul des porteurs minoritaires ont été arbitrairement fixés deux ordres de grandeurs en dessous de leurs homologues majoritaires. Le reste des autres paramètres a été gardé identique aux valeurs des porteurs majoritaires. Ce choix se fonde sur le caractère tranché du transport des charges de chaque matériau (soit HTL soit ETL, aucun matériau ne transporte efficacement les deux types de porteurs). Les valeurs de mobilités trouvées sont de l'ordre de grandeur des valeurs présentées dans la littérature [2,6,16–19].

	Poole-Frenkel		ECDM			
	$\mu_{0,PF}$ cm^2/Vs	C $(cm/V)^{1/2}$	$\mu_{0,ECDM}$ cm^2/Vs	N $1/cm^3$	σ eV	T a.u.
Alq_3 (n)	1e-6	0.0073	2.4e-3	1.72e21	0.12	0.475
Matrice B (n)	1e-5	0.0115	5e-2	1.08e21	0.095	0.25
NPB (p)	5e-6	0.008	1e-1	5e19	0.082	0.3
Couche dopée n (n)	1e-4	0.003	1e-1	8.5e20	0.1	0.2
Couche dopée p (p)	1e-4	0.003	1e-1	4.5e20	0.1	0.2

Tableau 4. 7 Résumé des paramètres de mobilité extraits par processus de fit. On retrouvera les paramètres du modèle Poole-Frenkel : $\mu_{0,PF}$ la mobilité à champ nul et C le coefficient de dépendance en champ électrique. On retrouvera également les paramètres ECDM : $\mu_{0,ECDM}$ la mobilité à champ nul, N la densité d'états, la largeur de la gaussienne de la bande de conduction et T le coefficient de dépendance en température.

4.4. Compilation des paramètres de transport: simulation d'un empilement blanc complet

4.4.1. Conditions de simulation de l'empilement OLED complet

Les conditions de simulation de l'empilement OLED blanc complet tel que décrit dans la Figure 4.7 seront données dans ce paragraphe. Tout d'abord les paramètres de mobilité recensés dans le tableau 4.7 ont été implémentés sans modification.

Ensuite, les paramètres relatifs aux pièges ont été ajustés relativement aux épaisseurs de couches employées dans l'OLED simulée. Des lois expérimentales polynomiales de second ordre ont été dérivées des courbes expérimentales décrivant l'évolution des profondeurs de pièges. Les valeurs correspondantes aux épaisseurs pertinentes ont alors été extrapolées. Ce travail n'a pas été effectué pour les densités de pièges. En effet, la variation de ce paramètre a un impact très réduit sur les courbes J-V simulées, contrairement à la profondeur des pièges. Les valeurs de profondeur de piège extrapolées pour la couche d'Alq_3 de 5 nm sont de 0,3 eV pour le modèle Poole-Frenkel et de 0,384 eV pour le cas où l'ECDM est employé. Les valeurs qui ont permis un fit (montrés dans les sections suivantes) ont été de 0,3 eV pour la simulation avec le modèle Poole-Frenkel et de 0,37 eV dans le cas de l'ECDM. On peut observer que ces valeurs effectives sont très proches des valeurs projetées. Etant donnée la nature du paramètre de profondeur de piège (moyenne des pièges bulk et d'interface, selon l'hypothèse formulée précédemment), la légitimité de la projection de la loi expérimentale sur des domaines d'épaisseurs non inclus dans l'étude d'origine était sujette à des doutes. La concordance observée laisse penser que la méthode de projection est plutôt légitime. Dans le cas des couches d'EML, ce travail n'a pas été réalisé pour la raison suivante. Après discussion avec l'entreprise qui fournit le logiciel, il a été statué qu'il était nécessaire de n'implémenter que les pièges radiatifs (i.e. les dopants émetteurs) si ils étaient présents dans la couche. La justification de cette approche est relative à la manière dont le logiciel traite les données. Cependant, étant donné le caractère confidentiel du code de résolution du logiciel, aucune information supplémentaire n'a été fournie.

Enfin, les paramètres d'excitons ont été implémentés. Etant donné le manque d'information sur les valeurs pour chaque matériau, des valeurs caractéristiques, fournies par la base de données du logiciel, ont été utilisées. Ainsi, la durée de vie des singulets a été fixée à 10^{-8} s, la distance de hopping a été fixée à 10 nm, la distance matrice-dopant a été fixée à 2

nm et le rayon de Förster[3] a été fixé à 3 nm. Ces valeurs sont pertinentes dans le cadre de petites molécules. Les énergies des photons/excitons singulets ont été arbitrairement calculées avec un décalage de 0,1 eV par rapport aux niveaux HOMO/LUMO. Ainsi, ces énergies sont de 2,6 eV pour l'Alq_3, de 3,2 eV pour la couche dopée n, de 3 eV pour le NPB, de 2,6 eV pour matrice B et de 3,1 eV pour la couche dopée p.

4.4.2. Description de l'OLED par le modèle Poole-Frenkel

Les simulations de l'empilement complet avec le modèle Poole-Frenkel ont ainsi été réalisées à 295K, 313K et 333K. Les résultats J-V se trouvent en Figure 4.20 aux côtés des caractéristiques expérimentales [20].

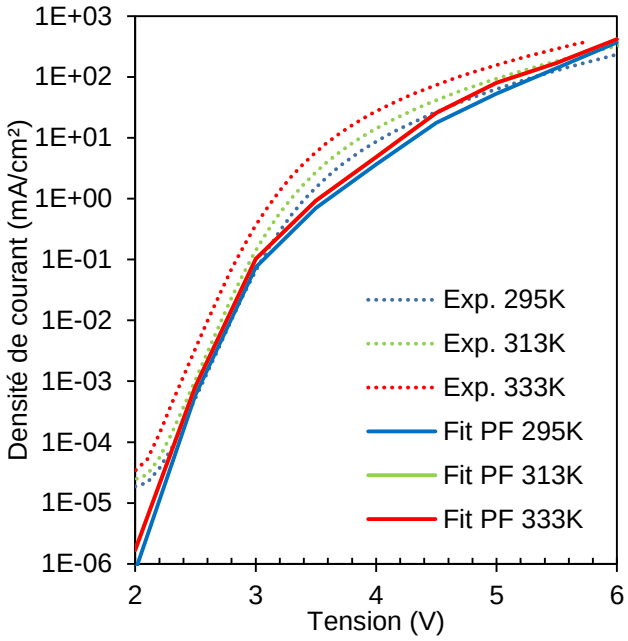
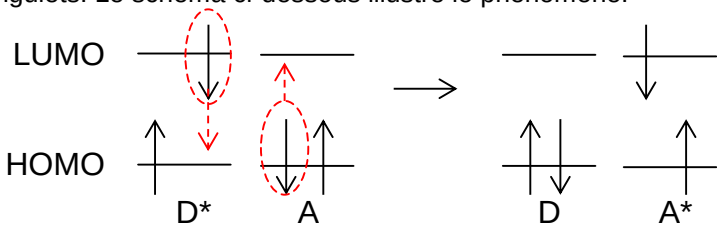


Figure 4. 20 Caractéristiques J-V expérimentales (pointillés) et simulées avec le modèle de mobilité Poole-Frenkel (traits pleins) à 295, 313 et 333K de l'OLED blanche complète présentée en Figure 4.7.

[3] Rayon de Förster : rayon caractéristique du mécanisme de transfert d'énergie de Förster. Ce mécanisme de transfert d'énergie intervient entre deux molécules pour des états singulets. Le schéma ci-dessous illustre le phénomène.



Représentation schématique du transfert d'énergie de Förster

La description des courbes expérimentales par les courbes simulées se fait correctement à température ambiante (295K) mais pas à 313K et à 333K. Sans avoir eu à affiner les valeurs des paramètres de transport, la courbe simulée se situe dans le bon ordre de grandeur des couples densité de courant-tension. L'outil de simulation permet la description des différents régimes de transport aux hautes (ca. 200 mA/cm²) et basses (ca. 10^{-4} mA/cm²) densités de courant. Il est à noter cependant que la courbure des courbes simulées et expérimentales ne concordent pas parfaitement dans la zone médiane (ca. 3,5 V – 4,5 V). Il est difficile de dire en l'état si l'origine de cette inexactitude est liée à la précision des valeurs issues de la méthode d'extraction présentée ici, des valeurs reliées aux excitons ou encore au choix du modèle de mobilité Poole-Frenkel. Pour décorréler la chose, on se propose d'utiliser la même méthode d'extraction, les mêmes paramètres d'excitons et de changer le modèle de mobilité pour le modèle ECDM, supposé être plus précis, comme démontré sur les fits des caractéristiques des dispositifs à porteurs de charge unique. Les résultats sont présentés dans la section suivante.

La très faible dépendance en température du comportement électrique simulé est quant à elle imputable au choix du modèle de mobilité Poole-Frenkel. En effet, l'expression de la mobilité selon ce modèle ne montre aucun paramètre prenant en compte cette dépendance (voir équation 2.11).

4.4.3. Description de l'OLED par le modèle ECDM

Les simulations de l'empilement OLED complet avec le modèle de mobilité ECDM ont été réalisées à 295K, 313K et 333K. Les résultats J-V sont présentés dans la Figure 4.21 au côté des courbes expérimentales.

On peut observer que dans ce cas-ci la description des courbes J-V expérimentales est plus fidèle ; les courbures des courbes simulées sont plus en accord avec celles des courbes expérimentales aussi bien pour les basses densités de courant (ca. 10^{-4}-10^{-3} mA/cm²) que pour les plus élevées (ca. 200 mA/cm²). La description se fait également de la sorte pour les trois températures d'étude : 295K, 313K et 333K. La partie expérimentale pour les très basses tensions (i.e. région 2,0 – 2,4V), non décrite par les courbes simulées, correspond à la combinaison de la densité de courant injecté et de la densité de courant de fuite. Dans cette région, le courant de fuite n'est plus négligeable face au courant injecté. De ce fait la courbe expérimentale ne peut plus être décrite par la simulation. On retrouve également cette région non décrite sur la Figure 4.20 illustrant les simulations avec le modèle Poole-Frenkel.

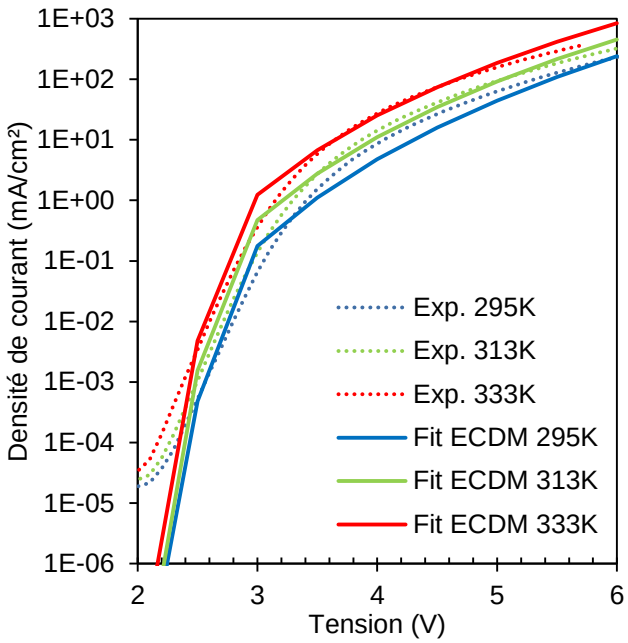


Figure 4. 21 Caractéristiques J-V expérimentales (pointillés) et simulées avec le modèle de mobilité ECDM (traits pleins) à 295, 313 et 333K de l'OLED blanche complète présentée en Figure 4.7.

4.4.4. Comparaison des descriptions

4.4.4.1. Potentiels de diffusion

Le potentiel de diffusion d'un empilement OLED complet est normalement défini par la différence des travaux de sortie des électrodes, divisé par la charge élémentaire. Dans notre cas, nous travaillons avec une structure p-i-n. De ce fait, nous considérerons le potentiel de diffusion comme la différence des niveaux de Fermi hors contact des couches dopées n et p. Ne pouvant caractériser précisément la position de ces niveaux dans nos couches, nous ferons l'hypothèse que les dopages sont efficaces et que les niveaux de Fermi des SCO dopés se retrouvent respectivement proches de leurs niveaux HOMO pour la couche dopée p et LUMO pour la couche dopée n [21]. La différence énergétique entre les niveaux HOMO et LUMO des couches dopées n et p, calculée par rapport aux données fabricant (obtenues par voltampérométrie cyclique), indique 2,2 eV. Le paramètre V_{BI} à implémenter dans la simulation a été un paramètre de fit. Sa valeur est donc arbitrairement choisie pour obtenir la meilleure description possible des courbes J-V expérimentales. On obtient pour les simulations utilisant le modèle de mobilité Poole-Frenkel un potentiel de diffusion de 2,8 V et pour le modèle ECDM un potentiel à 2,3 V. Selon l'hypothèse posée, il apparait que ce potentiel est mieux décrit dans les simulations utilisant le modèle de mobilité ECDM.

Afin de comparer les modèles de mobilité de manière plus poussée, les différentes descriptions des grandeurs internes seront examinées. Le point de comparaison sera arbitrairement fixé pour une tension d'adressage de 5 V et une température de 295K (ambiante). Celui-ci correspond à un point de fonctionnement type des OLEDs pour une application microdisplay. Il sera alors intéressant d'observer quelles différences pourront survenir du choix de modèle de mobilité.

4.4.4.2. Profils des champs électriques

Le premier profil que nous nous proposons d'examiner est celui du champ électrique au sein de l'empilement OLED. Les profils de champ électrique pour les simulations utilisant les modèles Poole-Frenkel et ECDM sont représentés dans la Figure 4.22.

On observera tout d'abord que pour les deux modèles le champ électrique est quasi-nul dans les zones dopées n et p. Ceci est cohérent avec ce que nous savons de la chute de potentiel quasi inexistante au sein de ces couches conductrices [22,23]. Le champ électrique est principalement localisé dans les couches de NPB, Matrice B et Alq_3. Ces couches sont constituées de matériaux intrinsèques. La mobilité des porteurs de charges y est beaucoup plus faible que dans les couches dopées, il est donc a priori normal d'y retrouver l'essentiel du champ électrique.

Par la suite, il apparait que les descriptions du champ électrique divergent légèrement entre les deux modèles de mobilité. Le modèle Poole-Frenkel semble montrer des artéfacts à l'interface Alq_3/couche dopée n et dans les premiers nanomètres de Matrice B, à l'interface avec la couche de NPB. Dans le premier cas, il parait étrange que le champ électrique ait une valeur significative négative. Pour commencer, cela s'oppose au principe d'homogénéité de la couche. Ensuite, cela signifierait une hausse du potentiel dans cette zone alors qu'aucun élément ne le justifie. Dans la seconde situation, le champ électrique dont l'évolution est cohérente au sein de la couche de NPB et dans la seconde partie (45 - 61nm) de la couche de Matrice B, présente une forme particulière dans la zone 34 – 45nm au sein de la couche de Matrice B. Ce que l'on considèrera comme des artefacts de simulation n'apparaissent pas dans le profil de champ électrique décrit dans les calculs implémentant le modèle de mobilité ECDM.

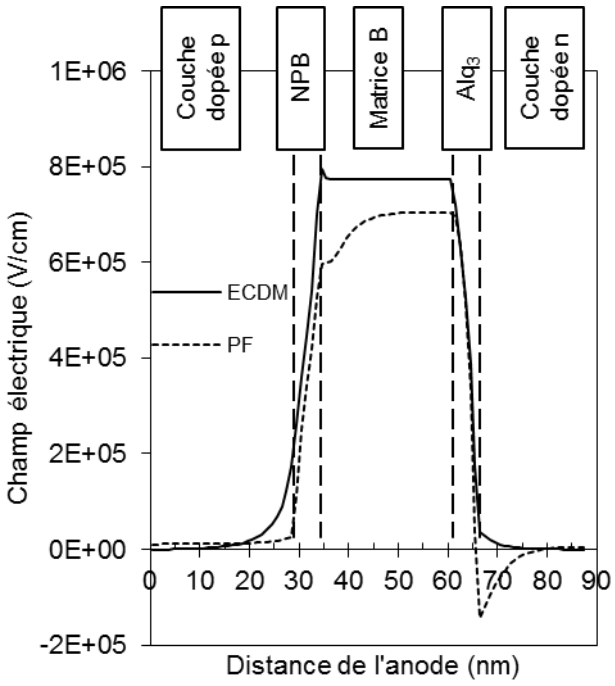


Figure 4. 22 Profils simulés des champs électriques à 5V et 295K en utilisant le modèle Poole-Frenkel (pointillés) et ECDM (traits pleins).

4.4.4.3. Profils des mobilités effectives

Ces artefacts de simulations et les différences de description du profil de champ électrique ont un impact sur la description des mobilités effectives des porteurs de charges au sein de l'empilement. Il est possible de tracer ces valeurs pour les trous et les électrons, pour les deux modèles, sur l'ensemble des couches de l'empilement (voir Figure 4.23).

On montre tout d'abord que bien que les profils quantifient différemment les mobilités effectives vu que les expressions de celles-ci ne sont pas les mêmes, les descriptions restent cohérentes entre les deux modèles et avec les caractères de transport majoritaire des couches. Ainsi on retrouve des mobilités effectives de trous aux valeurs plus élevées que les mobilités effectives d'électrons dans les couches type HTL et vice versa pour les couches type ETL.

Dans un second temps, on remarque que de par la dépendance en champ électrique des valeurs de mobilités, les artefacts indiqués dans la section précédente se retrouvent dans les profils de mobilité. Ainsi, dans la couche dopée n, à l'interface avec la couche d'Alq_3, et dans la couche de Matrice B, à l'interface avec la couche de NPB, on retrouve les divergences entre les deux modèles, observées sur les profils de champs électriques de la Figure 4.22.

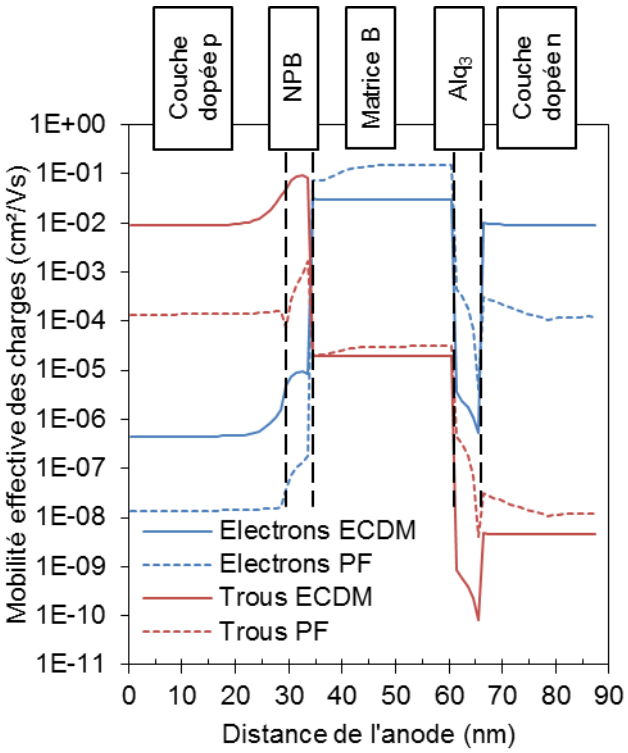


Figure 4. 23 Profils simulés des mobilités effectives des porteurs de charges (électrons en bleu, trous en rouge) à 5V et 295K en utilisant le modèle Poole-Frenkel (pointillés) et ECDM (traits pleins).

4.4.4.4. Profils des densités de courants

Maintenant, poussons la comparaison sur le cas particulier de l'interface NPB/Matrice B. Nous choisissons ce cas-ci car la précision de la description y est d'une importance cruciale. En effet, la zone de recombinaison est supposée, par design, être centrée sur cette interface.

Afin de mieux percevoir l'impact des différences mises en avant, on se propose de tracer en Figure 4.24 les profils de densités de courant de trous, d'électrons et totales pour les modèles Poole-Frenkel et ECDM. Ces profils seront centrés sur l'interface étudiée pour des raisons de lisibilité. On observera en premier lieu que les courbes décrivant les densités de courant de trous et d'électrons s'intersectent pour les deux modèles au niveau de l'interface NPB/Matrice B, correspondant à la zone de recombinaison. Cependant, les descriptions ne sont pas équivalentes : la rencontre des deux courants de trous et d'électrons se décrit sur ca. 10 nm pour le modèle Poole-Frenkel et sur moins de 5 nm pour le modèle ECDM. L'intersection des courants semble symétrique dans le cas ECDM alors qu'elle est clairement asymétrique dans le cas du modèle Poole-Frenkel. On notera que le phénomène pour le modèle Poole-Frenkel se localise

dans la même zone que l'artefact observé sur le profil du champ électrique (i.e. zone 34 – 45 nm).

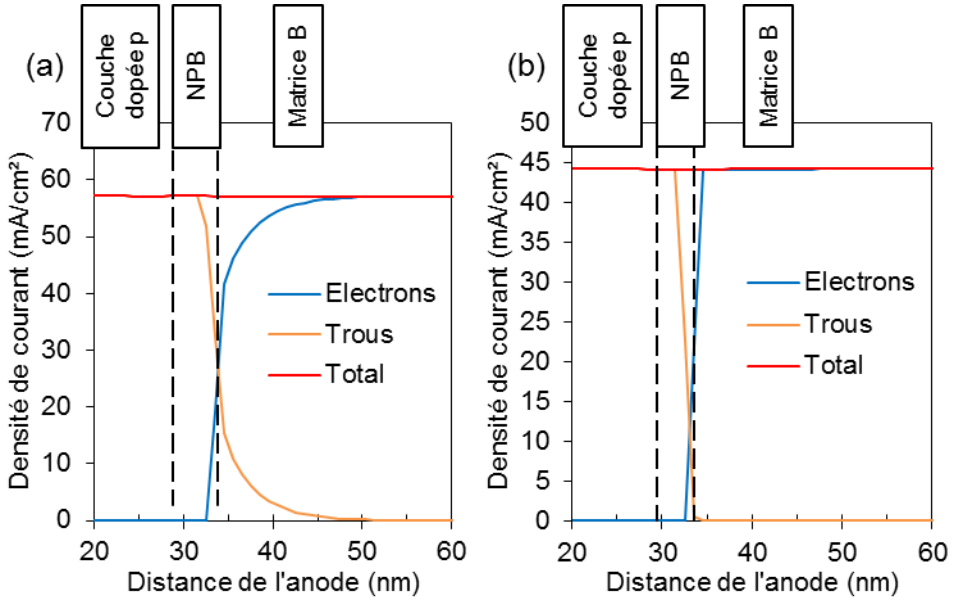


Figure 4. 24 Profils simulés des densités de courant d'électrons (bleu), de trous (orange) et totales (rouge) à 5V et 295K et à l'interface NPB/Matrice B, en utilisant (a) le modèle Poole-Frenkel et (b) ECDM.

4.4.4.5. Profils des porteurs de charges

Un second impact des différences observées se retrouve dans les profils des densités de porteurs de charge au sein de l'empilement. La figure 4.25 résume les profils de densité de trous et d'électrons pour les modèles Poole-Frenkel et ECDM au sein de l'empilement OLED.

On observera dans un premier temps que les descriptions des densités de porteurs de charge sont globalement cohérentes entre les deux modèles. Les couches type ETL comportent plus d'électrons que de trous et vice versa pour les couches type HTL et. Cette observation est vraie à l'exception des descriptions faites dans la couche de Matrice B. En effet selon le modèle Poole-Frenkel, la densité de trous est plus élevée dans cette couche que la densité d'électrons, ce qui parait étrange pour la description d'un matériau type ETL. Dans le cas d'une description par modèle ECDM, la densité d'électrons est supérieure à la densité de trous dans la couche de Matrice B.

Les profils montrent également que les charges sont accumulées à l'interface NPB/Matrice B. Ceci parait cohérent avec le fort différentiel de niveaux HOMO et LUMO ainsi que de mobilité des différents porteurs entre les deux matériaux. Cependant, dans le cas du modèle Poole-Frenkel, on

observe une plus grande accumulation de trous que d'électrons sur les côtés de l'interface alors que l'inverse est observé pour les simulations avec modèle ECDM. Etant donné que pour les deux modèles, les mêmes niveaux HOMO et LUMO sont implémentés, il est probable que l'origine de la différence des descriptions provienne des valeurs de mobilités.

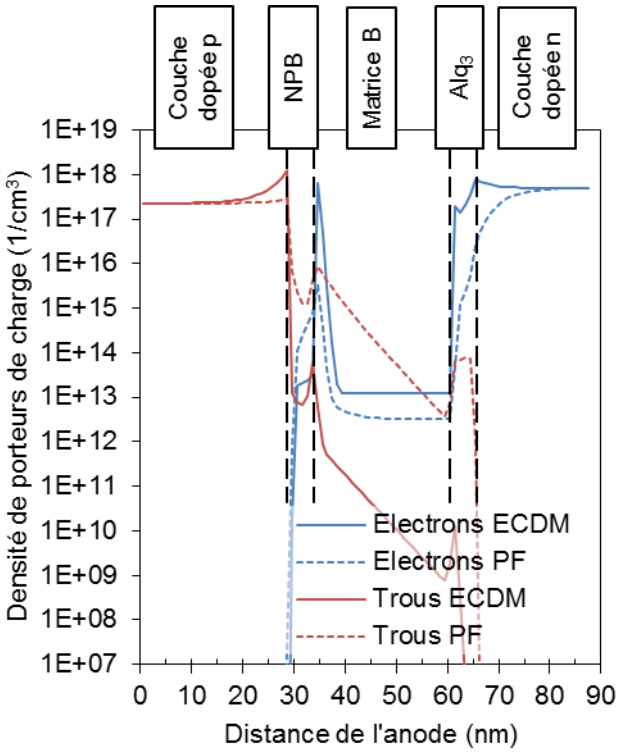


Figure 4. 25 Profils simulés des densités de porteurs de charge (électrons en bleu, trous en rouge) à 5V et 295K en utilisant le modèle Poole-Frenkel (pointillés) et ECDM (traits pleins).

4.4.4.6. Profils de recombinaison des porteurs

Pour finir, nous nous proposons d'examiner les profils de recombinaison des porteurs. Même si les outils de simulation intégrés aux calculs ne permettent pas de déterminer les propriétés d'émission, les paramètres d'excitons implémentés suffisent à avoir une description en profil des recombinaisons des excitons générés. La Figure 4.26 rassemble les profils des densités normalisées de recombinaison de singulets pour différentes tensions d'adressage et pour les deux modèles. Nous ne nous intéresserons pas ici à la dimension quantitative des informations apportées par ces profils étant donnée l'origine des paramètres liés aux excitons.

Suivant une approche qualitative, on observera qu'un déplacement du pic du profil de recombinaison, se déplaçant vers l'intérieur de la couche

de Matrice B, en fonction de la tension n'est calculé qu'avec les simulations utilisant le modèle ECDM. Cette observation est à mettre en parallèle avec la modification du spectre d'émission de l'OLED expérimentale en fonction de la tension. Ce changement du point de couleur est illustré en Figure 4.27. En effet, l'OLED ne présente un point de couleur blanc (CIE) qu'à un point de fonctionnement donné. Pour les tensions plus basses, le spectre montre une composante jaune graduellement plus présente et plus la tension d'adressage augmente, plus le spectre voit sa composante bleue augmenter. Etant donné que le dopant bleu se situe au sein de la couche Matrice B et que le dopant jaune se situe au sein de la couche de NPB, il parait plausible que le changement de couleur en fonction de la tension, observé expérimentalement, ait pour origine un déplacement de la zone de recombinaison vers l'intérieur de la couche de Matrice B, comme décrit par les simulations fondées sur le modèle ECDM. L'hypothèse selon laquelle la dépendance en champ électrique et en densité de porteur de charge des mobilités créent des équilibres de charges différents à chaque tension constitue selon nous la meilleure explication du phénomène. La non-description du phénomène par le modèle Poole-Frenkel en découlerait également, à la vue des profils mis en avant dans les sections précédentes.

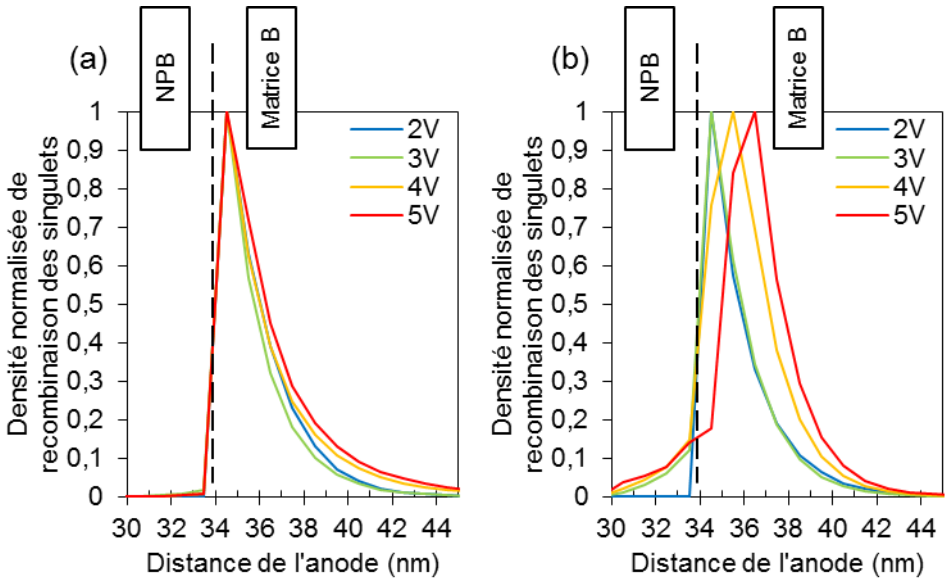


Figure 4. 26 Profils simulés des densités normalisées de recombinaison des singulets à l'interface NPB/Matrice B à 295K pour différentes tensions d'adressage, en utilisant (a) le modèle Poole-Frenkel et (b) ECDM.

4.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré qu'il était possible d'extraire des paramètres de mobilité et de pièges de SCOs en faisant coïncider les caractéristiques J-V simulées et expérimentales de dispositifs à porteurs de

charges unique. Des dispositifs à l'architecture p-i-p ont été utilisés pour caractériser les matériaux HTL et des dispositifs n-i-n pour les matériaux ETL. La démonstration du processus d'extraction de paramètres a été faite avec deux modèles de mobilité : le modèle Poole-Frenkel, de 1ère génération, et l'ECDM, modèle de 2nd génération. Il a été montré que le choix du modèle de mobilité a une importance tant dans la qualité du fit que dans la possibilité de décrire le comportement électrique en température. Le constat a aussi été fait que les valeurs caractéristiques des pièges étaient fonctions de l'épaisseur de matériau étudiée. Pour obtenir les fits, un potentiel dit de seuil a dû être implémenté en fonction de l'épaisseur. Une saturation de la valeur de ce paramètre a été observée pour les épaisseurs étudiées les plus importantes. L'hypothèse a été faite que ce paramètre est représentatif de la différence en énergie des niveaux de transport affectés par la courbure des bandes, ce phénomène affectant le matériau avec une dépendance en épaisseur.

Les paramètres de tous les matériaux employés dans l'empilement OLED dont on a voulu simuler le comportement électrique ont été extraits par ce processus pour les deux modèles de mobilité. Des lois empiriques ont permis d'extrapoler les valeurs caractéristiques des pièges aux épaisseurs employées. Les données matériau de transport implémentées dans deux ensembles de simulations ont permis de simuler la caractéristique J-V expérimentale de l'empilement OLED à l'ambiante. L'ensemble utilisant le modèle ECDM a également décrit le comportement de l'empilement en température. Un ensemble de profils des grandeurs physiques intrinsèques à l'empilement a été analysé et a permis de comparer les modèles de mobilité. Bien que le modèle ECDM soit plus compliqué à implémenter (4 paramètres de mobilité à extraire contre 2 pour Poole-Frenkel), il semble, à la lumière des comparaisons, qu'une meilleure description des propriétés électriques de l'OLED soit réalisée par le modèle ECDM.

Grâce à l'outil de simulation on a pu constater qu'il y avait bien une accumulation de charge à l'interface de recombinaison quel que soit le modèle de mobilité employé. Ces accumulations aux interfaces sont potentiellement à l'origine des dégradations observées des empilements OLED [24–27]. Nous nous proposons alors de décrire dans le chapitre 5 le développement d'une architecture OLED pour palier au problème d'accumulation de charges, afin d'augmenter la durée de vie des dispositifs.

Références :

1. Knapp, E., Häusermann, R., Schwarzenbach, H. U. & Ruhstaller, B. Numerical simulation of charge transport in disordered organic semiconductor devices. *J. Appl. Phys.* **108,** 054504 (2010).

2. Schober, M., Olthof, S., Furno, M., Lüssem, B. & Leo, K. Single carrier devices with electrical doped layers for the characterization of charge-carrier transport in organic thin-films. *Appl. Phys. Lett.* **97,** 013303 (2010).

3. Schober, M. *et al.* Quantitative description of charge-carrier transport in a white organic light-emitting diode. *Phys. Rev. B* **84,** 165326 (2011).

4. Olthof, S., Tress, W., Meerheim, R., Lüssem, B. & Leo, K. Photoelectron spectroscopy study of systematically varied doping concentrations in an organic semiconductor layer using a molecular p-dopant. *J. Appl. Phys.* **106,** 103711 (2009).

5. Chu, T.-Y. & Song, O.-K. Thickness dependence of the trap states in organic thin film of N,N[sup ']-bis(naphthalen-1-yl)-N,N[sup ']-bis(phenyl) benzidine. *Appl. Phys. Lett.* **91,** 073508 (2007).

6. Chu, T.-Y. & Song, O.-K. Hole mobility of N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl) benzidine investigated by using space-charge-limited currents. *Appl. Phys. Lett.* **90,** 203512 (2007).

7. Ruiz, R., Papadimitratos, A., Mayer, a. C. & Malliaras, G. G. Thickness Dependence of Mobility in Pentacene Thin-Film Transistors. *Adv. Mater.* **17,** 1795–1798 (2005).

8. Boizot, J. Optimisation de la durée de vie de micro-écrans vidéo à diodes électroluminescentes organiques. (2012).

9. Vries, R. J. De, Mensfoort, S. L. M. Van, Janssen, R. A. J. & Coehoorn, R. Relation between the built-in voltage in organic light-emitting diodes and the zero-field voltage as measured by electroabsorption. *Phys. Rev. B* **81,** 125203–1 (2010).

10. Mingebach, M., Deibel, C. & Dyakonov, V. Built-in potential and validity of Mott-Schottky analysis in organic bulk heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B* **84,** 153201–1 (2011).

11. Gao, W. & Kahn, A. Effect of electrical doping on molecular level alignment at organic–organic heterojunctions. *Appl. Phys. Lett.* **82,** 4815 (2003).

12. Koch, N. *et al.* Conjugated organic molecules on metal versus polymer electrodes: Demonstration of a key energy level alignment mechanism. *Appl. Phys. Lett.* **82,** 70 (2003).

13. Lee, J.-H. *et al.* Homogeneous dispersion of organic p-dopants in an organic semiconductor as an origin of high charge generation efficiency. *Appl. Phys. Lett.* **98,** 173303 (2011).

14. Bouzid, K., Kanaan, H. & Doyeux, H. Determination of electrical properties of OLED materials through combined measurements and simulation of single carrier devices . in *Proc. ICOE'12* (2012).

15. Bouzid, K., Kanaan, H., Maindron, T. & Viasnoff, E. Building Up Electrical Modeling of a White Fluorescent Top-Emitting Organic Light Emitting Device : Material Parameter Extraction and Impact of Poole Frenkel and ECDM Mobility Models. in *Proc. SID'14* **013,** (2014).

16. Hofmann, S., Rosenow, T. C., Gather, M. C., Lüssem, B. & Leo, K. Singlet exciton diffusion length in organic light-emitting diodes. *Phys. Rev. B* **85,** 245209 (2012).

17. Mu, H. *et al.* Temperature dependence of electron mobility, electroluminescence and photoluminescence of Alq 3 in OLED. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **41,** 235109 (2008).

18. Burrows, P. E. *et al.* Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices. *J. Appl. Phys.* **79,** 7991 (1996).

19. Van Mensfoort, S. L. M., Shabro, V., de Vries, R. J., Janssen, R. a. J. & Coehoorn, R. Hole transport in the organic small molecule material α-NPD: evidence for the presence of correlated disorder. *J. Appl. Phys.* **107,** 113710 (2010).

20. Bouzid, K., Kanaan, H. & Doyeux, H. Electrical Modeling of a Full Stack Fluorescent Dual Emitter White PIN OLED. in *Proc. IDW/AD'12* (2012).

21. Lüssem, B., Riede, M. & Leo, K. Doping of organic semiconductors. *Phys. Status Solidi* **210,** 9–43 (2013).

22. Zhou, X. *et al.* Very-low-operating-voltage organic light-emitting diodes using a p-doped amorphous hole injection layer. *Appl. Phys. Lett.* **78,** 410 (2001).

23. Pfeiffer, M. *et al.* Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes. *Org. Electron.* **4,** 89–103 (2003).

24. Aziz, H. Degradation Mechanism of Small Molecule-Based Organic Light-Emitting Devices. *Science (80-.).* **283,** 1900–1902 (1999).

25. Kondakov, D. Y., Sandifer, J. R., Tang, C. W. & Young, R. H. Nonradiative recombination centers and electrical aging of organic light-emitting diodes: Direct connection between accumulation of trapped charge and luminance loss. *J. Appl. Phys.* **93,** 1108 (2003).

26. Kondakov, D. Y. Role of chemical reactions of arylamine hole transport materials in operational degradation of organic light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **104,** 084520 (2008).

27. Popovic, Z. D. & Aziz, H. Reliability and Degradation of Small Molecule-Based. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **8,** 362–371 (2002).

5. CHAPITRE 5
OPTIMISATIONS ELECTRIQUES: ACCUMULATION DES CHARGES A L'INTERFACE ET DUREE DE VIE

SOMMAIRE

5.1. Ingénierie de la zone de recombinaison: introduction du « mixed host » Matrice B:NPB 140

5.1.1. Objectifs et méthodologie de design des MH-OLEDs 140

5.1.2. Détermination du comportement ambivalent du MH SMB013:NPB via la variation du taux de mélange 142

5.1.3. Stabilité du point de couleur en tension 148

5.1.4. Impact sur la durée de vie des dispositifs 154

5.2. Vers une caractérisation des produits et mécanismes de dégradations dans l'OLED 163

5.2.1. Introduction à la caractérisation par TOF-SIMS 163

5.2.2. Profil de l'empilement OLED non vieilli 164

5.2.3. Comparaison des profils d'OLED vieillies 166

5.2.4. Analyse TOF-SIMS par cluster d'Ar 168

5.3. Conclusion 170

Dans ce chapitre nous allons voir comment nous avons modifié l'architecture de l'empilement OLED afin de répondre au constat fait en fin de chapitre 4. Cette modification conservant les matériaux de l'empilement originel, introduira une modification de la durée de vie du dispositif et de ses propriétés d'émission en fonction de la tension. La problématique de durée de vie sera complétée par la présentation des premiers résultats provenant de l'adaptation d'une technique de caractérisation destructive aux empilements OLED. Les premiers éléments de réponses apportés par la technique seront complétés par une série d'expériences sur les taux de dopage des couches d'injection.

5.1. Ingénierie de la zone de recombinaison: introduction du « mixed host » Matrice B:NPB

5.1.1. Objectifs et méthodologie de design des MH-OLEDs

Afin de palier à l'accumulation des charges, on a abordé la situation de la manière suivante. Le design de l'empilement (choix des matériaux, épaisseurs des couches etc…) détermine les propriétés électriques de l'OLED. La solution la plus communément utilisée est de tester de nouveaux matériaux au sein de l'empilement en les choisissant de manière à ce que leurs propriétés de transport et de résilience soient meilleures que celles de leurs prédécesseurs. Bien qu'il y ait du travail à faire sur la formulation des SCOs, cette approche crée une dissymétrie dans l'effort à fournir entre chimistes et physiciens. Cette situation est connue dans la thématique de durée de vie des dispositifs OLED bleus phosphorescents. De ce fait, l'introduction de matériaux ambivalents et de mélanges de matériaux HTL et ETL renforçant les abords de la zone de recombinaison ont été rapportés dans le cadre des dispositifs bleus phosphorescents [1–5] mais aussi pour des émissions dans le vert à base d'Alq_3 [6–9]. En 2011, trois rapports [10–12] d'implémentation de tels mélanges dans des structures d'OLED blanches ont été présentés et démontrent une amélioration de la durée de vie des dispositifs par rapport à leurs versions de référence. Les différentes manières de créer des profils de mélange ont également été étudiés par Lee et al [13,14] et Ma et al [15].

Dans notre cas on conservera une approche classique du mélange (i.e. mélange uniforme des matériaux) de cette couche de matrices (mixed host (MH) en anglais). Nous nous proposons par contre d'étendre ces études à nos matériaux et sur des empilements p-i-n à l'état de l'art à base d'émetteurs fluorescents, et ce avec une contrainte sur les performances électro-optiques et le point de couleur. L'objectif est d'obtenir un matériau

capable de transporter de manière quasi-équivalente aussi bien les électrons que les trous. Avec un tel matériau, une zone de recombinaison plus large que dans le cas d'une hétérojonction simple devrait apparaitre , favorisant l'interpénétration des profils de densités de trous et d'électrons au niveau de la dite-couche. L'objectif est d'ajouter une dimension à la zone de recombinaison, considérée classiquement comme une quasi-interface. Pour ce faire nous allons créer un mélange Matrice B:NPB, à insérer au niveau de la zone de recombinaison. En effet, la Matrice B et le NPB sont respectivement des matériaux employés comme ETL et HTL et sont également les matrices des dopants couleurs bleu et jaune. Un savant mélange des deux devrait a priori fournir un matériau bipolaire.

Afin de déterminer le ratio de Matrice B et de NPB idéal, il convient de choisir une méthode appropriée à la situation. Kim et al [16] propose de façon ingénieuse l'utilisation des dispositifs à porteur de charge unique dans leurs deux versions, p-i-p et n-i-n, afin de caractériser les propriétés de transport des trous et des électrons pour différents ratio de mélange. Cette approche est pertinente dans le cas où la dépendance en champ électrique de la mobilité des porteurs de charges dans les deux matériaux est équivalente. Dans le cas où les dépendances en champ électrique sont significativement différentes, la dépendance du courant de trous et d'électrons en fonction de la tension, héritée des propriétés de chacun des matériaux, sera différente. Le phénomène est illustré en Figure 5.1 pour des essais de mélange Matrice B:NPB de 3:1, 1:1 et 1:3. Les dispositifs p-i-p et n-i-n des trois mélanges ont été fabriqués et caractérisés. Il se pose alors la question du critère pour déterminer le ratio adéquat. En considérant un mélange donné, l'intersection des courbes de densité de courant représente la tension à laquelle le mélange se comporte comme un matériau bipolaire. Le mélange présentant une intersection de ses deux courbes, à une tension à laquelle le champ électrique dans le dispositif serait équivalent à celui vu par le mélange dans l'empilement complet à la tension du point de fonctionnement de l'OLED, pourrait être considéré comme le ratio idéal. Hors, il parait difficile de déterminer quantitativement la valeur du champ électrique dans le mélange au sein d'un empilement OLED complet. De plus, cela suppose l'hypothèse qu'il serait constant dans la couche alors qu'aucun élément ne le prouve (voir le champ électrique des couches NPB et Alq_3 dans la Figure 4.22).

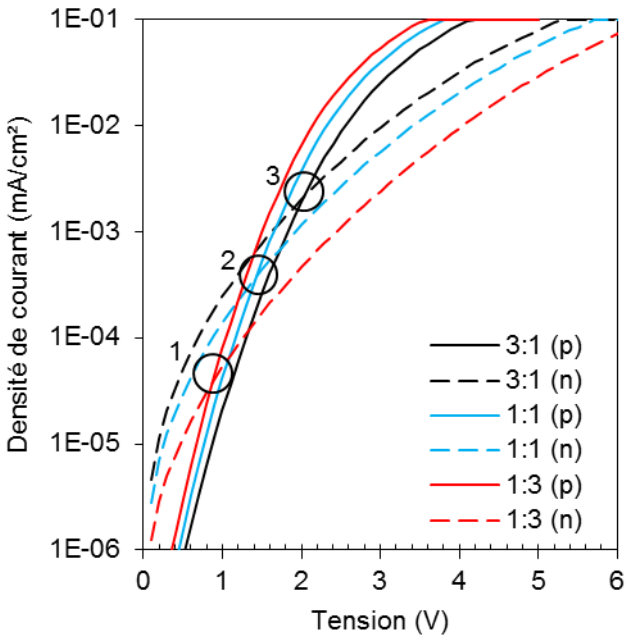


Figure 5. 1 Caractéristiques J-V des dispositifs à porteurs de charge unique p-i-p (traits pleins) et n-i-n (tirets) de 20 nm Matrice B:NPB pour 3 ratios : 3:1, 1:1 et 1:3. Les intersections des courbes de densité de courant de trous et d'électrons pour les mélanges identiques sont encerclées et numérotées.

C'est pour ces raisons que nous avons choisi de procéder par des tests in-situ (i.e. en implémentant les différentes versions de la couche MH dans l'empilement complet).

5.1.2. Détermination du comportement ambivalent du MH SMB013:NPB via la variation du taux de mélange

- Etude préliminaire

Avant de présenter les résultats, il convient de discuter de la définition de l'empilement de référence. Jusqu'ici, l'empilement étudié était celui illustré en Figure 4.7. Seulement, il sera difficile de remplacer une portion de la couche de NPB par un mélange Matrice B:NPB car celle-ci ne fait que 5 nm d'épaisseur. Une étude préliminaire visant à s'assurer qu'augmenter l'épaisseur de la couche de NPB dopé jaune de l'empilement de référence à 10 nm n'affectait pas les performances électro-optiques de l'OLED a alors été réalisé. Avec 10 nm de NPB dopé jaune dans l'empilement de référence, il sera possible d'en remplacer par exemple 5 nm par un mélange MH. Afin de conserver la dimension de la microcavité

et la position de la zone de recombinaison au sein de celle-ci, il a été retiré 5 nm à la couche dopée p lorsqu'il a été ajouté 5 nm à la couche de NPB dopé jaune.

Les résultats de l'expérience sont présentés dans les figures suivantes. La Figure 5.2 montre pour les deux configurations de NPB les caractéristiques JVL des empilements. La Figure 5.3 montre quant à elle les spectres d'émissions normalisés correspondants (spectres pris à ~1500 cd/m², luminance correspondant à un point de fonctionnement pré filtres colorés). On peut voir qu'aucune différence significative n'existe entre les deux empilements selon ces critères. Les caractéristiques J-V et L-V sont quasi-identiques. Il en va de même pour les spectres d'émissions normalisés. Le ratio jaune/bleu reste le même dans les deux configurations d'empilement.

Pour l'ensemble des expériences liées au développement des couches MH, l'empilement de la Figure 5.4 sera considéré comme la référence (NPB à 10 nm).

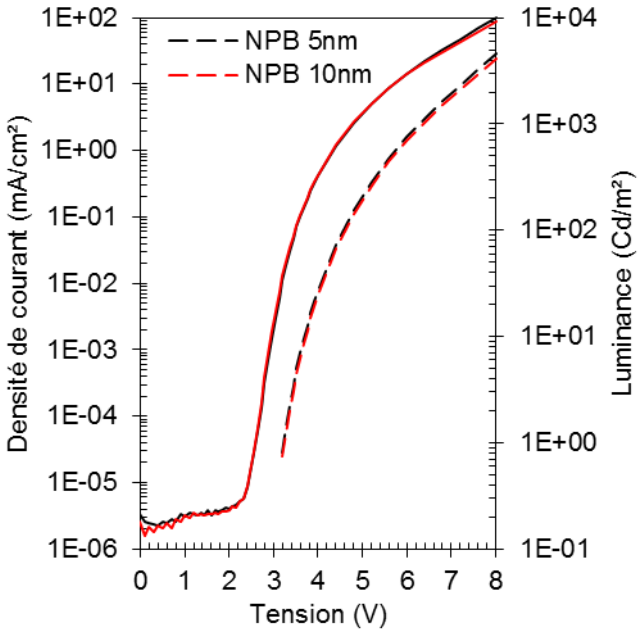


Figure 5. 2 Caractéristiques JV (traits pleins) et LV (tirets) pour l'empilement OLED dans sa configuration NPB dopé jaune à 5nm d'épaisseur (courbes noires) et à 10nm d'épaisseur (courbes rouges)

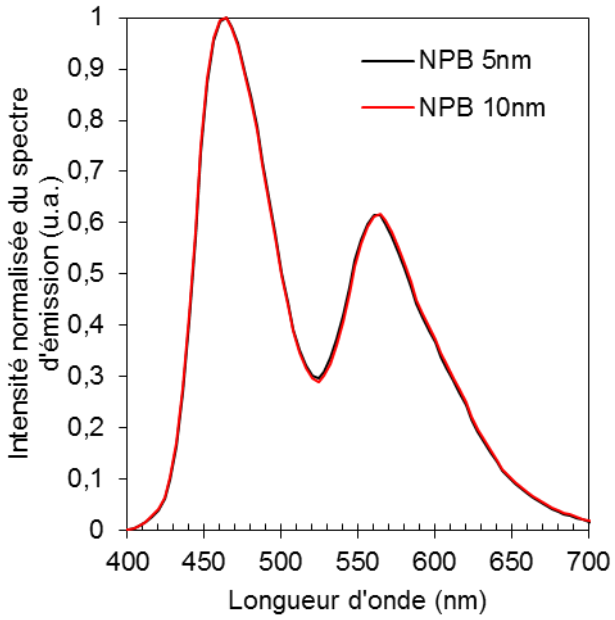


Figure 5. 3 Spectres d'émission normalisés de l'empilement OLED dans sa configuration NPB dopé jaune à 5nm (courbe noire) et NPB dopé jaune à 10nm (courbes rouge)

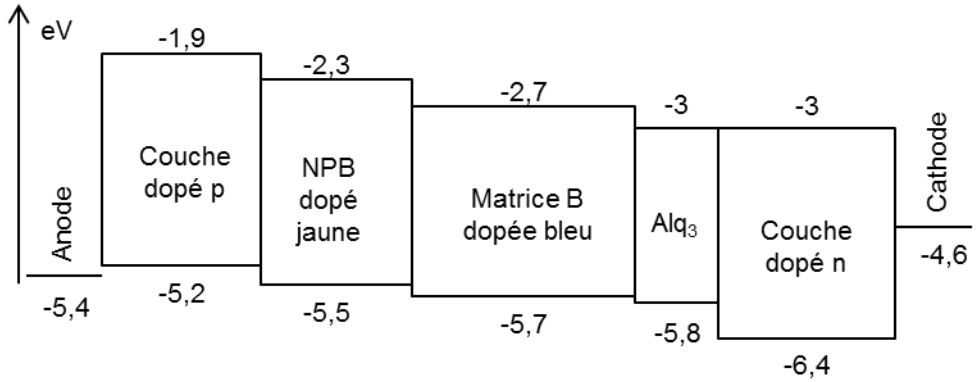


Figure 5. 4 Empilement OLED de référence pour l'étude sur le mélange Matrice B:NPB. L'épaisseur de la couche de NPB dopé jaune est fixée à 10nm au lieu de 5nm pendant que l'épaisseur de la couche dopée p est fixée à 24nm au lieu de 29nm

- Etude du ratio du mélange Matrice B:NPB

Afin d'étudier l'impact du ratio du mélange Matrice B:NPB, nous avons donc fabriqué des structures illustrées sur la Figure 5.5, issues de la modification de la structure de la Figure 5.4. Les structures ont été fabriquées sur le même wafer pour les raisons explicitées dans le Chapitre 3. Quatre ratios du mélange Matrice B:NPB ont été testés pour les couches I et II: 0:1/1:0 (référence), 4:1/4:1, 6:1/6:1 et enfin 9:1/ 9:1. Les couches I et

II ont une épaisseur arbitrairement choisie de 5 nm chacune. Les ratios ont été choisis par rapport aux mobilités à champ nul de Matrice B et de NPB.

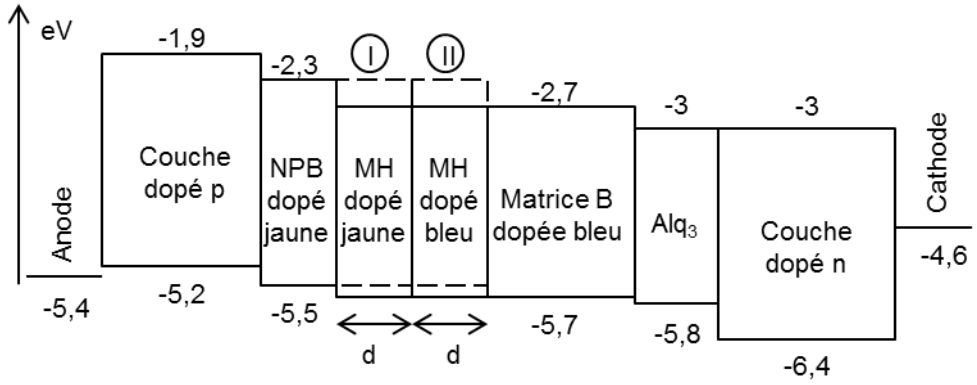


Figure 5. 5 Empilement OLED employé pour l'étude des couches MH (Mixed Host) d'épaisseur d.

Les résultats de caractérisation JVL de ces dispositifs sont présentés en Figure 5.6. Les efficacités en courant en fonction de la tension sont présentées en Figure 5.7. Les spectres d'émission normalisés sont montrés en Figure 5.8.

Les caractéristiques JVL des dispositifs diffèrent légèrement en fonction du ratio du mélange Matrice B:NPB. Le dispositif faisant passer le plus de courant et ayant la luminance la plus forte est le dispositif de référence (0:1/1:0). Celui faisant passer le moins de courant et présentant les luminances les plus basses est le dispositif pour le mélange 9:1/9:1. Les dispositifs présentant les mélanges 4:1/4:1 et 6:1/6:1 ont quant à eux des caractéristiques similaires et intermédiaires aux deux cas précédents.

Les courbes d'efficacité sont très proches les unes des autres et présentent la même caractéristique d'évolution en fonction de la tension. Elles sont hiérarchisées du dispositif le plus efficace au moins efficace de la façon suivante : 0:1/ 1:0 (Référence), 9:1/9:1, 6:1/6:1 et enfin 4:1/ 4:1. On notera que cette ordre est cohérent avec l'évolution du ratio mélange.

Enfin, les spectres d'émission normalisés nous donnent les informations sur les contributions des composantes bleues et jaunes d'émission. Cette information sera clé dans la détermination du ratio idéal. Ainsi, le mélange proposant le spectre d'émission normalisé le plus proche du spectre d'émission normalisé du dispositif de référence sera celui qui propose une couche proposant le transport des trous et des électrons le plus équilibré. En effet, nous remplaçons dans cette expérience un couple HTL/ETL par un couple MH/MH. Les propriétés de transport variant en

fonction du ratio de matériaux dans le mélange, les couples MH/MH créés peuvent être des couples HTL/HTL, ETL/ETL ou bi-porteur/bi-porteur. Ce dernier est l'objectif à atteindre. Dans le cas d'un couple bi-porteur/bi-porteur, l'équilibre du transport des charges serait atteint et la zone de recombinaison serait étendue et équilibrée entre les zones émettrices bleues et jaunes. Nous allons maintenant comparer les spectres d'émission normalisés pour déterminer le ratio idéal. La Figure 5.8 montre que le spectre d'émission du dispositif 4:1/4:1 a une composante jaune plus faible que celle du spectre d'émission de référence. Ceci indique que le transport des trous dans cette couche se fait préférentiellement au transport des électrons, décalant la zone de recombinaison du côté de la couche MH bleue. Les spectres d'émission des dispositifs 6:1/6:1 et 9:1/9:1 présentent des composantes jaunes plus fortes que le spectre d'émission de référence. Ceci indique que le transport des électrons se fait préférentiellement au transport des trous, décalant la zone de recombinaison vers la couche MH jaune. On notera tout de même que les spectres d'émission normalisés du dispositif 6:1/6:1 et de la référence sont relativement proches l'un de l'autre.

Les ratios 4:1, 6:1 et 9:1 représentent des taux de Matrice B à respectivement 80%, 85% et 90%. Etant donné le contrôle possible sur la précision du ratio lors d'une triple co-évaporation, on ne cherchera pas à obtenir une meilleure détermination du ratio optimal et on choisira le ratio Matrice B:NPB 6:1 (85% Matrice B) comme ratio optimal.

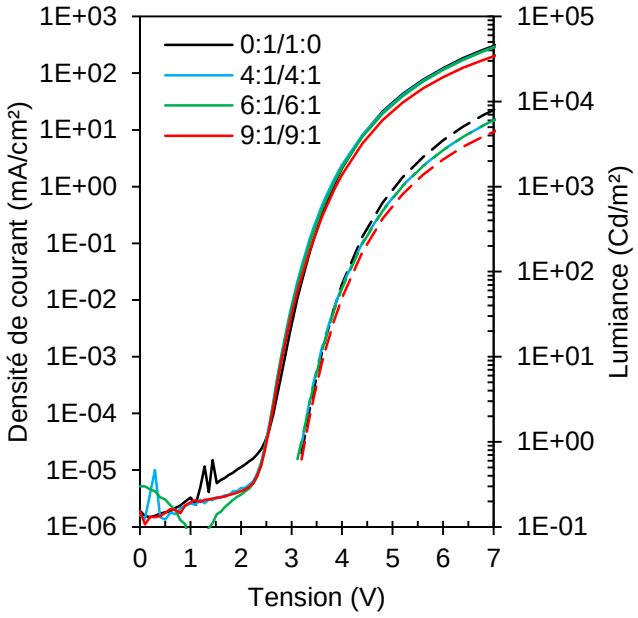


Figure 5. 6 Caractéristiques JV (traits pleins) et LV (tirets) pour les différents ratios de mélange Matrice B:NPB des couches MH

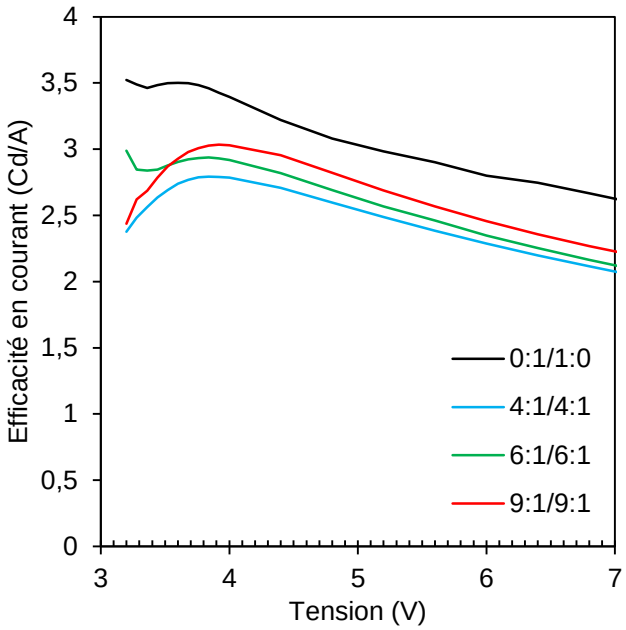


Figure 5. 7 Efficacités en courant de l'empilement étudié pour les différents ratios de mélange Matrice B:NPB des couches MH

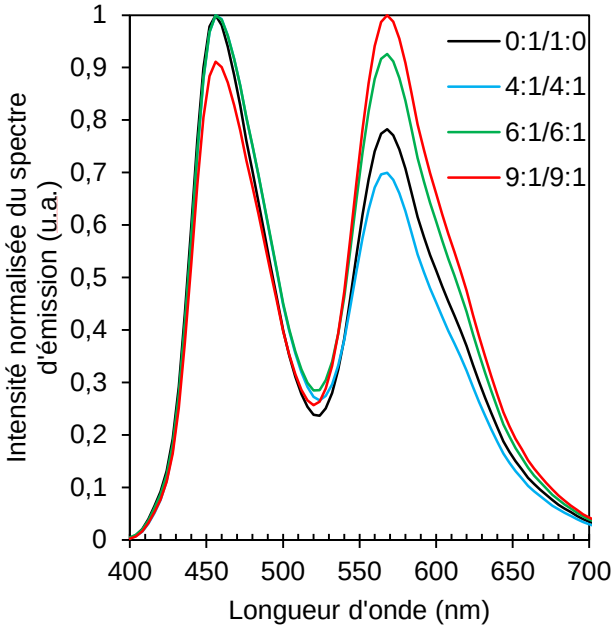


Figure 5. 8 Spectres d'émission normalisés de l'empilement étudié à ~1500 cd/m² pour les différents ratios de mélange Matrice B:NPB des couches MH

5.1.3. Stabilité du point de couleur en tension

5.1.3.1. Dépendance en taux de mélange du MH

La Figure 5.9 représente la singularité du comportement du point de couleur (i.e. l'évolution du spectre d'émission) en tension des dispositifs intégrants les couches MH, quelle que soit leurs compositions. Il y est représenté la distance du point CIE à l'origine (déterminée comme la racine carrée de la somme des carrés des composantes x et y des coordonnées du point de couleur) en fonction de la luminance du spectre émis. On peut observer tout d'abord que la distance du point de couleur à l'origine varie dans le cas de la référence sur une plage assez importante : de 0,507 à 0,411 de 10 à 10000 cd/m². Cette variation est souvent constatée pour les empilements OLED bi-émetteurs [17,18].

Pour toutes les configurations intégrants des couches MH, la variation de la distance à l'origine du point de couleur est bien moindre. Pour le dispositif 4:1/4:1, on a une variation de 0,436 à 0,430 de 10 à 10000 cd/m² avec un minimum à 0,42 pour 1000 cd/m². Pour le dispositif 6:1/6:1, on a une variation de 0,477 à 0,465 de 10 à 10000 cd/m² avec un minimum à 0,456 pour 1000 cd/m². Pour le dispositif 9:1/9:1, on a une variation de 0,496 à 0,486 de 10 à 10000 cd/m² avec un minimum à 0,478 pour 1000-1200 cd/m². Le décalage des courbes relatives aux MH-OLEDs est cohérent et s'explique avec les mêmes arguments qui ont été donnés dans le paragraphe précédent.

La stabilité du point de couleur introduite par l'implémentation de couches types MH a également été constatée par Tsai et al [19] pour un mélange 1:1 de NPB:TBADN, par Yook et al [20] sur un mélange TCTA:TPBI et enfin par Su et al [21] . On pourra également citer les travaux de Chen et al [22,23] qui font un état de l'art complet sur l'origine de la dérive du point de couleur dans les dispositifs OLEDs blancs ainsi que des solutions potentielles suivant les architectures.

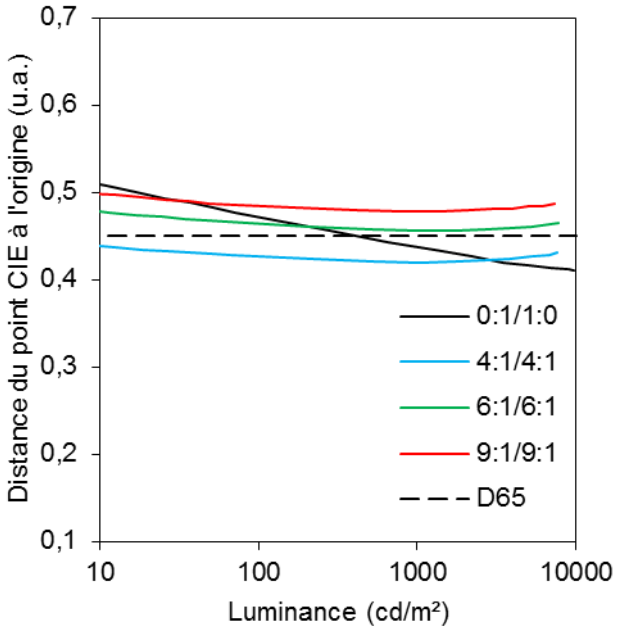


Figure 5. 9 Distance du point CIE à l'origine en fonction de luminance pour les différents dispositifs étudiés. La distance correspondant au point blanc D65 est représentée à titre indicatif.

Ces points de couleurs extrêmement stables en luminance sont donc clairement issus de l'implémentation des couches MH I et II. Nous nous proposons d'expliquer le phénomène décrit de la façon suivante. L'hypothèse est faite que le mélange Matrice B:NPB est décrit pour des ratios proches de celui du matériau idéal bi-porteur. De ce fait, on supposera que les trois configurations du mélange remplissent toutes leur rôle d'élargissement de la zone de recombinaison. L'élargissement de la zone de recombinaison a selon nous pour effet d'atténuer fortement l'impact de la migration en tension du profil de recombinaison. La Figure 5.10 schématise le principe. Considérons le ratio des intégrales du profil de recombinaison dans les zones bleues et jaunes pour deux tensions différentes. Les ratios sont a priori très différents dans le cas du dispositif de référence, démontrant un profil de recombinaison étroit (Figure 5.10.a). Dans le cas des MH-OLEDs, l'élargissement de la zone de recombinaison [24] et la meilleure répartition des contributions jaune et bleue permettent de diminuer ce ratio (5.10.b). Une tentative de confirmation par simulation a été tentée en vain, les outils de modélisation actuels ne permettant pas, pour des raisons inconnues, la gestion de tels scénarios.

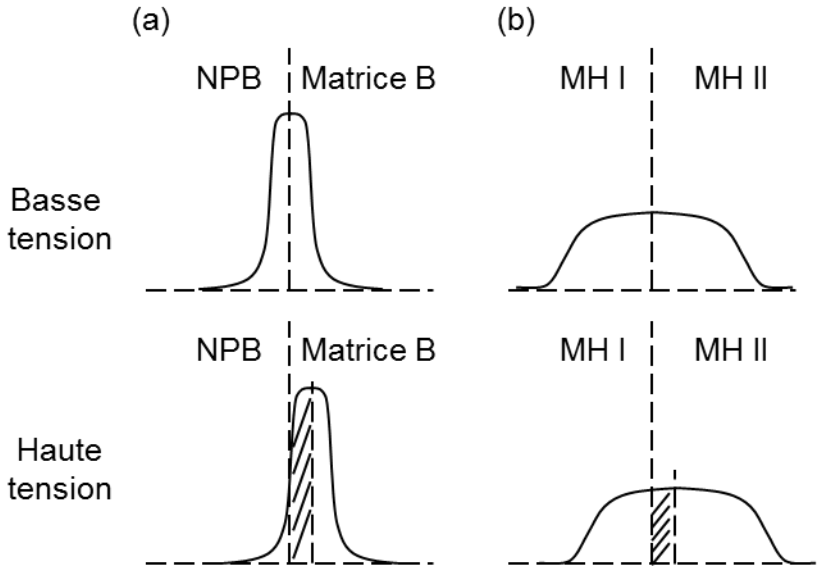


Figure 5. 10 Représentation schématique des positions des profils de recombinaisons à différentes tensions dans le cas (a) d'une hétérojonction NPB/Matrice B et (b) d'une jonction MH/MH. La zone hachurée représente dans les deux cas l'intégrale du profil de recombinaison contribuant au changement de point de couleur entre les deux tensions. Dans le schéma, un décalage en tension vers le bleu du point de couleur est représenté.

5.1.3.2. Rôle de l'épaisseur du MH sur le point de couleur

Maintenant que nous avons déterminé le ratio souhaité (i.e. Matrice B:NPB à 6:1) et que nous avons observé l'évolution en luminance du point de couleur, il convient d'étudier l'impact de l'épaisseur des couches MH sur les performances précédemment caractérisées. Pour ce faire, nous avons réalisé une série de dispositifs, toujours sur un seul wafer, pour lesquels nous avons fait varier le paramètre d, représentant l'épaisseur de chacune des couches MH I et MH II. Afin de conserver l'épaisseur de l'empilement OLED vis-à-vis de l'effet de microcavité, nous avons compensé les variations induites par l'expérience sur les couches de NPB pour la couche MH I et de Matrice B pour la couche MH II. La position de la zone de recombinaison théorique (définie comme l'interface NPB/Matrice B ou MH I/MH II) est gardée constante. La Figure 5.11 présente les caractéristiques JVL pour les différentes épaisseurs. La Figure 5.12 fait état des efficacités en courant. La Figure 5.13 donne les spectres d'émissions normalisés à 1500 cd/m². Enfin, la Figure 5.14 donne l'évolution du point de couleur en luminance pour chaque épaisseur.

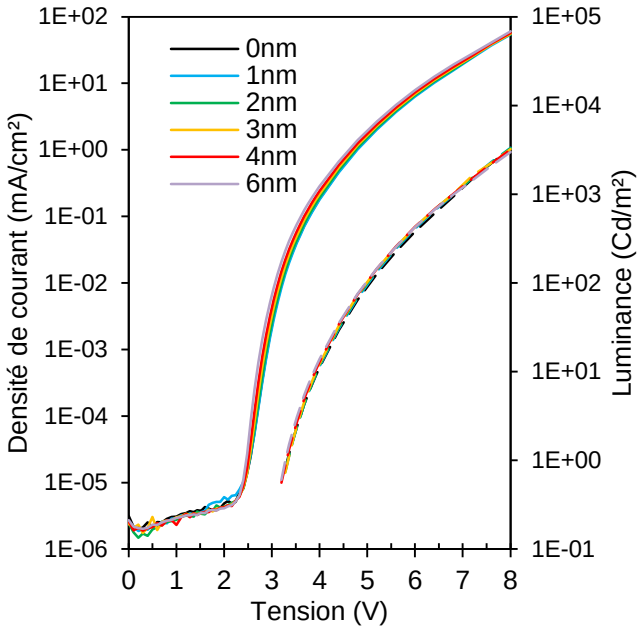


Figure 5. 11 Caractéristiques JV (traits pleins) et LV (tirets) pour chaque valeur de d.

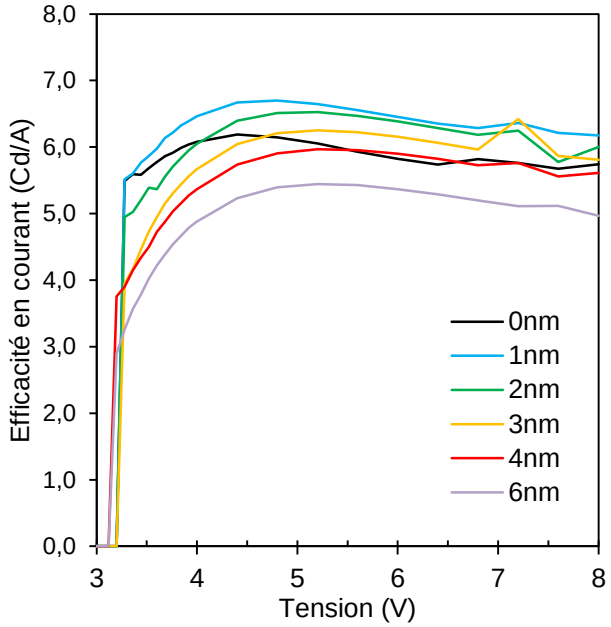


Figure 5. 12 Efficacité en courant des dispositifs pour chaque valeur de d.

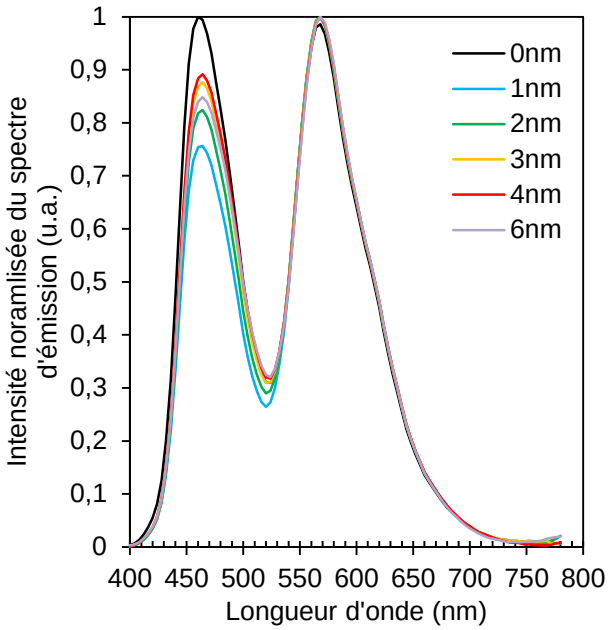


Figure 5. 13 Spectres d'émission normalisés des dispositifs pour chaque valeur de d

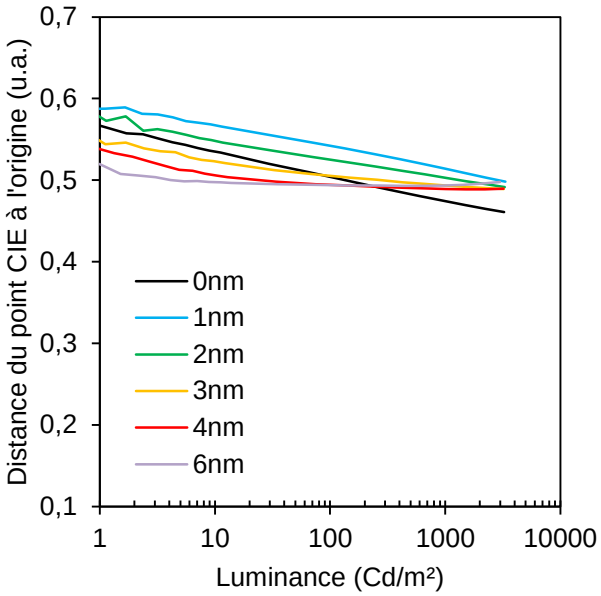


Figure 5. 14 Distance à l'origine du point de couleur en fonction de la luminance pour chaque valeur de d

On peut voir sur la Figure 5.11 que les caractéristiques JVL sont quasi-identiques pour toutes les configurations d'épaisseur des couches MH I et MH II (référence incluse). Afin d'avoir une vue plus détaillée des différences de performances électro-optiques, il faudra observer la Figure 5.12. On notera que les configurations de MH-OLEDs ont des efficacités en courant se classant dans l'ordre décroissant du paramètre d. Contrairement à ce que l'on pourrait s'attendre, la MH-OLED avec d=1nm n'est pas le dispositif présentant une efficacité en courant la plus proche du dispositif de référence. Il s'agit plutôt du cas où d=4nm.

On retrouve cette concordance des dispositifs de référence et pour d=4nm dans la Figure 5.13. Les spectres d'émissions normalisés les plus proches sont ceux de ces dispositifs. On notera dans cette série entière de dispositifs une composante jaune dominante. L'évolution de la composante bleue se fait de façon cohérente avec une inflexion de la tendance pour les cas où d=3-4 nm. La composante bleue la plus faible est pour le cas d=1nm, plus elle augmente en fonction croissante de d jusqu'à d=3-4nm. Le cas d=6nm présente alors une composante bleue plus faible que pour d=3-4nm.

Finalement, on remarque dans la Figure 5.14 que l'évolution du point de couleur en fonction de la luminance est une fonction du paramètre d. On retrouve par ailleurs la description précédente faite du cas de référence, avec les valeurs de distance suivante: 0,534 à 0,46 de 10 à 3300 cd/m². Pour les MH-OLEDs on relève les valeurs suivantes. Pour d=1nm, 0,565 à 0,498 de 10 à 3300 cd/m². Pour d=2nm, 0,546 à 0,492 de 10 à 3300 cd/m². Pour d=3nm, 0,521 à 0,489de 10 à 3300 cd/m². Pour d=4nm, 0,505 à 0,489de 10 à 3300 cd/m². Pour d=6nm, 0,497 à 0,497 de 10 à 3300 cd/m². On remarque encore une fois la concordance des cas de transition. En effet, on peut commencer à considérer que le point de couleur est stable en luminance pour les cas 3-4nm et plus. Cela semble être la valeur critique pour laquelle l'effet décrit en Figure 5.10 devient significatif. La dépendance en épaisseur de l'effet des couches MH, avec un optimum dans le comportement, a également été décrite par Yue et al [25].

5.1.4. Impact sur la durée de vie des dispositifs

- Résultats de durée de vie en fonction du ratio du mélange

Nous allons ici présenter l'évolution dans le temps des performances électro-optiques en fonctionnement des dispositifs fabriqués pour l'étude du mélange Matrice B:NPB. Pour commencer nous nous intéresserons à la première série de dispositifs, faisant varier le ratio du mélange. Les diodes ont été vieillies à courant constant. Le courant a été déterminé pour que la diode donne une luminance de 2000 cd/m². Les mises en vieillissement sont systématiquement dupliquées afin de pouvoir obtenir un traitement statistique des résultats. On évite de cette manière de prendre en compte les diodes présentant des comportements atypiques.

La Figure 5.15 donne la décroissance de luminance en fonction du temps de fonctionnement pour les quatre dispositifs. La Figure 5.16 donne l'évolution dans le temps des tensions aux bornes des diodes ainsi que les densités de courant les traversant. La Figure 5.17 représente la dérive du point de couleur dans le temps. Cette dérive est calculée à partir de la variation de la distance à l'origine du point de couleur à l'instant t par rapport à la distance à l'origine de ce point à t=0h.

On observera sur la Figure 5.15 que la décroissance en luminance est dans un premier temps plus importante pour le dispositif de référence que pour les dispositifs MH-OLEDs. Puis, vers 70h de vieillissement, la tendance s'inverse et les MH-OLEDs semblent se dégrader plus rapidement que la référence. Finalement l'ensemble des courbes s'intersectent de façon assez compacte sur la plage 200-250h. Il semble également qu'a priori le ratio du mélange Matrice B:NPB, pour les taux étudiés, n'a pas d'impact sur la décroissance en luminance. Ceci est d'autant plus difficile à comprendre que l'on s'attendait, de par l'élargissement de la zone de recombinaison, à une densité locale de stress électrique aux abords de celle-ci moins importante que pour le dispositif de référence.

Une piste pour comprendre les observations serait les efficacités amoindries des MH-OLEDs par rapport à la référence, présentées dans la section précédente. D'autre part, la différence en densité de courant adressée induite, représentée dans la Figure 5.16, semble également affecter de manière cohérente la dérive en tension des dispositifs. Effectivement, on constate à 350h de vieillissement que le dispositif de référence a une dérive de 0,2V alors que les dispositifs MH-OLEDs ont des dérives de l'ordre de 0,28-0,31V. Les deux paramètres semblent donc

corrélés. Il en va de même pour la décroissance de luminance et la densité de courant, les deux entités semblent corrélées.

Finalement, la Figure 5.17 démontre que la position du point de couleur varie différemment dans le dispositif de référence et les dispositifs MH-OLEDs. Le dispositif de référence a un point de couleur dérivant vers le bleu jusqu'à 50h puis semble lentement dériver vers le jaune. Les MH-OLEDs ont toutes leurs points de couleur dérivant lentement vers le jaune depuis t=0h. Lee et al [26] a démontré en 2009 une évolution du spectre d'émission (i.e. point de couleur) similaire. L'explication alors avancée était une modification du profil de recombinaison dans le temps issue d'une dégradation différentielle des émetteurs. Ceci expliquerait que les dispositifs MH-OLEDs voient, tout comme la référence, leur point de couleur varier dans le temps. On notera au passage que les phénomènes de changement de régime de vieillissement des OLEDs (notamment de la référence) coïncident avec le moment où la dérive du point de couleur de la référence change de tendance (plage 50-70h).

.

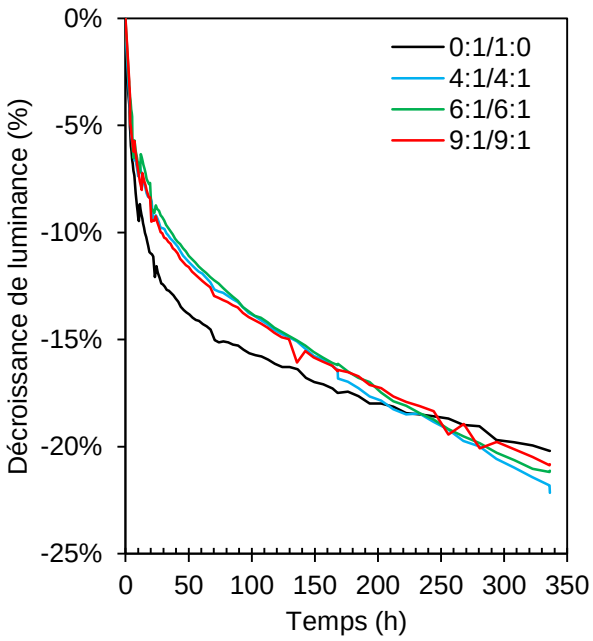


Figure 5. 15 Décroissance de la luminance dans le temps en fonction du ratio du mélange Matrice B:NPB. Condition initiale de luminance : 2000 cd/m²

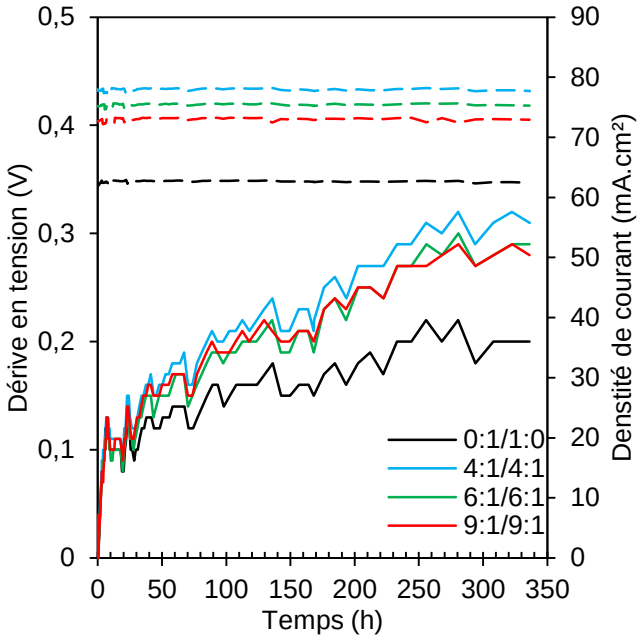


Figure 5. 16 Dérive de la tension (traits pleins) aux bornes des diodes dans le temps et de l'évolution de la densité de courant (tirets), en fonction du ratio du mélange Matrice B:NPB

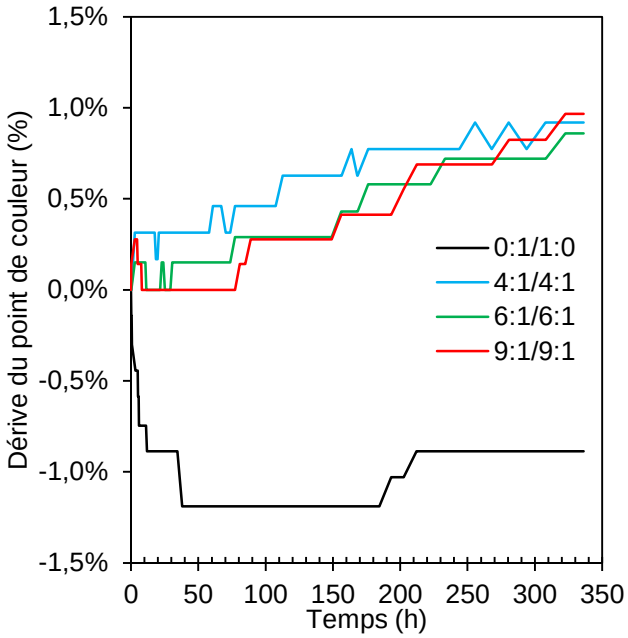


Figure 5. 17 Dérive de la distance à l'origine du point de couleur dans le temps a en fonction du ratio du mélange Matrice B:NPB

- Résultats de durée de vie en fonction du paramètre d

Nous avons également procédé aux tests de durée de vie du deuxième ensemble de dispositifs MH-OLEDs fabriqués, où nous avons fait varier le paramètre d, l'épaisseur des couches MH I et MH II (Ratio 6:1). Toutes les diodes ont été vieillies à courant constant, déterminé pour une luminance initiale de 2000 cd/m².

La Figure 5.18 donne la décroissance de la luminance en fonction de la durée de vieillissement pour différentes valeurs du paramètre d. La référence est représentée par le cas d=0nm. La Figure 5.19 montre la densité de courant dans le temps pour chaque dispositif. La Figure 5.20 représente la dérive du point de couleur dans le temps en fonction du paramètre d.

On retrouve dans les résultats lu en Figure 5.18 une partie des résultats de la Figure 5.15. En effet, dans un premier temps, la décroissance de la luminance est plus accrue dans le dispositif de référence que dans les dispositifs MH-OLEDs. Cependant, on remarquera que le comportement de la décroissance en luminance des dispositifs MH-OLEDs après ~50h est une fonction du paramètre d. L'influence de ce paramètre semble critique car pour des valeurs de d=4 ou 6nm, le comportement de la décroissance en luminance des MH-OLEDs rejoint, de manière cohérente, les résultats observés sur le premier ensemble de dispositifs. Les dispositifs pour d=1, 2 et 3nm semblent, quant à eux, voir leur luminance diminuer de façon moins accrue que pour les cas d=4 et 6nm durant la seconde phase de vieillissement. A la vue des performances électro-optiques présentées précédemment, on se focalisera particulièrement sur l'étude des dispositifs correspondants à d=2, 3 et 4nm. Ceux-ci semblent en effet les plus prometteurs.

Encore une fois, les valeurs de densité de courant montrées en Figure 5.19 semblent corrélées à l'intensité du comportement de dégradation dans sa seconde phase. Les cas d=0 et 6nm présentent à la fois les décroissances en luminance les plus sévères et les densités de courant les plus élevées. On retrouve le trio de tête des cas d=2, 3 et 4nm avec les densités de courant les plus basses.

En Figure 5.20, on retrouve la description de la dérive du point de couleur faite précédemment. On observera également pour les cas MH-OLEDs que la dérive du point de couleur se fait de manière directement corrélée à la valeur croissante du paramètre d.

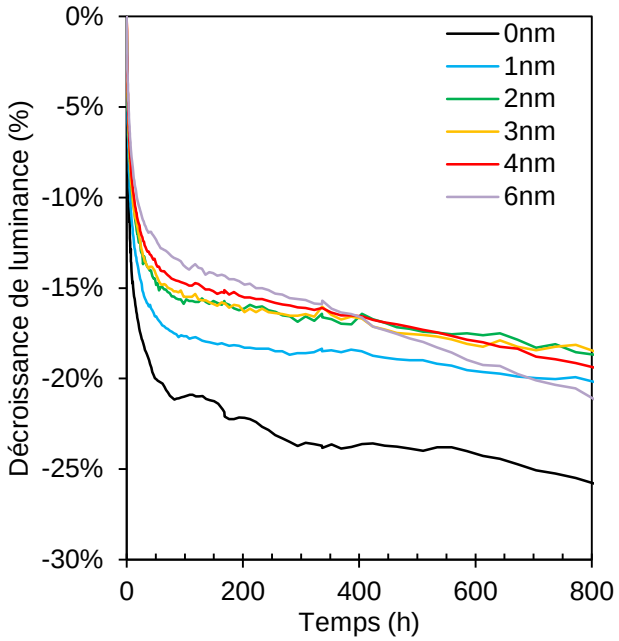


Figure 5. 18 Décroissance de la luminance dans le temps en fonction du paramètre d. Condition initiale de luminance : 2000 cd/m²

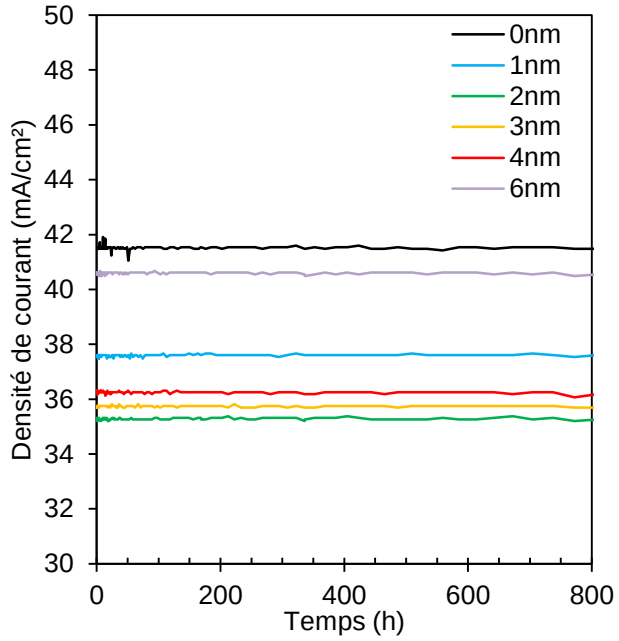


Figure 5. 19 Densité de courant traversant les diodes dans le temps en fonction du paramètre d

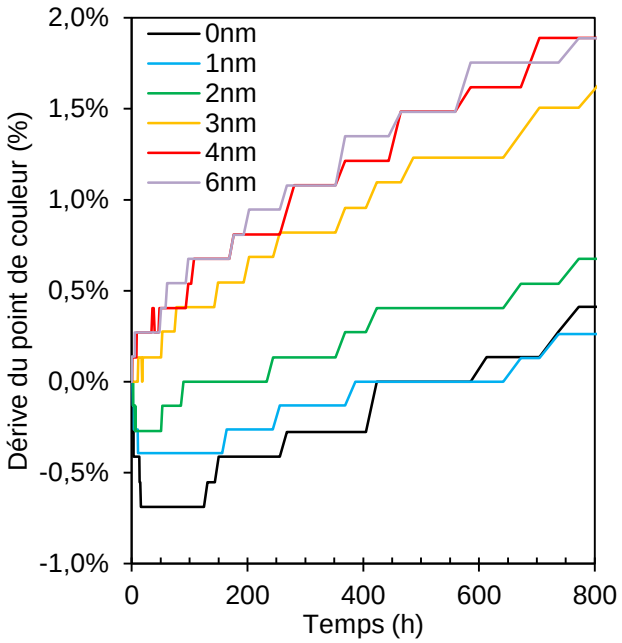


Figure 5. 20 Dérive de la distance à l'origine du point de couleur dans le temps en fonction du paramètre d

La Figure 5.21 fait état de l'évolution dans le temps de la différence de luminance des dispositifs d=2, 3 et 4nm et de celle de la référence. Tel qu'introduit par Yamamoto et al [27], ce graphique permet de mettre en avant les différents régimes de vieillissement dans le temps des dispositifs mais aussi les différences d'intensité de mécanismes de dégradation entre deux OLEDs. En effet, dans son étude, Yamamoto et al avait utilisé cette mise en forme pour démontrer l'impact sur la durée de vie des diodes du niveau du vide lors de la fabrication des OLEDs. La Figure 5.22 illustre le phénomène. Dans un premier temps, l'OLED fabriquée au vide le plus haut semble se dégrader plus vite que l'OLED fabriquée au vide plus bas. Puis, les OLEDs semblent se dégrader de manière identique. En faisant la différence des luminances dans le temps, il observe que cette courbe augmente puis sature, démontrant que l'écart en luminance dans le temps reste le même entre les deux dispositifs durant la seconde phase de vieillissement. En corrélant les niveaux de vide employés aux taux de particules d'eau présents dans la chambre de déposition, il démontre que l'eau à un impact néfaste sur la durée de vie des OLEDs mais n'intervient que dans les premières heures de vieillissement. La seconde phase de vieillissement est propre à l'empilement OLED. Il qualifiera la première phase de dégradation d'extrinsèque et la deuxième phase d'intrinsèque.

On se propose ici de reprendre ce concept pour évaluer l'impact de nos couches MH I et MH II. Malgré des courbes de décroissance de

luminance un peu bruitées par les variations de température, on peut lire dans la Figure 5.21 trois zones temporelles. La première phase se situe entre 0 et 10h (voir zoom inclus dans la Figure 5.21). Durant cette durée, l'écart entre les luminances augmente dans les trois cas. Une autre zone se dessine après ~250h où l'écart semble être plus constant qu'ailleurs, sauf pour le cas d=4nm. Pour ce dernier, l'écart diminue, signifiant que l'OLED de référence se dégrade moins vite. La zone 10-250h est une zone de transition où l'effet d'aucune des deux phases de dégradation n'est prépondérant. L'élargissement de la zone de recombinaison semble donc positivement affecter la résilience des dispositifs face aux dégradations induites par les particules d'eau piégées.

Afin d'obtenir une vision plus clair du rôle des couches MH dans la phase de dégradation intrinsèque, nous proposons d'extrapoler les valeurs de durée de vie à demi luminance (L50). Pour ce faire nous considérons les points expérimentaux des courbes de décroissance en luminance appartenant à la 2ème phase de dégradation. Ces points ont été pris de 200 à 800h, puis une régression linéaire est appliquée sur ces courbes, comme montré dans la Figure 5.23. Les calculs de L50 et les gains par rapport à la référence sont résumés dans le Tableau 5.1. Le meilleur gain est obtenu pour le cas d=2nm avec une valeur de +31,8% de durée de vie à demi luminance. Le cas d=3nm présente quant à lui un gain de +16,4%. Le cas d=4nm présente une durée de vie 16,2% moins bonne que la référence. On rappellera que la constance en tension du point de couleur est obtenue pour d à partir de 3nm. Un compromis est donc à faire entre durée de vie et constance du point de couleur en tension, la solution d=3nm étant la solution choisie.

Pour résumer, les couches MH impactent positivement les performances dans les cas d=2, 3 et 4nm, sur la phase de dégradation extrinsèque et dans un second temps sur la phase de dégradation intrinsèque (sauf pour d=4nm). Un compromis sera à faire entre durée de vie et constance du point de couleur en tension. Le paramètre d est identifié comme sensible.

	L50 estimé	Gain	Variation distance CIE entre 10 et 3200 cd/m²
Référence (0nm)	6713	-	0,074
d=2nm	8849	31,8%	0,054
d=3nm	7814	16,4%	0,032
d=4nm	5624	-16,2%	0,016

Tableau 5. 1 Résumé des durées de vie à mi luminance (L50) pour les différents dispositifs. Condition initiale de luminance : 2000cd/m²

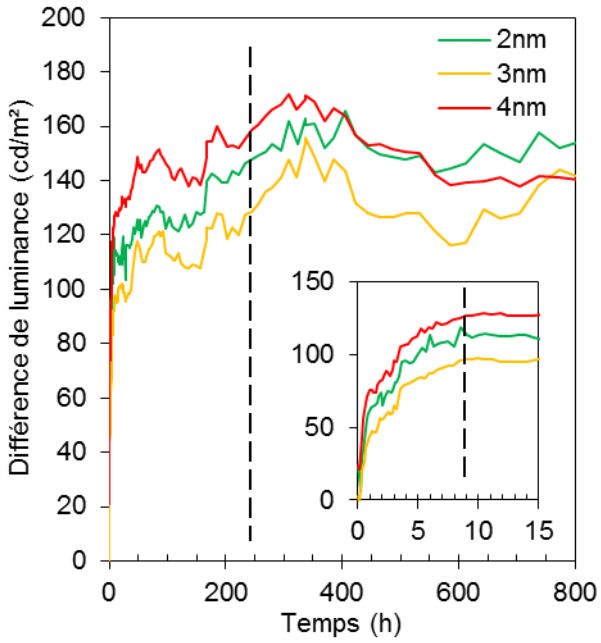


Figure 5. 21 Evolution de la différence de luminance entre plusieurs MH-OLEDs (d=2, 3 et 4nm) et le dispositif de référence dans le temps. L'encadré présente un zoom entre 0 et 15h. Les différentes zones temporelles du vieillissement sont identifiées par des tirets verticaux.

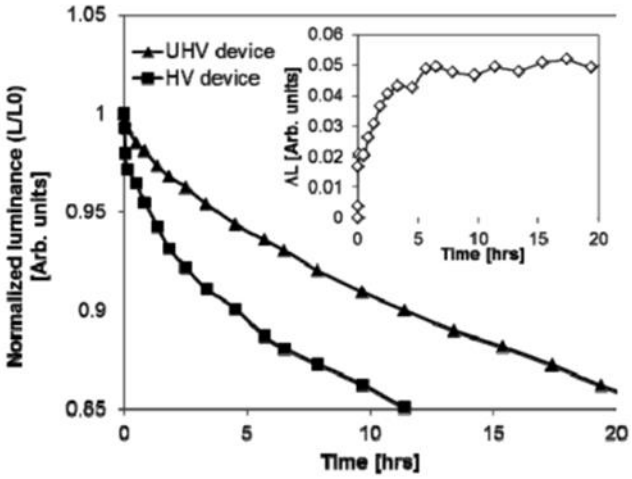


Figure 5. 22 Décroissance en luminance dans le temps, telle que présentée par Yamamoto et al, des dispositifs fabriqués sous vide secondaire (High Vacuum (HV) en anglais) et ultra vide (Ultra High Vacuum (UHV) en anglais). L'encadré représente la différence dans le temps entre les deux premières courbes.

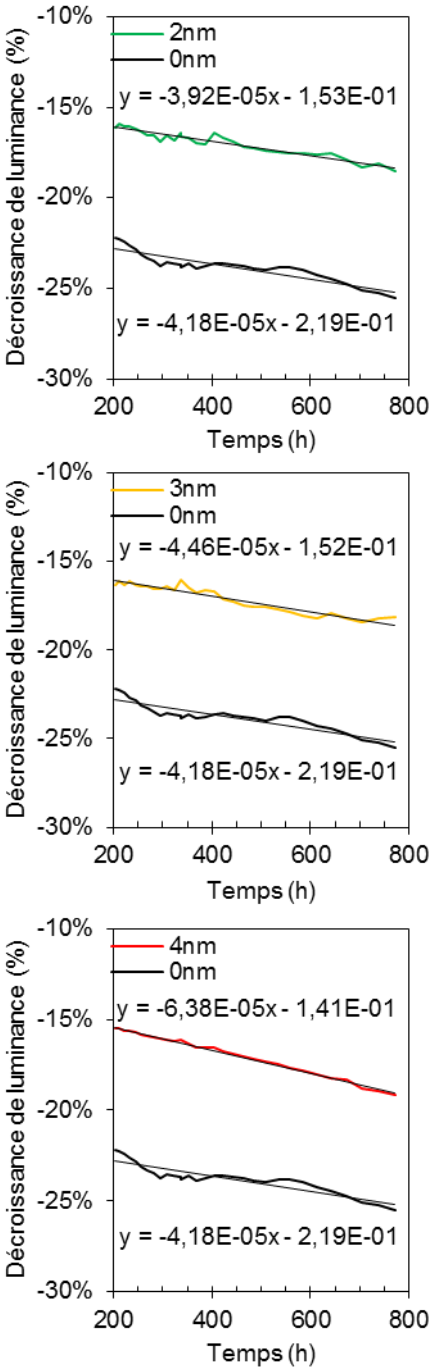


Figure 5. 23 Représentation des décroissances en luminance des dispositifs pour d=2, 3 et 4nm durant la seconde phase de dégradation, ainsi que des régressions linéaires réalisées à partir de ces points afin d'estimer le L50.

5.2. Vers une caractérisation des produits et mécanismes de dégradations dans l'OLED

5.2.1. Introduction à la caractérisation par TOF-SIMS

Bien que nous ayons pu augmenter la durée de vie de nos dispositifs de manière compréhensive, nous n'avons toujours pas identifié les mécanismes à l'origine même des dégradations intrinsèques. Un certain nombre de modèles de dégradation ont été avancés comme la migration d'ions mobiles [28,29], la réorientation des dipôles moléculaires [30] et la formation de centres de recombinaison non radiatifs par dégradation chimique des SCOs avec des réactions avec l'oxygène [31] et/ou l'eau [32] ou encore de par l'instabilité de certaines espèces de transporteurs de charges [33]. En 2003, Kondakov et al [34] fait le lien entre l'accumulation des charges piégées et la décroissance en luminance. En 2004, Aziz et al [35] fait l'état de l'art des modèles de dégradations. Récemment, Aziz et al [36–38] ont mis en avant la dégradation induite par la lumière, ambiante et générée, sur les interfaces métal-organique.

Dans tous les cas cités, des explications sont fournies grâce à des observations indirectes, soit par mesure de capacitance soit par évolution des spectres de photo et électroluminescence, etc… De ce fait nous n'avons pas d'éléments de réponse concernant le détail des mécanismes de dégradations, que ce soit les réactions chimiques éventuelles ou par exemple une mesure directe des densités de centre de recombinaisons non radiatifs.

Nous proposons ici l'utilisation d'une approche de caractérisation destructive des OLEDs, l'analyse par TOF-SIMS (Time Of Flight - Secondary Ion Mass Spectroscopy en anglais), effectuée à la Plate-Forme Nano Caractérisation du CEA-Leti (PFNC) par J.P. Barnes et T. Terlier. Cette technique permet le bombardement de l'échantillon par faisceau d'ions et la récupération des produits d'impacts ionisés dans un spectromètre de masse. La Figure 5.24 présente un schéma de l'installation. Chaque produit issu de l'impact est caractérisé par sa masse. Un suivi de la présence de certaines signatures permet de tracer in fine un profil des espèces dans l'OLED. Cette technique de caractérisation sera explorée ici en vue de déterminer si l'on peut montrer la présence de produits de dégradation des SCOs (typiquement à l'interface de recombinaison) et caractériser leur présence en fonction des conditions de vieillissement électrique.

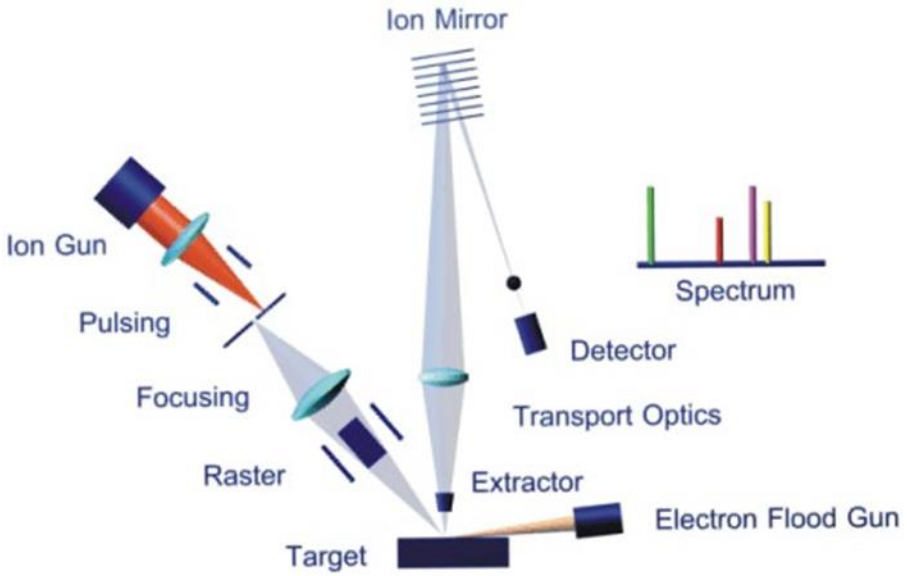


Figure 5. 24 Schéma représentatif de l'équipement permettant l'analyse par TOF-SIMS et du spectre en masse des signaux recueillis [39]

5.2.2. Profil de l'empilement OLED non vieilli

La Figure 5.25 illustre la reconstitution du profil des signatures de matériaux suivies pour une OLED non vieillie. La liste des espèces ionisées positives ou négatives suivies est disponible dans la légende. Selon les produits de réactions, on arrive plus ou moins à déterminer chaque couche. La résolution de l'information sur tous les matériaux comportant un atome atypique, tel que l'Al, est importante alors que les SCOs entièrement organiques sont difficiles à suivre. Ainsi on peut facilement identifier des couches faites de matériaux tels que l'Alq_3 ou l'Ag ou encore identifier indirectement certaines couches par leurs dopants. Par contre, à part savoir que la molécule de la Matrice B ne contient pas d'azote, le signal du composé CN^- est globalement le même pour toutes les couches organiques.

L'analyse se fait ici avec une source Cs, trop énergétique pour les liaisons organiques des SCOs. Ainsi, celles-ci se retrouvent brisées à l'impact, générant globalement les mêmes fragments organiques pour tous ces matériaux. A cause de ce phénomène, une grande partie de l'information est donc perdue sur la nature des espèces présentes dans ces couches.

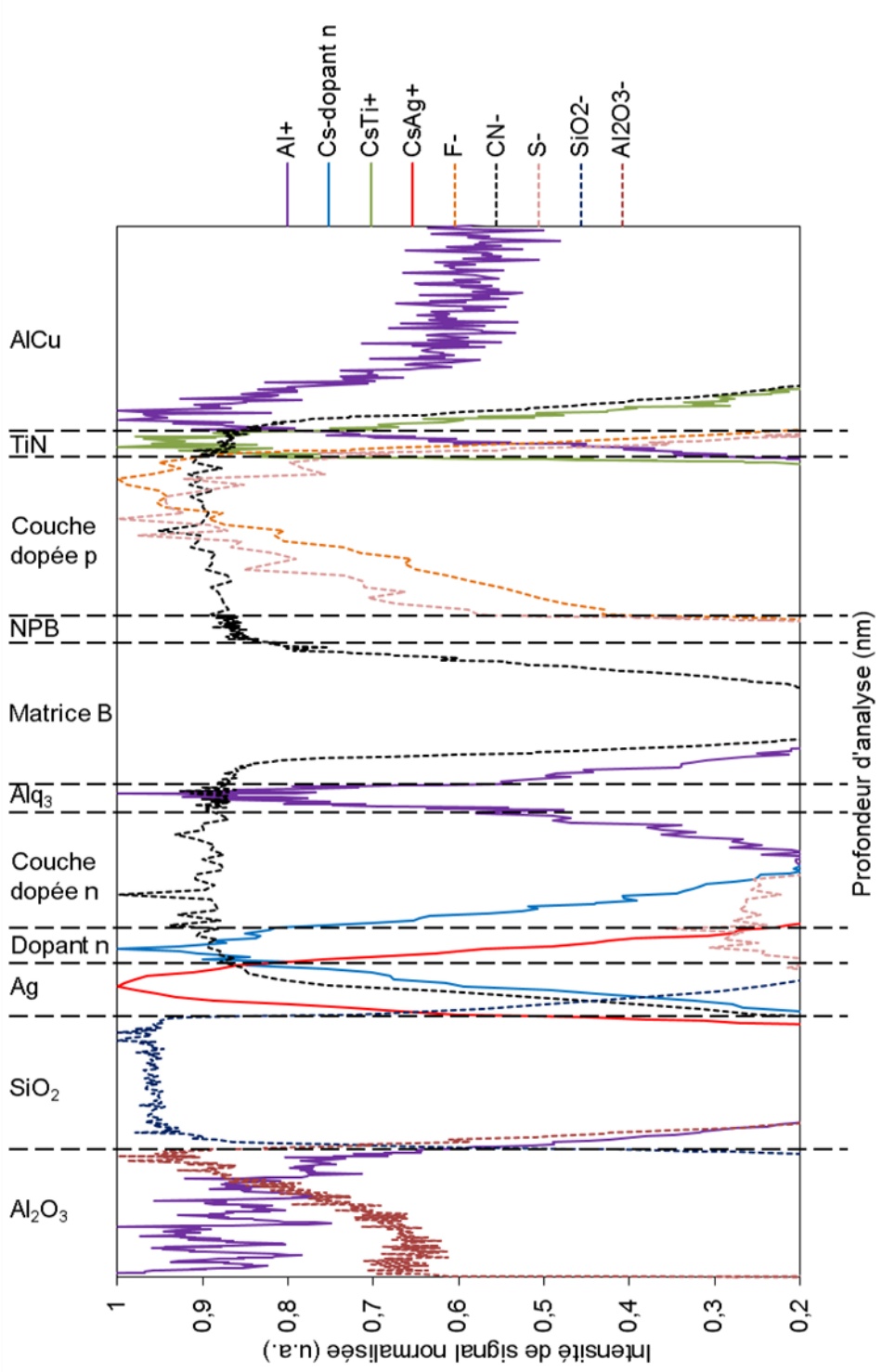


Figure 5. 25 Profils TOF-SIMS de l'empilement OLED. Les ions positifs sont représentés par des traits pleins, les ions négatifs par des tirets. Pour des raisons de confidentialité l'axe des abscisses n'est pas affiché. L'ordre de grandeur de l'épaisseur totale affichée est 200nm.

5.2.3. Comparaison des profils d'OLED vieillies

Malgré la faible résolution des profils pour les couches organiques, on se propose de caractériser les dispositifs vieillis électriquement avec la même méthode. Les dispositifs, issus du même wafer, ont été vieillis pour des luminances initiales de 2000, 4000 et 8000 cd/m² pendant 170h (~1 semaine). Ces dispositifs ont ensuite été consécutivement analysés avec la référence par TOF-SIMS afin d'éviter tout décalage potentiel dans les mesures des signaux entre deux calibrations de l'appareil. Les profils des espèces suivies sont très similaires pour l'ensemble des conditions expérimentales et aucune différence n'a été notée, à l'exception du profil du dopant n.

En effet la distribution de l'espèce au sein de sa matrice est une fonction du vieillissement électrique subi par le dispositif, comme le montre la Figure 5.26. Pour tous les dispositifs vieillis, la description du dopant n semble démontrer une légère migration de celui-ci de 2-3nm vers la cathode, comparé au cas de référence. Ces caractérisations directes semblent mettre en évidence une électro-migration du dopant n durant le temps de vieillissement électrique.

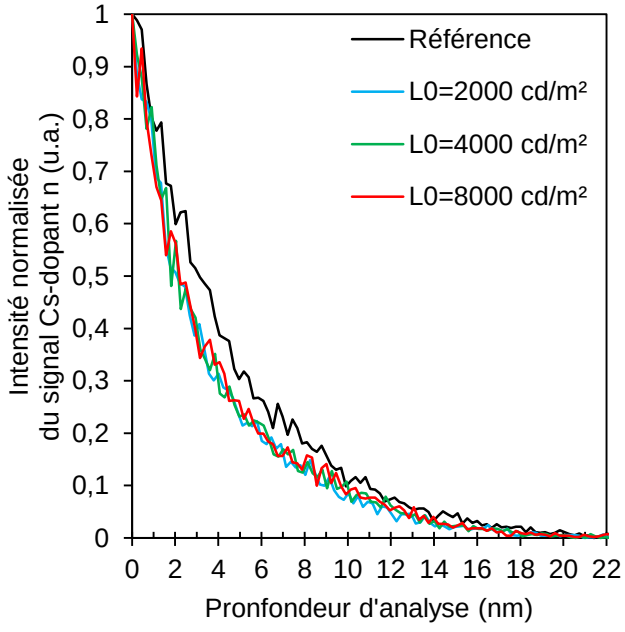


Figure 5. 26 Profil du composé Cs-dopant n au sein de la couche dopée n pour des dispositifs identiques vieillis électriquement pour des luminances initiales L0=2000, 4000 et 8000 cd/m². La référence n'a pas été vieillie et a été stockée dans les mêmes conditions que le reste des diodes vieillies durant le vieillissement.

Cette migration potentielle du dopant n pourrait être un élément, parmi d'autres, contribuant au phénomène de dérive en tension dans le temps pendant le vieillissement électrique du dispositif. L'hypothèse formulée est la suivante. Lors de l'évaporation de la couche dopée n, les vitesses d'évaporation de la matrice et du dopant sont correctement contrôlées. Le mélange est donc quasi-uniforme dans l'épaisseur de couche déposée. Si durant le vieillissement électrique du dispositif, on observe bien une migration du dopant vers la cathode, cela signifie que l'uniformité du ratio matrice/dopant n'est plus assurée. Hors, le mécanisme de dopage est un phénomène moléculaire localisé [40]. Un manque de charge signifierait donc que la matrice est localement sous-dopée sur une fine épaisseur, du côté opposé à la cathode. Ceci limiterait donc les propriétés de transport de la couche et in fine, causerait une chute de potentiel localisée sur la zone sous-dopée concernée, au moins partiellement responsable de la dérive en tension observée en vieillissement. De plus, cette hypothèse est selon nous corrélée au fait que, selon Boizot et al [41], le taux de dopage de cette couche a été optimisé. Ceci sous-entend que le taux de dopage implémenté est le taux minimal pour lequel le dispositif fonctionne de manière optimale. Il est donc probable de se retrouver dans le cas décrit ci-dessus si les résultats sur la migration du dopant n sont confirmés par des expériences ultérieures. Le schéma de la Figure 5.27 illustre les propos. En pointillés est représenté le profil de dopant n à t=0h. Le niveau de ce profil correspond au niveau critique de présence du dopant pour obtenir une couche uniformément et correctement dopée. La courbe en trait plein représente le profil du dopant n après vieillissement électrique. La zone localement sous-dopée induite par la migration du dopant est alors indiquée.

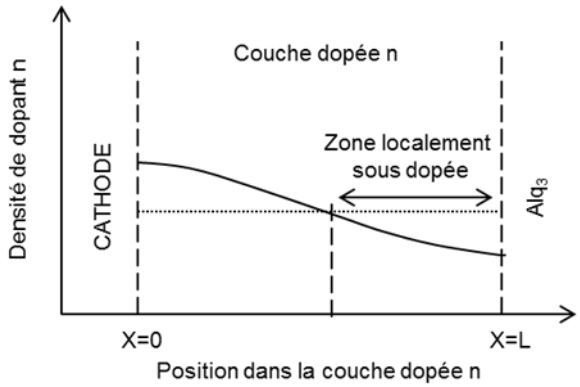


Figure 5. 27 Schéma de principe du phénomène proposé dans l'hypothèse représentant les profils du dopant n dans une couche dopée n d'épaisseur L. Le trait en pointillé représente le profil du dopant à t=0. Le trait plein représente le profil supposé du dopant n après vieillissement électrique.

5.2.4. Analyse TOF-SIMS par cluster d'Ar

Pour pallier au manque de résolution sur les espèces organiques, la PFNC développe une analyse TOF-SIMS moins énergétique, à base de cluster d'Ar à la place de Cs. L'énergie moyenne des ions de bombardement est en moyenne trois ordres de grandeur en dessous de celles des ions Cs (1 eV contre 1keV). Cela permet de récupérer des fragments organiques beaucoup plus gros, donc plus caractéristiques de chacun des matériaux investigués. On peut même envisager, dans certains cas, de suivre le signal de la molécule entière.

Les premiers résultats obtenus sont illustrés dans la Figure 5.27 pour trois monocouches de 50 nm de quelques SCOs déposés sur des substrats Si. On peut voir dans les parties (a) (b) et (c) que des signaux sont récupérés aux masses (modulo un atome d'hydrogène) correspondantes respectivement aux masses molaires de la matrice de la couche dopée p (matrice p), du NPB et de la matrice de la couche dopée n (matrice n). Ceci montre que l'analyse par faisceau d'Ar n'endommage pas les molécules comme le faisceau de Cs.

Les parties (d) (e) et (f) du graphique montre les profils effectués des dispositifs décrits ci-dessus, en suivant respectivement et uniquement les signaux correspondants à matrice p, au NPB et à matrice n (modulo un atome d'hydrogène pour le NPB et matrice n). La représentation seule de ces signaux suffit à décrire correctement ces monocouches. Comme pour les analyses au Cs, une reconstitution des dépôts organiques est possible mais cette fois avec de l'information supplémentaire au niveau moléculaire.

La précision de ces résultats et la qualité de résolution des espèces chimiques suivies laisse présager la possibilité, dans un futur très proche, de profiler par cluster d'Ar une OLED complète et potentiellement de mettre en évidence des espèces chimiques apparaissant lors d'un vieillissement électrique. La comparaison de la dégradation des empilements de référence et MH-OLED pourra alors être faite afin d'identifier les mécanismes de dégradations qui ont été ralentis.

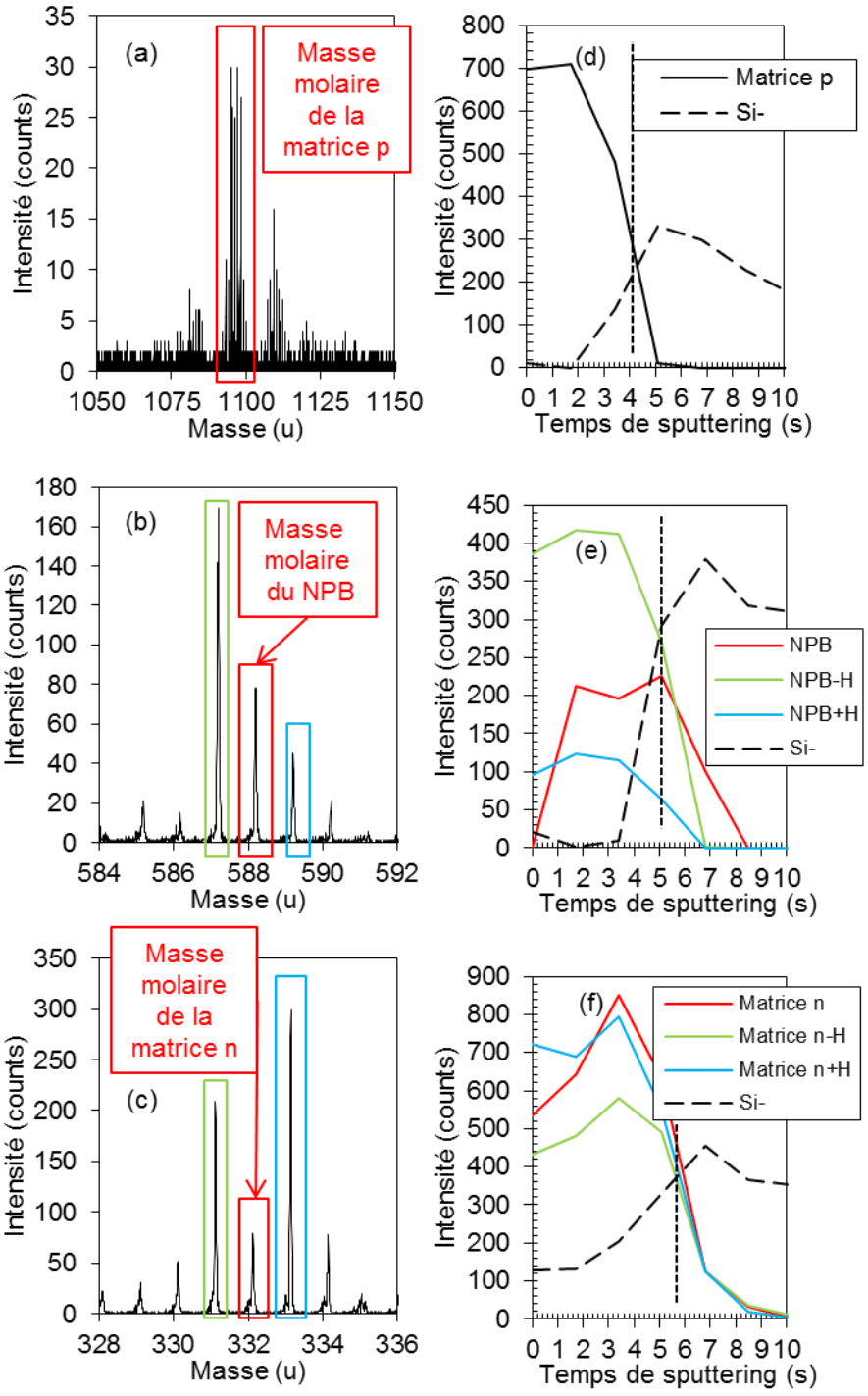


Figure 5. 28 A gauche, spectres en masse des signaux recueuillis pour la couche de (a) matrice p (b) NPB et (c) matrice n. A droite, profils TOF-SIMS des couches sur Si de (a) matrice p (b) NPB et (c) matrice n, suivant les signaux identifiés en (a), (b) et (c).

5.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé une solution technologique dans le cadre d'une OLED blanche fluorescente, pour palier à l'accumulation de charges à l'interface de recombinaison, mise en avant par les simulations présentées dans le chapitre 4. Cette accumulation, néfaste à la conservation dans le temps des performances électro-optiques, a été atténuée par l'introduction, à l'interface concernée, d'un mélange HTL/ETL dans le but de créer un méta-matériau bipolaire. L'optimisation d'un tel mélange a permis l'élargissement du profil de recombinaison à l'interface, réduisant possiblement la densité locale de stress électrique. Dans le meilleur des cas, une amélioration de la durée de vie des dispositifs d'environ 30% a été mise en évidence. L'utilisation de ce mélange a aussi eu pour conséquence une stabilisation du point de couleur en fonction de la tension. Cette stabilité a été caractérisée en fonction du ratio du mélange et de l'épaisseur de la couche concernée.

Dans une volonté d'approfondir la compréhension faite des mécanismes de dégradation en jeu, une méthode de caractérisation des couches organiques par TOF-SIMS a été développée avec l'aide de la PFNC. Les efforts ont conduit vers la première description d'une OLED complète par TOF-SIMS via les profils des produits d'impact. Afin d'augmenter la résolution sur la nature des espèces chimiques collectées, l'analyse TOF-SIMS par cluster d'Ar, moins énergétique, a été développée. Cette approche a permis l'identification dans les produits d'analyse de signatures en masse correspondant aux masses molaires des matériaux analysés. Nous sommes confiants que dans un futur proche, l'analyse d'une OLED complète par cluster d'Ar permettra de révéler les espèces chimiques générées lors de la dégradation des OLEDs.

Références:

1. Liu, S. W. *et al.* Blue mixed host organic light emitting devices. *Thin Solid Films* **453-454,** 312–315 (2004).

2. Lee, J., Lee, J., Lee, J. Y. & Chu, H. Y. Improved performance of blue phosphorescent organic light-emitting diodes with a mixed host system. *Appl. Phys. Lett.* **95,** 253304 (2009).

3. Chopra, N. *et al.* High efficiency and low roll-off blue phosphorescent organic light-emitting devices using mixed host architecture. *Appl. Phys. Lett.* **97,** 033304 (2010).

4. Wee, K.-R., Kim, A.-L., Jeong, S.-Y., Kwon, S. & Kang, S. O. The relationship between the device performance and hole mobility of host materials in mixed host system for deep blue phosphorescent organic light emitting devices. *Org. Electron.* **12,** 1973–1979 (2011).

5. Kim, O. Y. & Lee, J. Y. High efficiency deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes using a tetraphenylsilane based phosphine oxide host material. *J. Ind. Eng. Chem.* **18,** 1029–1032 (2012).

6. Choong, V.-E. *et al.* Organic light-emitting diodes with a bipolar transport layer. *Appl. Phys. Lett.* **75,** 172 (1999).

7. Lee, J. & Wu, C. Mixed host organic light-emitting devices with low driving voltage and long lifetime. *Appl. Phys. Lett.* **86,** 103506 (2005).

8. Chen, B. J., Sun, X. W. & Sarma, K. R. Organic light-emitting devices with a mixture emitting layer of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum and 4,4[sup ']-bis(carbazol-9-yl)-biphenyl. *Appl. Phys. Lett.* **88,** 243505 (2006).

9. Li, Y. *et al.* Improving working lifetime and efficiency of phosphor doped organic light-emitting diodes. *Opt. Express* **21,** 17020–17027 (2013).

10. Duan, L. *et al.* Controlling the Recombination Zone of White Organic Light-Emitting Diodes with Extremely Long Lifetimes. *Adv. Funct. Mater.* **21,** 3540–3545 (2011).

11. Yook, K. S. & Lee, J. Y. Effect of the interlayer composition on the lifetime and color change of hybrid white organic light-emitting diodes. *J. Ind. Eng. Chem.* **17,** 642–644 (2011).

12. Jou, J.-H., Shen, S.-M. & Tsai, Y.-C. Pure white organic light-emitting diode with lifetime approaching the longevity of yellow emitter. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3,** 3134–9 (2011).

13. Lee, S., Tang, C. W. & Rothberg, L. J. Effects of emitting layer host composition profile on the recombination zone of blue phosphorescent organic light emitting diodes. *J. SID* **21,** 55–59 (2013).

14. Lee, S., Tang, C. W. & Rothberg, L. J. Effects of mixed host spatial distribution on the efficiency of blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **101,** 043303 (2012).

15. Ma, D., Lee, C. S., Lee, S. T. & Hung, L. S. Improved efficiency by a graded emissive region in organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **80,** 3641 (2002).

16. Young Kim, O., Jin Park, H. & Yeob Lee, J. Dependence of hole and electron current density of mixed host devices on mixed host composition. *J. Lumin.* **138,** 150–152 (2013).

17. Li, G. & Shinar, J. Combinatorial fabrication and studies of bright white organic light-emitting devices based on emission from rubrene-doped 4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl. *Appl. Phys. Lett.* **83,** 5359 (2003).

18. Wu, Y.-S. *et al.* Efficient white organic light emitting devices with dual emitting layers. *Thin Solid Films* **488,** 265–269 (2005).

19. Tsai, Y.-C. & Jou, J.-H. Long-lifetime, high-efficiency white organic light-emitting diodes with mixed host composing double emission layers. *Appl. Phys. Lett.* **89,** 243521 (2006).

20. Yook, K. S., Jeon, S. O., Joo, C. W. & Lee, J. Y. High efficiency, color stability, and stable efficiency roll off in three color hybrid white organic light emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **93,** 073302 (2008).

21. Su, S.-J., Gonmori, E., Sasabe, H. & Kido, J. Highly Efficient Organic Blue-and White-Light-Emitting Devices Having a Carrier- and Exciton-Confining Structure for Reduced Efficiency Roll-Off. *Adv. Mater.* NA–NA (2008). doi:10.1002/adma.200801375

22. Chen, S. *et al.* On the origin of the shift in color in white organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem. C* **1,** 3508 (2013).

23. Chen, S. *et al.* Efficient, color-stable flexible white top-emitting organic light-emitting diodes. *Org. Electron.* **14,** 3037–3045 (2013).

24. Hsiao, C.-H., Lee, J.-H. & Tseng, C.-A. Probing recombination-rate distribution in organic light-emitting devices with mixed-emitter structure. *Chem. Phys. Lett.* **427,** 305–309 (2006).

25. Yue, S. *et al.* Improved power efficiency of blue fluorescent organic light-emitting diode with intermixed host structure. *J. Lumin.* **143,** 619–622 (2013).

26. Lee, J.-H., Hsiao, C.-H. & Tseng, C.-A. Electrical Current Aging of Mixed-Host Organic Light-Emitting Devices with Thin Doped Layer. *J. Electrochem. Soc.* **156,** J342 (2009).

27. Yamamoto, H., Weaver, M. S., Murata, H., Adachi, C. & Brown, J. J. Understanding Extrinsic Degradation in Phosphorescent OLEDs. in *Proc. SID'14* 758 (2014).

28. Langlois, E. *et al.* Degradation mechanisms in organic light emitting diodes. *Synth. Met.* **111-112,** 233–236 (2000).

29. Lee, S. T., Gao, Z. Q. & Hung, L. S. Metal diffusion from electrodes in organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **75,** 1404 (1999).

30. Yamada, T., Zou, D., Jeong, H., Akaki, Y. & Tsutsui, T. Recoverable degradation and internal field forming process accompanied by the orientation of dipoles in organic light emitting diodes. *Synth. Met.* **111-112,** 237–240 (2000).

31. Scott, J. C. *et al.* Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **79,** 2745 (1996).

32. Papadimitrakopoulos, F., Zhang, X.-M., Thomsen, D. L. & Higginson, K. a. A Chemical Failure Mechanism for Aluminum(III) 8-Hydroxyquinoline Light-Emitting Devices. *Chem. Mater.* **8,** 1363–1365 (1996).

33. Aziz, H. Degradation Mechanism of Small Molecule-Based Organic Light-Emitting Devices. *Science (80-.).* **283,** 1900–1902 (1999).

34. Kondakov, D. Y., Sandifer, J. R., Tang, C. W. & Young, R. H. Nonradiative recombination centers and electrical aging of organic light-emitting diodes: Direct connection between accumulation of trapped charge and luminance loss. *J. Appl. Phys.* **93,** 1108 (2003).

35. Aziz, H. & Popovic, Z. D. Degradation Phenomena in Small-Molecule Organic Light-Emitting Devices. *Chem. Mater.* **16,** 4522–4532 (2004).

36. Wang, Q., Luo, Y. & Aziz, H. Photodegradation of the organic/metal cathode interface in organic light-emitting devices. *Appl. Phys. Lett.* **97,** 063309 (2010).

37. Wang, Q., Williams, G., Tsui, T. & Aziz, H. Photochemical deterioration of the organic/metal contacts in organic optoelectronic devices. *J. Appl. Phys.* **112,** 064502 (2012).

38. Wang, Q., Williams, G. & Aziz, H. Photo-degradation of the indium tin oxide (ITO)/ organic interface in organic optoelectronic devices and a new outlook on the role of ITO surface treatments and interfacial layers in improving device stability. *Org. Electron.* **13,** 2075–2082 (2012).

39. Site web de Max-Planck-Institut für Festkörperforschung. http://www2.fkf.mpg.de/ga/machines/sims/How_does_TOF_SIMS_work.html. (2014).

40. Lüssem, B., Riede, M. & Leo, K. Doping of organic semiconductors. *Phys. Status Solidi* **210,** 9–43 (2013).

41. Boizot, J. Optimisation de la durée de vie de micro-écrans vidéo à diodes électroluminescentes organiques. (2012).

6. CHAPITRE 6
OPTIMISATION DE LA CATHODE POUR AMELIORER L'EXTRACTION LUMINEUSE SUR MICRODISPLAYS

SOMMAIRE

6.1. Introduction sur les électrodes WO_3/Ag/WO_3 176
6.2. Caractérisation optique du WO_3 177
6.2.1. Détermination des constantes optiques n et k 177
6.2.2. Transmittance du WO_3, du tricouche WAW et de l'Ag 178
6.3. Optimisation par simulation optique 179
6.3.1. Optimisation de l'empilement WAW en optique passive 179
6.3.2. Optimisation de la cathode WAW sur OLED blanche 183
6.4. Fabrication des OLEDs WAW 188
6.4.1. Scan en épaisseur de la couche WO_3_1 188
6.4.2. Impact des fines couches d'Ag et de Métal M1 189
6.4.3. Correction de l'injection des électrons via dopage n 191
6.4.4. Caractérisation des transmittances des cathodes 194
6.5. Transfert du point de procédé sur SUNIC 194
6.5.1. Fabrication et caractérisation d'OLEDs WAW sur SUNIC 195
6.5.2. Résultats en durée de vie 198
6.6. Conclusion 203

Ce chapitre a pour but de démontrer l'importance qu'il faut accorder à l'augmentation du coefficient d'extraction de lumière, que ce soit dans le but d'atteindre des performances électriques toujours plus hautes ou d'améliorer la durée de vie des dispositifs. Pour ce faire, un design alternatif de la cathode multicouche WO_3/Ag/WO_3 (WAW) sera développé et optimisé dans le cadre d'une OLED blanche avec les contraintes de l'application sur microdisplay. Les gains en luminance, efficacité et durée de vie en fonctionnement par rapport à notre cathode de référence seront caractérisés.

6.1. Introduction sur les électrodes WO_3/Ag/WO_3

Les cathodes de type DMD (diélectrique/métal/diélectrique) ont été étudiées de manière extensive. La démonstration de leur supériorité face aux cathodes type Ag ou bicouches Mg/Ag ou Ba/Ag a été faite, entre autres, par Abachi et al [1], Tian et al [2], Cho et al [3] et enfin Lee et al [4]. Le trioxyde de tungstène est un des meilleurs candidats pour les couches diélectriques d'un empilement DMD car hautement transparent, avec un fort indice de réfraction n (ca. 2). Ce matériau présente également l'avantage de pouvoir être évaporé sur un empilement organique sans générer de dégâts [5].

D'une part, les travaux de Yook et al [6] ont montré que le tricouche WAW peut être utilisé pour augmenter le coefficient d'extraction de lumière en se focalisant sur l'amélioration de la transmittance de l'électrode à une longueur d'onde donnée. Le même type de travail pour l'implémentation du tricouche WAW comme cathode pour OLED top-emission a été documenté par Hong et al [7] pour des afficheurs monochromatiques.

D'autre part et au mieux de nos connaissances, aucun travail sur les cathodes WAW pour OLED blanche top-emission n'a été documenté. Etant donné le faible pas des pixels dans les applications microdisplay, le choix de la technologie OLED blanche et filtres colorés a été fait. Les besoins en luminance et durée de vie rapidement croissants dans ce domaine, ainsi que la non-éligibilité des microdisplays aux techniques d'extraction EES [4] (External Extraction System en anglais), justifie le développement d'une méthode d'extraction IES (Internal Extraction System en anglais). C'est pour cela que nous nous focaliserons sur le développement d'une cathode WAW pour spectres OLED blanc. Un schéma de principe de l'empilement de référence et de l'empilement avec cathode WAW est donné en Figure 6.1. Cette cathode devra également être compatible avec les procédés d'encapsulation par ALD. Pour des

[4] Techniques telles que l'apposition de microlentilles sur l'OLED.

raisons d'adressage, les caractéristiques JV devront quant à elles être identiques ou meilleures que celles obtenues avec l'ancienne cathode. En effet, la figure de mérite ΔV, définie comme la différence des tensions nécessaires à l'obtention d'une valeur de luminance[5] (ici 2000 cd/m²) et l'état quasi-éteint (ici 200 cd/m²), est critique face aux contraintes d'adressage CMOS et de puissance consommée. Celle-ci doit être conservée la plus petite possible dans les applications visées.

Afin de développer une telle cathode, une optimisation par voie de simulation optique sera présentée. Les meilleures configurations ont été fabriquées, caractérisées à t=0h et en durée de vie.

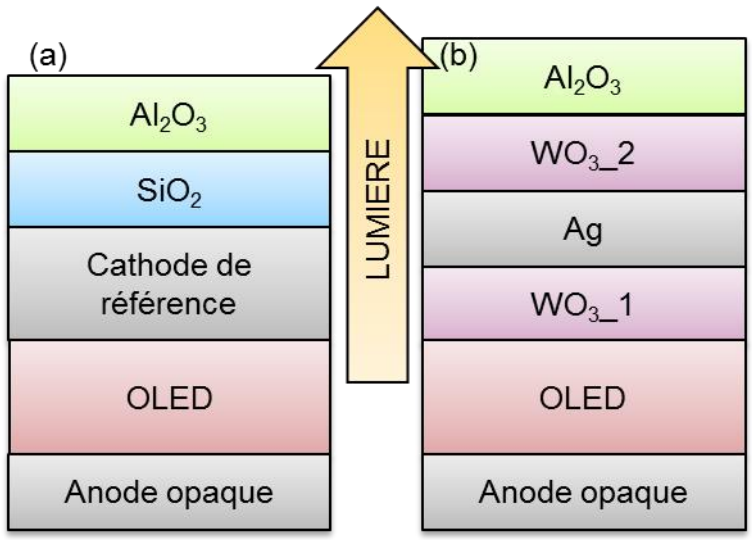


Figure 6. 1 Schéma de principe de l'empilement OLED avec (a) la cathode de référence et (b) la cathode WAW

6.2. Caractérisation optique du WO_3

6.2.1. Détermination des constantes optiques n et k

Afin de pouvoir simuler le comportement du WO_3 dans l'empilement, l'accès aux constantes optiques est nécessaire. Celles-ci ont été obtenues grâce à la plateforme de caractérisation du Leti, par voie d'ellipsométrie, sur des échantillons d'épaisseur 42 nm, évaporés sur Si, avec l'équipement Super-SPECTROS à notre disposition. Les spectres expérimentaux des indices n et k sont représentés dans la Figure 6.2. On peut observer que la valeur de l'indice n est constante et légèrement supérieure à 2 sur l'ensemble 400-800nm, conformément aux travaux cités en introduction. Le coefficient d'extinction est également très bas sur 400-800nm (inférieur à

[5] Correspondant à la luminance à atteindre pour obtenir 200-300 cd/m² après passage dans les filtres colorés

10^{-3} sur la majorité du spectre) confirmant que le matériau est hautement transparent dans la gamme du visible.

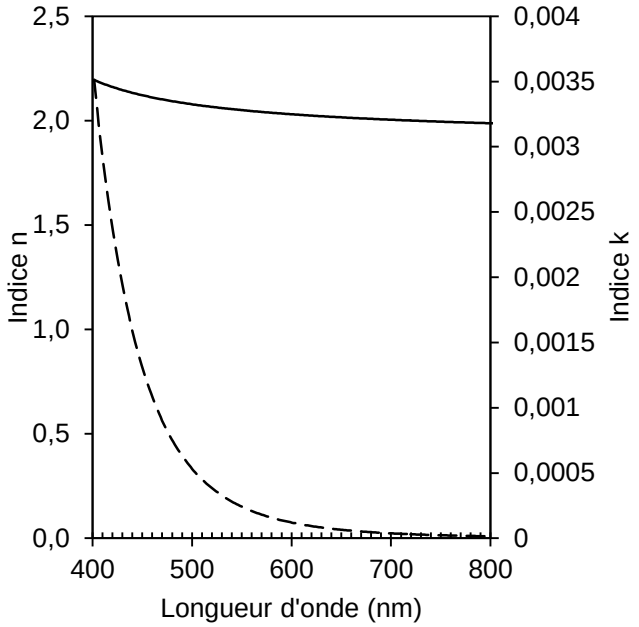


Figure 6. 2 Description spectrales des indices optiques n et k du WO_3 (respectivement trait plein et tirets) sur la plage du visible 400-800nm.

6.2.2. Transmittance du WO_3, du tricouche WAW et de l'Ag

Afin de s'assurer de la fiabilité de l'outil de simulation et des données d'entrées pour les matériaux, des échantillons de WO3 (42 nm), d'Ag (10 nm) et de WAW (12/10/42 nm) ont été fabriqués sur substrat de verre (l'épaisseur des couches est arbitraire). La transmittance de chacun de ces échantillons a été caractérisée. Les transmittances des mêmes couches ou empilements obtenus par simulation sont montrés simultanément dans la Figure 6.3. Les valeurs de transmittance pour (a) le substrat de verre et (b) le WO3 concordent et cela montre que l'on simule bien leurs comportements. Ce n'est pas le cas pour (c) la couche d'Ag (tirets) et par extension (d) l'empilement WAW (tirets). Afin de palier à ce problème, les valeurs n de l'Ag ont été modifiées pour faire correspondre les transmittances expérimentales et simulées pour l'échantillon de 10 nm. Une simple approximation du 1er ordre est recherchée dans notre cas. En effet, l'ellipsométrie est une technique peu fiable et peu précise pour des mesures d'indice de métaux sur des épaisseurs aussi faibles. Une transmittance simulée de la couche d'Ag pour des valeurs n translatées de +0,2 et une épaisseur équivalente de 18 nm est représentée dans la Figure 6.3.c (trait plein). Celle-ci démontre une meilleure simulation du comportement de la couche d'Ag qui sera considérée ici comme

suffisamment satisfaisante. Par extension, le modèle équivalent de l'Ag permet la simulation au 1er ordre de l'empilement WAW (voir Figure 6.3.d (trait plein).

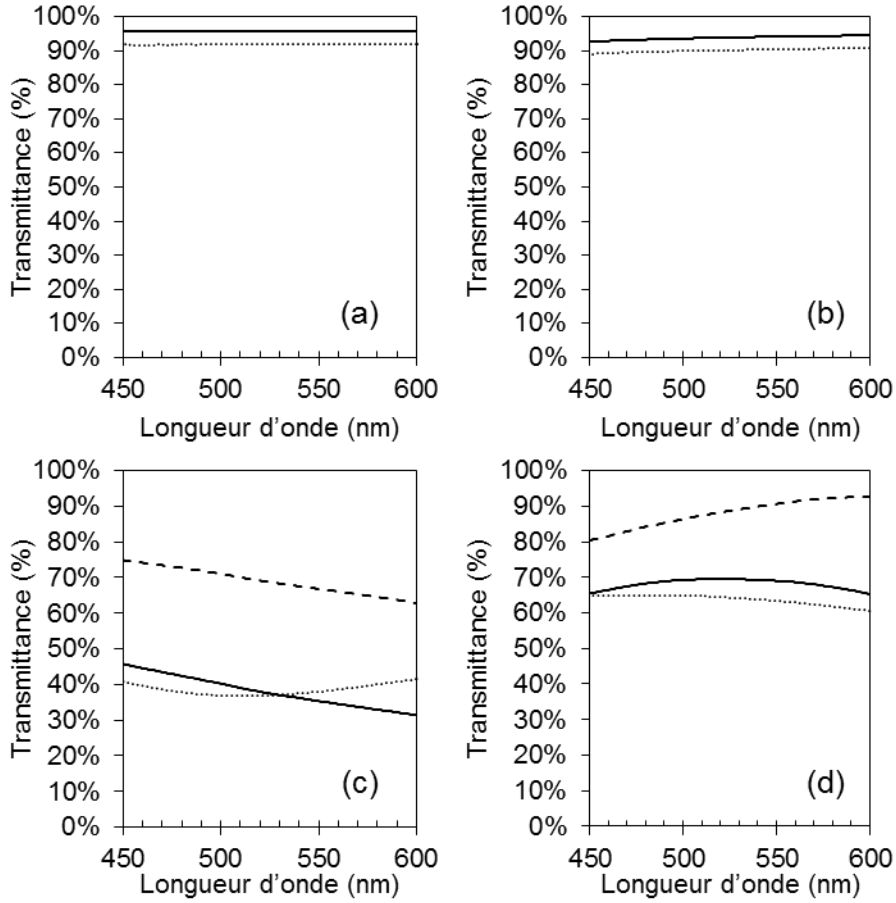


Figure 6. 3 Transmittance expérimentales et simulées pour (a) le substrat de verre, (b) 42 nm de WO3 sur verre, (c) 10 nm d'Ag sur verre et (d) WAW (12/10/42 nm) sur verre. Pour (a) et (b), les données expérimentales sont en pointillés, les simulées en traits pleins. Pour (c) et (d), les données expérimentales sont en pointillés, les simulées avec l'Ag non modifié en tirets et les simulées avec le modèle d'Ag équivalent en traits pleins.

6.3. Optimisation par simulation optique

6.3.1. Optimisation de l'empilement WAW en optique passive

Avec l'obtention de la simulation des comportements corrects des matériaux du WAW, l'empilement a été optimisé en transmittance pour un spectre blanc par calculs d'optique passive (sans émetteurs). A partir d'ici, les calculs d'optimisation intègrent également la couche d'encapsulation de 25 nm en Al_2O_3 dont l'impact est non négligeable, comme montré en Figure 6.4.

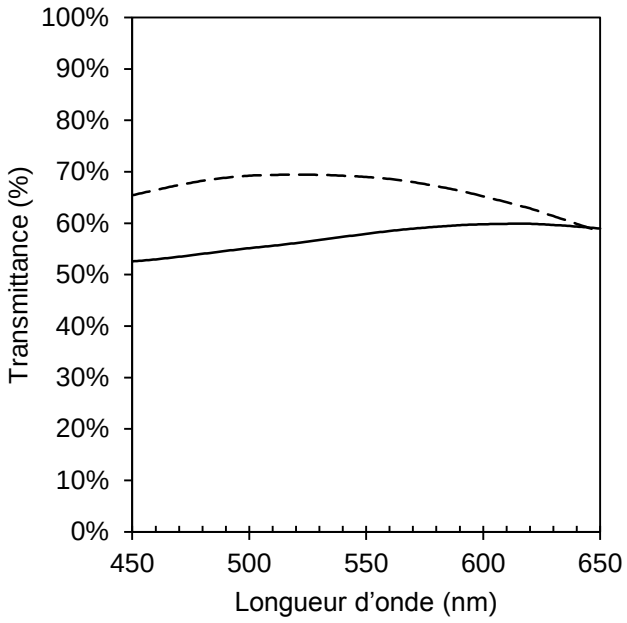


Figure 6. 4 Transmittances simulées de l'empilement WAW 12/10/42 nm sur verre sans la couche d'encapsulation (tirets) et avec la couche de 25 nm d'Al_2O_3 (trait plein).

L'impact des épaisseurs des couches WO_3_1 et WO_3_2, les couches respectivement localisées entre l'OLED et l'Ag et entre l'Ag et l'Al2O3, ont été étudiés séparément, en comparaison avec la configuration WAW ayant servie l'étalonnage (i.e. 12/10/42 nm). Les résultats sont présentés en Figure 6.5 et 6.6.

L'épaisseur de la couche d'Ag est identifiée par rapport à l'épaisseur équivalente nécessaire dans la simulation (soit 18 nm au lieu de 10 nm). Cette épaisseur est gardée à 10 nm réel, comme dans notre référence, pour assurer la continuité de la couche et la conductivité nécessaire au rôle d'électrode comme présenté par Kim et al [8].

L'étude de l'impact de l'épaisseur de WO_3_1 en Figure 6.5 montre que plus l'épaisseur est importante plus la transmittance augmente sur l'ensemble du spectre. A partir de 45 nm d'épaisseur, on commence cependant à perdre en transmittance dans la zone spectrale 450-500 nm.

L'étude de l'impact de l'épaisseur en WO_3_2 en Figure 6.6 montre que plus l'épaisseur de la couche est importante plus la transmittance diminue, avec la création d'une inversion de symétrie du spectre de transmittance en fonction de l'épaisseur.

Etant donné que l'on souhaite injecter correctement les électrons et que le WO3 est un matériau qui se prête d'avantage à un comportement

anodique, on souhaiterait idéalement limiter l'épaisseur de WO_3_1 malgré la présence d'une couche dopée n en contact avec la cathode. Un raisonnement analogue concernant la fonction de protection de l'empilement OLED par la couche de WO_3_2 face au procédé d'encapsulation ALD est fait. Ce rôle est assuré dans l'empilement de référence par les 25 nm de SiO_2 déposés sur la couche d'Ag. Un minimum de 25 nm de WO3_2 est donc souhaité. On suppose que la densité de défauts de deux oxydes évaporés est similaire.

L'impact de l'épaisseur de WO_3_1 a de ce fait été étudié pour la configuration d'épaisseurs autres respectant toutes les contraintes décrites, soit une épaisseur d'Ag de 10 nm et une épaisseur de WO_3_2 de 25 nm. Les résultats de simulation sont présentés dans la Figure 6.7. De façon cohérente aux résultats de la Figure 6.5, plus l'épaisseur de WO_3_1 est importante plus la transmittance de l'empilement WAW augmente. On remarquera que dans tous les cas présentés, la transmittance de la cathode WAW avec encapsulation est meilleure sur l'ensemble du spectre que celle de la cathode à base d'Ag avec encapsulation. De cette manière, nous avons déterminé les configurations sur lesquelles nous focaliser pour l'étude.

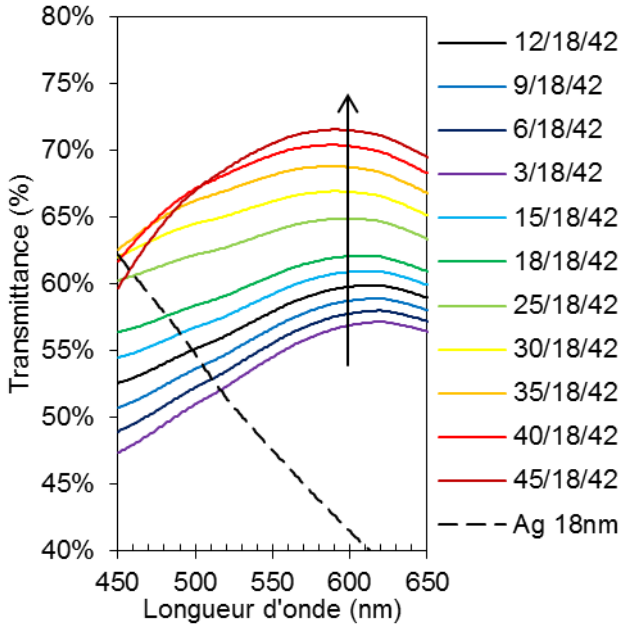


Figure 6. 5 Transmittance simulée de l'empilement WAW pour différentes épaisseurs de WO_3_1. La légende donne les épaisseurs respectives des couches WO_3_1, d'Ag et de WO_3_2. La transmittance simulée de l'empilement Ag/SiO_2/Al_2O_3 est représentée pour référence.

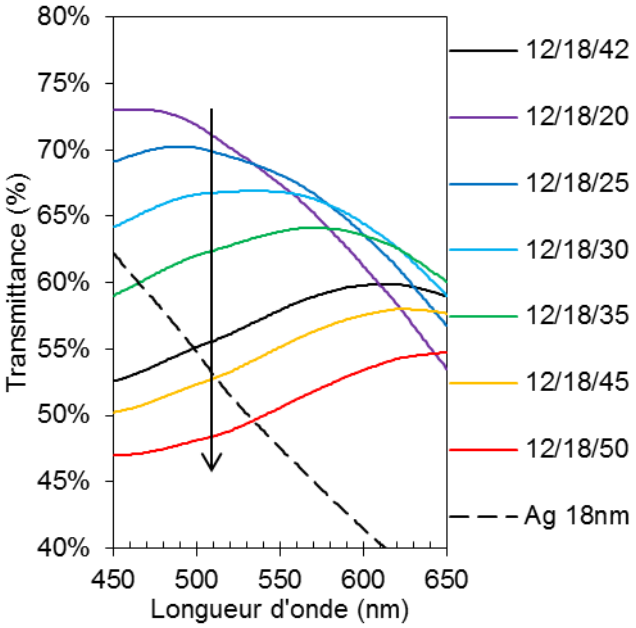


Figure 6. 6 Transmittance simulée de l'empilement WAW pour différentes épaisseurs de WO_3_2. La légende donne les épaisseurs respectives des couches WO_3_1, d'Ag et de WO_3_2. La transmittance simulée de l'empilement $Ag/SiO_2/Al_2O_3$ est représentée pour référence.

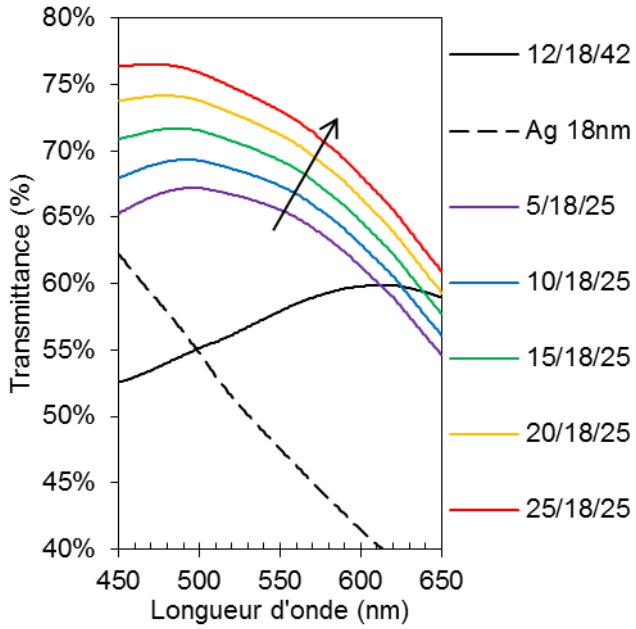


Figure 6. 7 Transmittance simulée de l'empilement WAW pour différentes épaisseurs de WO_3_1 pour une épaisseur fixée de 25 nm de WO_3_2. La légende donne les épaisseurs respectives des couches WO_3_1, d'Ag et de WO_3_2. La transmittance simulée de l'empilement $Ag/SiO_2/Al_2O_3$ est représentée pour référence.

6.3.2. Optimisation de la cathode WAW sur OLED blanche

Dans cette section, nous avons intégré les configurations WAW déterminées comme optimales en transmittance dans la simulation d'un empilement OLED complet de référence, identique à celui décrit dans la Figure 4.7, reproduit dans la Figure 6.8. Nous effectuerons dans un premier temps des simulations spectrales, incluant les dipôles à l'origine de l'émission et dans un second temps des simulations de modes optiques relatives à la microcavité.

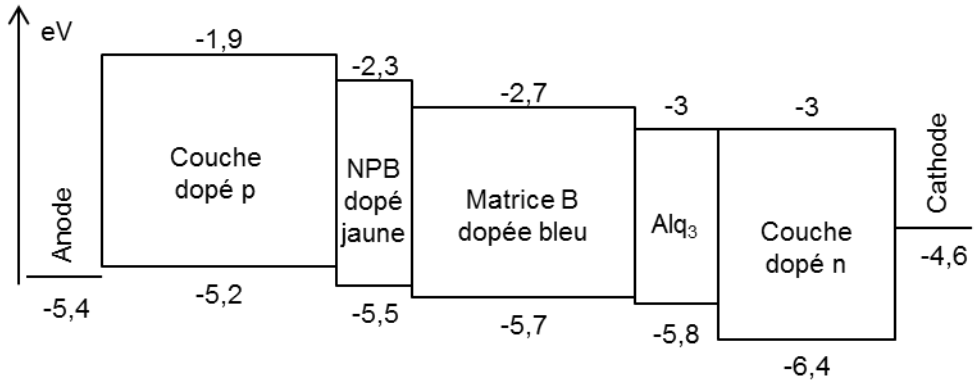


Figure 6. 8 Représentation schématique de l'empilement OLED blanc complet, sujet de l'étude.

6.3.2.1. Dimensionnement des cavités

Afin de pouvoir comparer les performances optiques avec les différentes configurations de cathode, il a fallu travailler en prenant en compte l'effet de microcavité. Pour ce faire, un ajustement de l'épaisseur totale de l'empilement OLED a été réalisé, pour chaque configuration de cathode, en modifiant uniquement les épaisseurs des couches dopées et en conservant l'interface NPB/Matrice B à la même position relative au sein de la dite cavité. L'ajustement des épaisseurs s'est fait pour que les spectres d'émission normalisés simulés avec les cathodes WAW correspondent au spectre d'émission normalisé simulé du cas de référence afin de conserver le point de couleur cible pour microdisplays. Ce spectre d'émission normalisé a été préalablement calibré par rapport au spectre d'émission normalisé expérimental à 6 V. Les différents spectres simulés normalisés sont rapportés dans la Figure 6.9. On remarque que les composantes jaunes coïncident alors que les composantes bleues sont légèrement décalées entre les cathodes WAW et le cas de référence. Les ratios entre les composantes bleue et jaune est cependant le même pour toutes les configurations. Le tableau 6.1 rassemble les informations relatives aux modifications d'épaisseurs des couches dopées et aux gains

en luminance prédits. Les coordonnées CIE sont également résumées dans ce tableau.

	Référence	Configurations de cathodes WAW				
		5/18/25	10/18/25	15/18/25	20/18/25	25/18/25
Modification de l'épaisseur de la couche dopée n (nm)	0	-1	-2	-5	-8	-10
Modification de l'épaisseur de la couche dopée p (nm)	0	0	-3	-5	-7	-9
Gain en luminance (%)	0,0%	39%	28%	17%	5%	-5%
CIE x	0,3380	0,3565	0,3560	0,3541	0,3523	0,3546
CIE y	0,3700	0,3554	0,3555	0,3526	0,3502	0,3534

Tableau 6. 1 Résumé des modifications appliquées aux épaisseurs de couches dopées lors des simulations. Les gains en luminance et les points de couleur sont également décrits pour chaque configuration. La configuration WAW donnant le meilleur gain est mise en évidence en jaune.

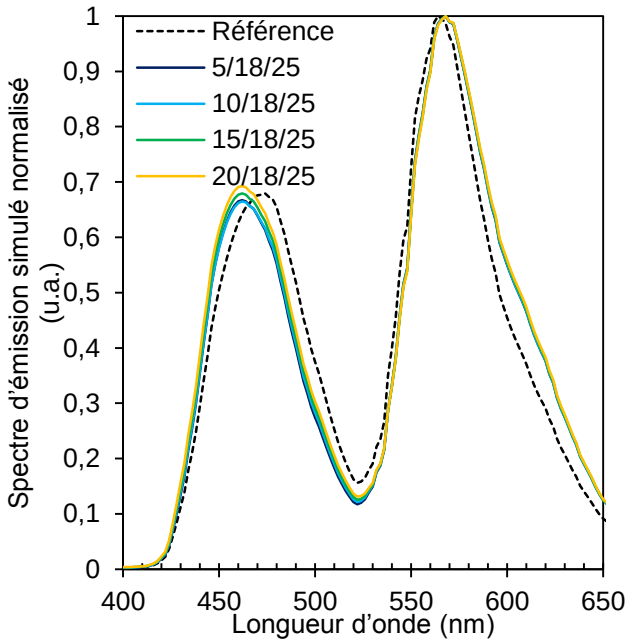


Figure 6. 9 Spectres d'émission simulés normalisés pour le cas de la référence et des différentes configurations de cathode WAW.

Les simulations ont été réalisées avec un modèle de distribution des dipôles d'émission en exponentielle décroissante, avec pour origine l'interface de recombinaison NPB/Matrice B. La largeur à mi-hauteur de la décroissance a été ajustée à 3 nm [9]. L'impact de ce paramètre sur les résultats de simulation a été vérifié et il apparait que la sensibilité de celui-ci n'est pas critique. On constate que les prédictions de simulations indiquent de manière cohérente un gain de luminance croissant pour des valeurs décroissantes de l'épaisseur de WO_3_1. La configuration qui permet le gain maximum de +39% est 5/18/25 nm. Ceci est en opposition aux résultats prédits uniquement via la considération de la transmittance. On en déduit que d'autres phénomènes sont nécessairement impliqués.

La seule considération de la transmittance de l'empilement WAW, souvent présentée comme le facteur d'optimisation, est insuffisante. Une explication est fournie par les travaux de Scholz et al [10]. En effet, il apparait qu'un critère plus pertinent que la transmittance d'une cathode serait la considération de l'indice optique effectif de son empilement. Ainsi, il serait possible de s'orienter sur l'extraction de plasmons polaritons de surface (Surface plasmon polaritons (SPPs) en anglais), dont l'excitation est à l'origine d'une grande partie des pertes lumineuses. Ces plasmons sont générés à l'interface métal-organique et l'insertion de média optimisés à haut indice optique (tel que le WO_3) permet leur couplage à la cathode, rendant possible leur extraction. Concernant nos résultats, la configuration 5/18/25 semble apporter les meilleures conditions de couplage. Afin de confirmer cette approche, la simulation des modes optiques pour chaque configuration a été réalisée et sera présentée dans la section suivante.

6.3.2.2. Contributions des modes optiques

Les calculs des modes optiques ont été réalisés pour chaque émetteur dû à une contrainte logicielle. Ceux-ci permettent de visualiser la proportion de lumière extraite et la contribution des modes de perte guidé et couplé dans les plasmons. Le résumé des simulations pour le coefficient d'extraction de lumière (Outcoupling en anglais) des différentes configurations de cathode est fait dans la Figure 6.10. Le coefficient d'extraction lumineuse se note η_{OC} (en %). Il est défini comme le rapport entre le nombre de photons émis à l'extérieur de l'OLED (n_p) et le nombre de photons générés dans l'OLED (n_g). Son expression est donnée dans l'équation 6.1.

$$\eta_{OC} = \frac{n_p}{n_g}.100 \qquad (8.1)$$

On peut observer que conformément aux prédictions des simulations spectrales, le gain sur le coefficient d'extraction de lumière est maximisé pour la configuration 5/18/25 que ce soit pour les calculs avec l'émetteur bleu ou le jaune, ce qui confirme l'hypothèse du paragraphe précédent.

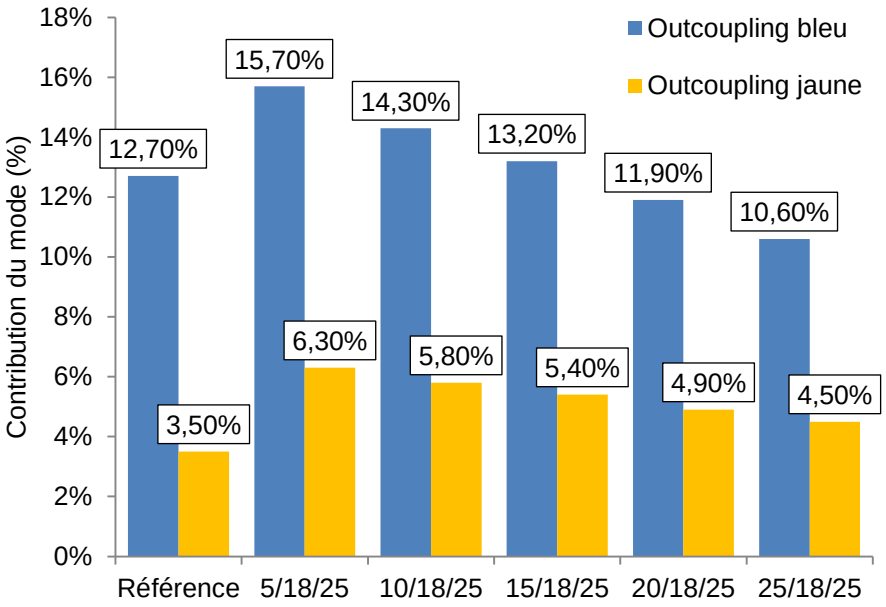


Figure 6. 10 Coefficients d'extraction lumineuse pour les différentes cathodes calculés pour les émetteurs jaune et bleu.

6.3.2.3. Optimisation de la position des émetteurs par analyse spectrale et de modes optiques

Afin de terminer l'optimisation des configurations, l'étude de l'impact de la position relative de la zone de recombinaison au sein de la microcavité a été réalisée. Les simulations ont été faites pour la configuration WAW 5/18/25 avec pour objectif un point de couleur constant (0,356 ; 0,355) pour toutes les positions relatives de la zone de recombinaison. Ceci a impliqué des compensations via l'effet de microcavité, en adaptant les épaisseurs des couches dopées. Le résumé des gains en luminance, des modifications en épaisseurs des couches dopées ainsi que des coordonnées chromatiques sont disponibles dans le tableau 6.2.

Position relative de la ZR (%)	Modification de l'épaisseur de couche p (nm)	Modification de l'épaisseur de la couche n (nm)	Gain de luminance (%)	CIE x	CIE y
26%	-9	+16	-26,5%	0,3533	0,362
31%	-6	+10	-15,4%	0,3537	0,3586
35%	-3	+4	-9,0%	0,3513	0,3511
40%	0	0	0,0%	0,3565	0,3554
44%	+3	-1	0,8%	0,3545	0,3497
49%	+6	-9	1,4%	0,3556	0,3491
53%	+10	-14	-2,5%	0,3562	0,348

Tableau 6. 2 Résumé des modifications d'épaisseur des couches dopées, des gains en luminance et des coordonnées chromatiques en fonction de la position relative de la zone de recombinaison (ZR). Le cas de référence est la position à 40% de l'épaisseur de microcavité en partant de l'anode.

Les Figures 6.11.a et 6.11.b permettent de visualiser respectivement l'évolution du gain en luminance et des coordonnées du point de couleur. On observe d'abord que les coordonnées chromatiques sont bien constantes et qu'un plateau maximum du gain en luminance est obtenu pour une zone de recombinaison positionnée entre 40 et 55 % de l'épaisseur de cavité (calculé à partir de l'anode). Ce résultat permet de nous assurer que la position de la zone de recombinaison est déjà optimale.

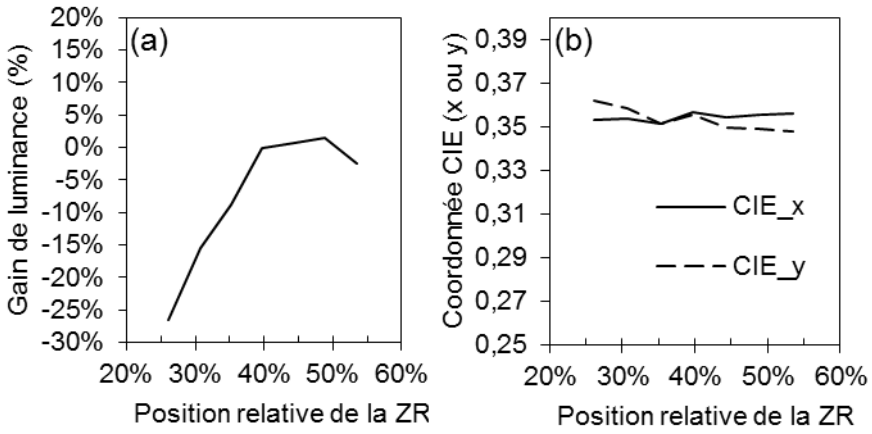


Figure 6. 11 (a) Gain de luminance et (b) évolution des coordonnées CIE en fonction de la position relative de la zone de recombinaison (ZR) pour des épaisseurs de cavité adaptées.

6.4. Fabrication des OLEDs WAW

Chaque partie de cette section a fait l'objet de la fabrication d'un wafer regroupant toutes les configurations présentées. L'ensemble de ces wafers a été réalisé avec le même chargement de matériau et avec les mêmes recettes de procédés, préalablement mises au point.

6.4.1. Scan en épaisseur de la couche WO_3_1

Dans un premier temps nous avons fabriqué un ensemble de dispositifs, identiques à ceux déterminés par simulation optique comme étant les meilleurs candidats. Les caractéristiques JV des dispositifs sont données dans la Figure 6.12. On remarque que les caractéristiques JV des dispositifs implémentant la cathode WAW sont en-dessous des performances démontrées par le cas de référence. Une dépendance sur l'épaisseur de la couche WO_3_1 est également présente. Plus l'épaisseur de la couche est importante, plus la densité de courant semble élevée, exception faite du cas où WO_3_1 fait 15 nm. Etant donné que la seule différence entre les dispositifs avec cathode WAW et la référence est la composition de la cathode, on en déduit que les électrons ne sont pas bien injectés depuis la cathode WAW. Notre hypothèse est que la couche dopée n ne remplit pas son rôle dans l'obtention d'un contact quasi-ohmique avec l'électrode WAW, à l'interface avec le WO_3.

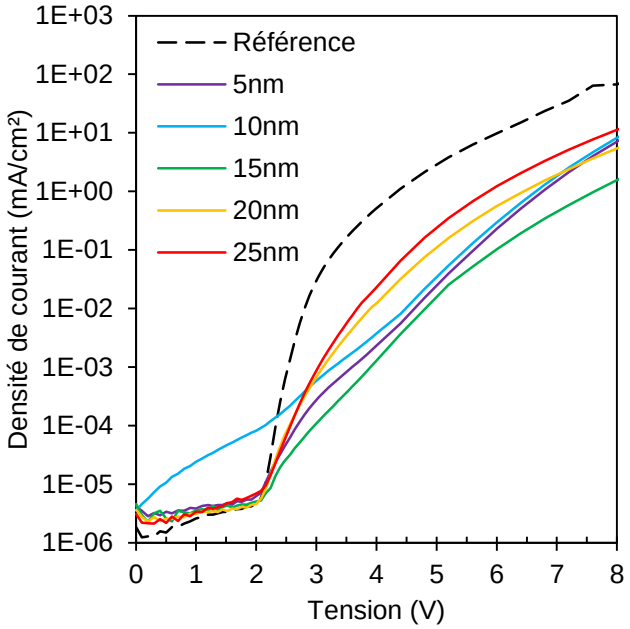


Figure 6. 12 Caractéristiques JV du dispositif de référence et des dispositifs avec cathode WAW en fonction de l''épaisseur de WO_3_1.

6.4.2. Impact des fines couches d'Ag et de Métal M1

Afin de vérifier cette proposition, nous avons fabriqué deux nouvelles séries de dispositifs identiques, à la différence près que ceux-ci présentaient une fine couche métallique, sensée améliorer l'injection des électrons, à la manière d'une couche de LiF. Une fine couche d'Ag, dans le premier cas, et d'un métal M1 ayant un travail de sortie plus haut, dans le second cas, a été insérée entre la couche dopée n et la couche WO3_1. La configuration WAW choisie est celle donnée optimale par la simulation, i.e. 5/18/25 nm (Pour des raisons de clarté, on continuera de se référerer à l'épaisseur de la couche principale d'Ag par l'équivalent de simulation. La couche réelle faisant 10 nm). Cette approche a été présentée par Yook et al [6] avec de l'Ag et par Hong et al [7] avec de l'Al pour améliorer le comportement cathodique de l'empilement WAW. Dans leurs cas, aucune couche dopée n'était présente à l'interface avec la cathode WAW et l'insertion d'une fine couche d'Ag ou d'Al a permis l'obtention de performances électriques accrues par ingénierie du travail de sortie de la cathode.

Tous les dispositifs, pour chaque matériau, ont été fabriqués sur le même wafer. L'étude est présentée suivant l'impact de l'épaisseur de la couche du métal inséré. Les caractéristiques JV dans le cas de la fine couche d'Ag sont présentées dans la Figure 6.13. Celles du cas du métal M1 sont présentées dans la Figure 6.14.

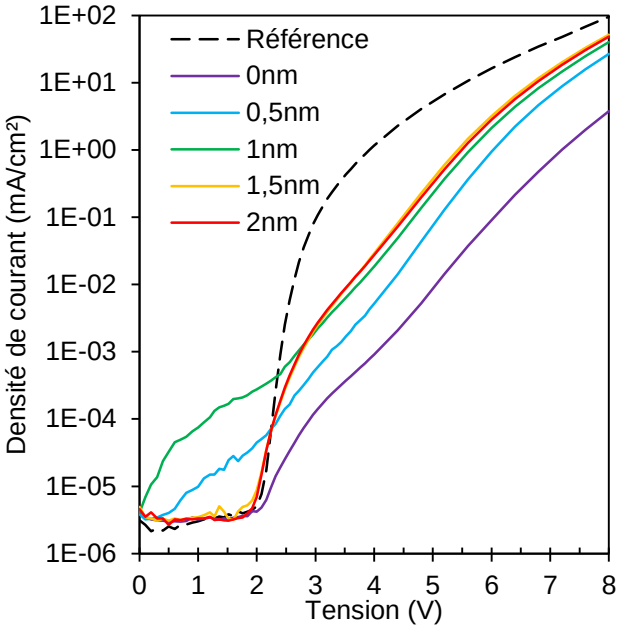


Figure 6. 13 Caractéristiques JV de la référence et des dispositifs Ag/WAW en fonction de l'épaisseur de la fine couche d'Ag.

On observe, dans le cas de la fine couche d'Ag, une amélioration des performances électriques des dispositifs WAW en fonction de l'épaisseur de la dite couche. Une saturation de l'effet est observée à partir d'une épaisseur de 1nm. L'amélioration introduite par cette couche d'Ag est cependant insuffisante pour égaler les performances du dispositif de référence.

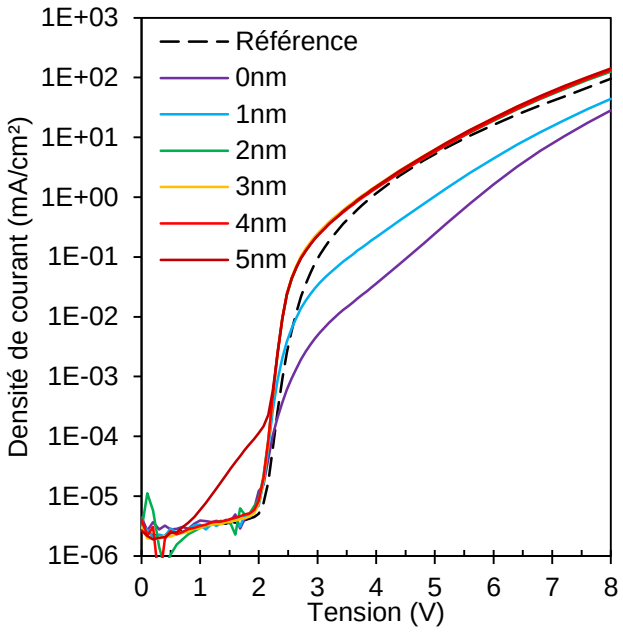


Figure 6. 14 Caractéristiques JV de la référence et des dispositifs M1/WAW en fonction de l'épaisseur de la fine couche de métal M1.

On observe, dans le cas de la fine couche de métal M1, une amélioration des performances électriques des dispositifs WAW en fonction de l'épaisseur de la dite couche. Une saturation de l'effet est observée à partir d'une épaisseur de 2nm. Cependant, dans les cas où l'épaisseur de M1 est supérieure ou égale à 2 nm, les performances électriques égalent cette fois celles de la référence.

Etant donné les différences de travaux de sortie de l'Ag et de M1 (1,6 eV) et la dépendance des caractéristiques JV sur ceux-ci, on en déduit que le mécanisme d'injection qui a lieu est thermoïonique et non par effet tunnel comme ça devrait l'être avec la présence d'une couche dopée n. La couche dopée n est éventuellement sous-dopée pour générer une courbure de bande suffisante à l'injection par effet tunnel avec une interface en WO_3.

6.4.3. Correction de l'injection des électrons via dopage n

Nous avons alors réalisé sur le même wafer une nouvelle série de dispositifs dont la couche dopée n a vu son taux de dopage n doublé. Pour des raisons de confidentialité les taux de dopage ne seront pas donnés. S'y trouvaient des dispositifs de référence et des dispositifs WAW de la meilleure configuration 5/18/25 avec et sans ajout de la fine couche de métal M1 (pour contrôle). Les caractéristiques JVL des dispositifs sont données dans la Figure 6.15. L'efficacité en courant en fonction de la luminance est donnée dans la Figure 6.16 et les spectres d'émission normalisés à 1500 cd/m² en Figure 6.17.

Cette fois, avec une couche dopée n avec le double du taux de dopage, les caractéristiques JV du dispositif WAW et de référence se superposent parfaitement. L'injection par effet tunnel des électrons depuis la cathode WAW est assurée. La figure de mérite ΔV est de 1,2 V dans les deux cas. A partir de maintenant, les performances électro-optiques des différents dispositifs peuvent être comparées. La Figure 6.15 montre un gain de luminance du dispositif WAW par rapport à la référence. Celui-ci se caractérise à 5, 6 et 7 V par respectivement +31%, +39,5% et +43% de luminance. On notera la très bonne corrélation de la prédiction par simulation calibrée à 6V (+38,9%) et du gain expérimental à la même tension (i.e. +39,5%). Ce gain en luminance se traduit dans la Figure 6.16 par un fort gain d'efficacité en courant en fonction de la luminance. Ce gain en efficacité se caractérise par les valeurs suivantes : +45,5% à 100 cd/m², +40,5% à 1000 cd/m² et enfin +47,5% à 10000 cd/m².

Les spectres d'émission normalisés obtenus à 1500 cd/m² sont représentés dans la Figure 6.17 afin de s'assurer de la qualité prédictive des résultats de simulation. Ceux-ci coïncident parfaitement pour les dispositifs de référence et avec la cathode WAW sans métal M1, tel que souhaité lors du design. A titre indicatif, l'insertion du métal M1 semble faire tendre le ratio des composantes jaune/bleu du spectre en faveur de la composante jaune.

Un point de fonctionnement typique du dispositif avec cathode WAW optimisée serait de 1000 cd/m² à 4,2 V pour une efficacité en courant de 8,6 cd/A et des coordonnées CIE (0,35 ; 0,38). La mesure de luminance maximum donne 27000 cd/m² à 7 V pour une efficacité de 6,7 cd/A et des coordonnées CIE (0,32 ; 0,33).

Les dispositifs sont illustrés dans la Figure 6.18. Ces photos montrent également qu'aucun défaut n'est visible en sortie d'encapsulation ALD. La cathode WAW semble bien protéger l'empilement du procédé ALD.

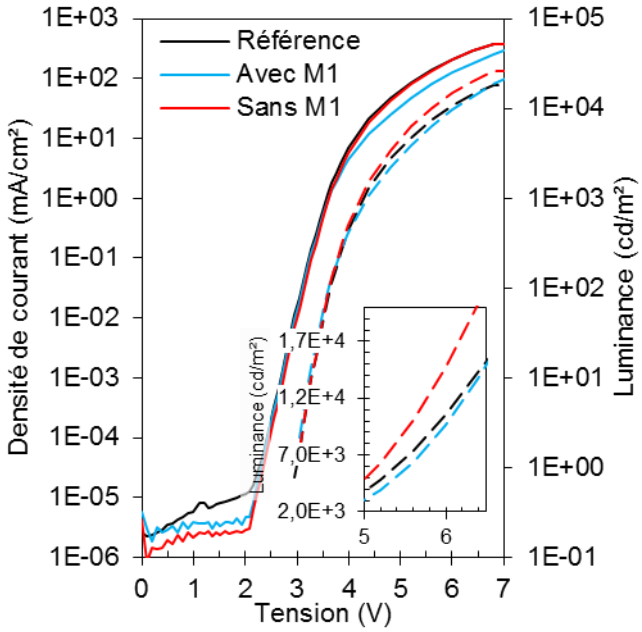


Figure 6. 15 Caractéristiques JV (traits pleins) et LV (tirets) des dispositifs de référence et avec cathode WAW, avec et sans couche du matériau M1 et dopage n doublé. L'encadré présente un zoom de la courbe LV en échelle linéaire entre 5 et 6,5 V.

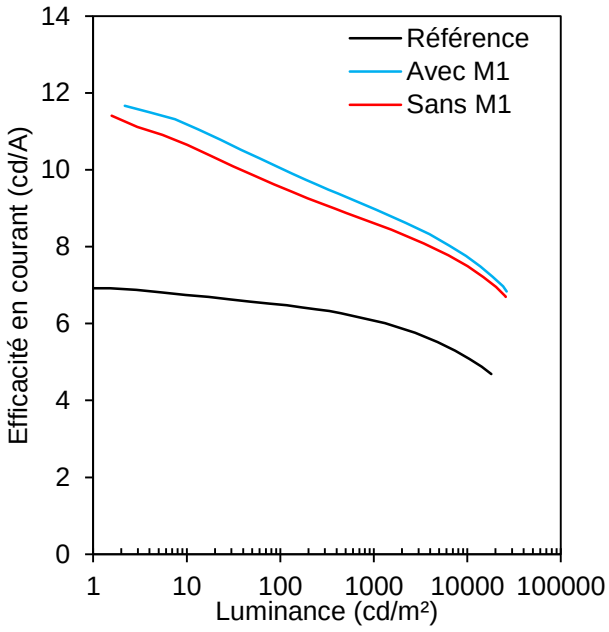


Figure 6. 16 Efficacité en courant en fonction de la luminance pour les dispositifs de référence et avec cathode WAW, avec et sans couche du matériau M1 et dopage n doublé.

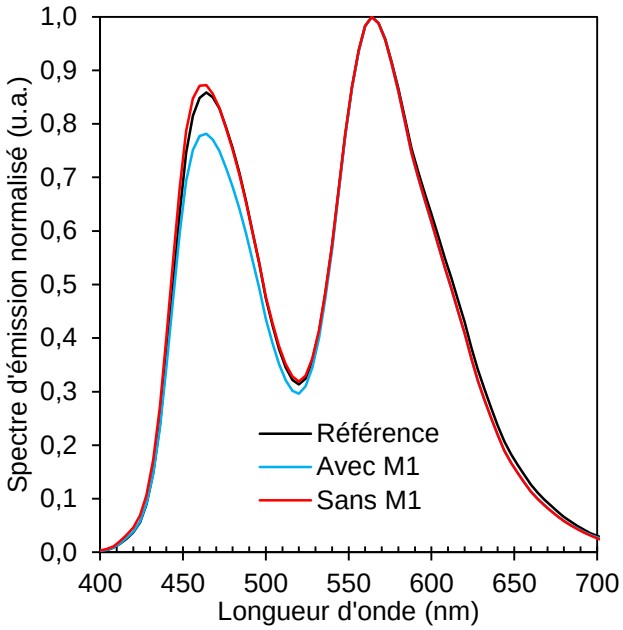


Figure 6. 17 Spectres d'émission à 1500 cd/m² normalisés des dispositifs de référence et avec cathode WAW, avec et sans couche du matériau M1.

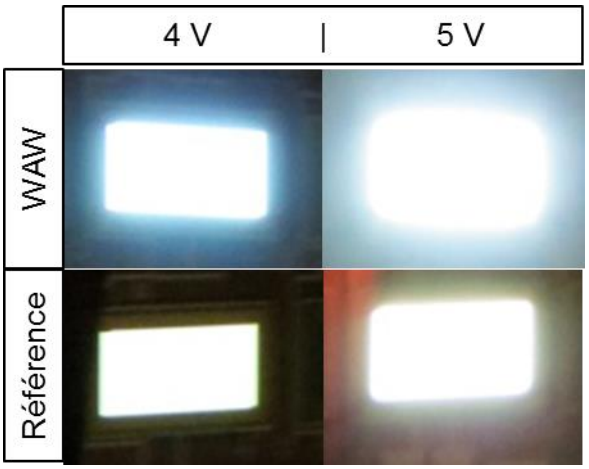


Figure 6. 18 Photographies des OLEDs de référence et avec cathode WAW à 4 V et à 5 V. Aucun défaut de surface n'est observé en sortie de procédé d'encapsulation ALD.

6.4.4. Caractérisation des transmittances des cathodes

Afin d'identifier avec fiabilité le mécanisme permettant l'obtention de telles performances, des empilements correspondants aux cathodes employées ont été réalisés, avec encapsulation, sur un même substrat de verre. La transmittance de ces empilements a alors été déterminée. Les résultats se trouvent dans la Figure 6.19. On observe que la transmittance de la cathode de référence est plus importante que celle de la cathode WAW. Pourtant, les performances sur le même empilement OLED sont clairement en faveur de la cathode WAW. La précédente discussion sur l'importance de l'inclusion des effets de plasmons de surface dans la prédiction des performances (qui ne sont pas pris en compte dans une mesure de transmittance) est maintenant soutenue par ces données expérimentales. La simple transmittance d'un design de cathode ne peut pas suffire comme critère de sélection. Il faut raisonner en optique modale (comme cela a été fait au paragraphe 6.1.3.2.2). L'optique géométrique n'explique pas à elle seule les performances de ces empilements OLED.

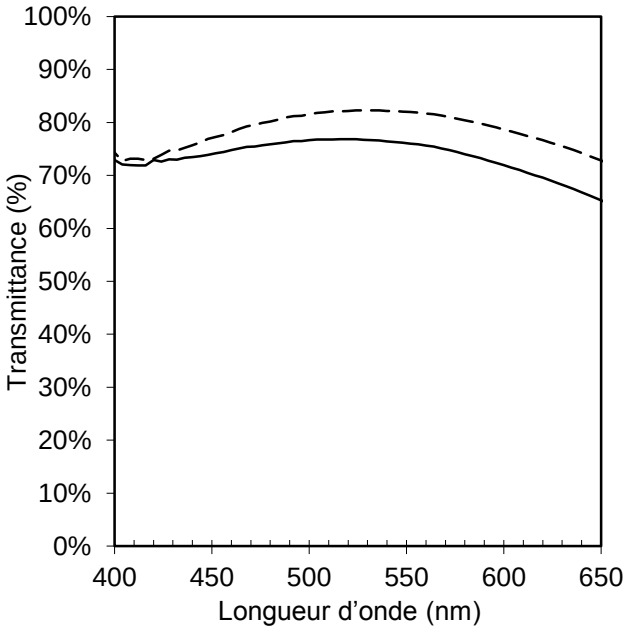


Figure 6. 19 Spectres en transmittance expérimentaux pour la cathode de référence (tirets) et la cathode WAW (trait plein) avec couche d'encapsulation.

6.5. Transfert du point de procédé sur SUNIC

Une fois la démonstration du gain en performance faite sur l'équipement de dépôt LESKER, il a été important de transférer le point de procédé sur l'équipement principal SUNIC et de s'assurer que des gains

similaires étaient obtenus. Tous les dispositifs de la section suivante ont été réalisés sur la machine de dépôt SUNIC.

6.5.1. Fabrication et caractérisation d'OLEDs WAW sur SUNIC

La cathode WAW a été testée sur un empilement OLED différent, créé sur mesure pour les besoins de l'expérience. Celui-ci est un empilement OLED blanc hybride bi-émetteur de type p-i-n. Le dopant jaune est un dopant phosphorescent tandis que le dopant bleu est le même dopant fluorescent qu'avant.

Les caractéristiques JVL de l'OLED blanche hybride avec cathode de référence et cathode WAW sont données dans la Figure 6.20. Les deux dispositifs n'ont pu être réalisés sur le même substrat, ce qui peut expliquer les décalages qui vont être observés. La comparaison des résultats sera à prendre de manière qualitative et non quantitative. Les efficacités en courant en fonction de la luminance se trouvent dans la Figure 6.21. Les spectres d'émission à 1500 cd/m² normalisés se trouvent en Figure 6.22.

On observe dans la Figure 6.20 que le dispositif WAW fait passer plus de courant que le dispositif de référence pour une même tension. Le constat est le même pour la luminance, plus élevée avec la cathode WAW.

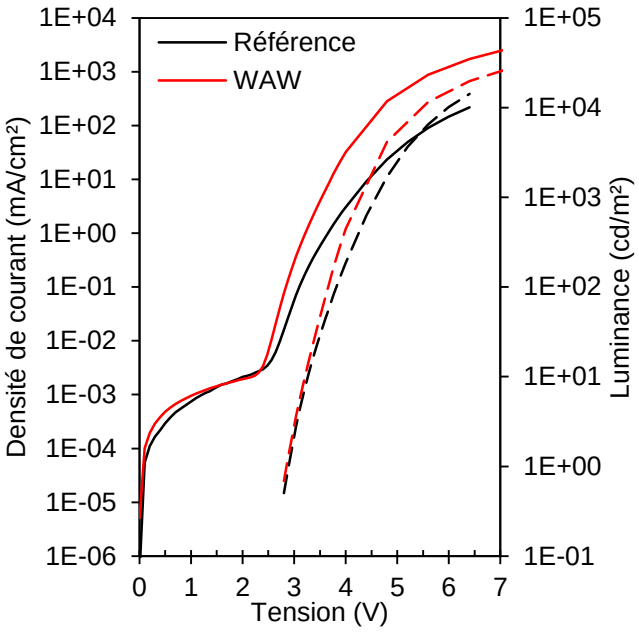


Figure 6. 20 Caractéristiques JV (traits pleins) et LV (tirets) des dispositifs avec cathode de référence et cathode WAW pour l'OLED blanche hybride.

Etant donnée l'augmentation de la densité de courant traversant l'OLED à une tension donnée, l'augmentation en luminance n'engendre pas une hausse de l'efficacité en courant. Celle-ci reste globalement la même pour les deux dispositifs. Comme nous allons le voir dans la Figure 6.22, le spectre émis par le dispositif WAW a une composante bleue plus dominante que dans le cas de référence. L'émission dans le jaune étant plus efficace que dans le bleu, cela apporte également une part d'explication quant aux valeurs d'efficacité en courant. Si on équilibrait les spectres d'émission, il est clair que l'efficacité du dispositif avec la cathode WAW serait bien meilleure que celle du dispositif de référence.

Cependant, les performances en luminance atteintes par le dispositif avec cathode WAW surpassent les performances de la référence. Pour point de comparaison, à tensions égales de 6,4 V, l'OLED de référence donne 14260 cd/m² alors que l'OLED avec cathode WAW donne 19800 cd/m², soit un gain de +39%. La mesure de luminance maximum pour l'OLED avec cathode WAW donne 54390 cd/m² à 12 V pour une efficacité de 2,54 cd/A.

Une photo des dispositifs avec les deux types de cathode à deux tensions est fournie en Figure 6.23.

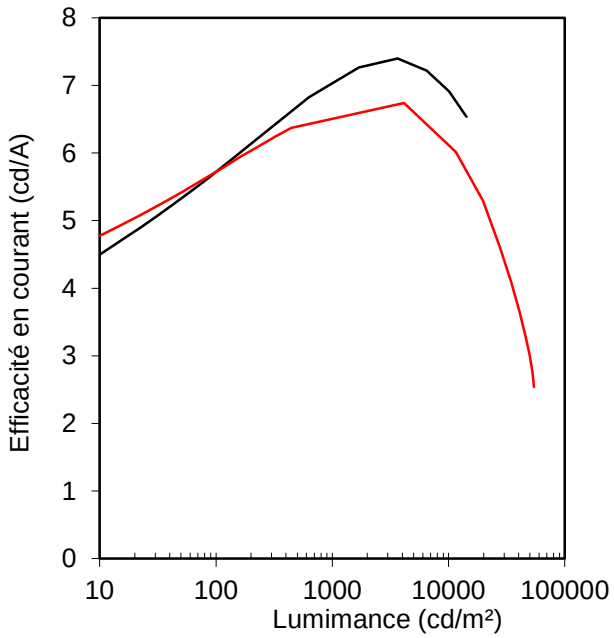


Figure 6. 21 Efficacités en courant en fonction de la luminance des dispositifs avec cathode de référence (courbe noire) et cathode WAW (courbe rouge) pour l'OLED blanche hybride.

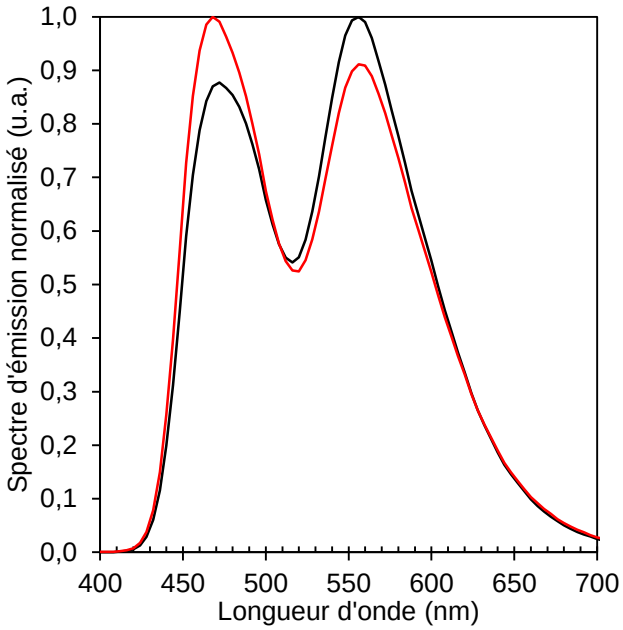


Figure 6. 22 Spectres d'émission à 1500 cd/m² normalisés des dispositifs avec cathode de référence (courbe noire) et cathode WAW (courbe rouge) pour l'OLED blanche hybride.

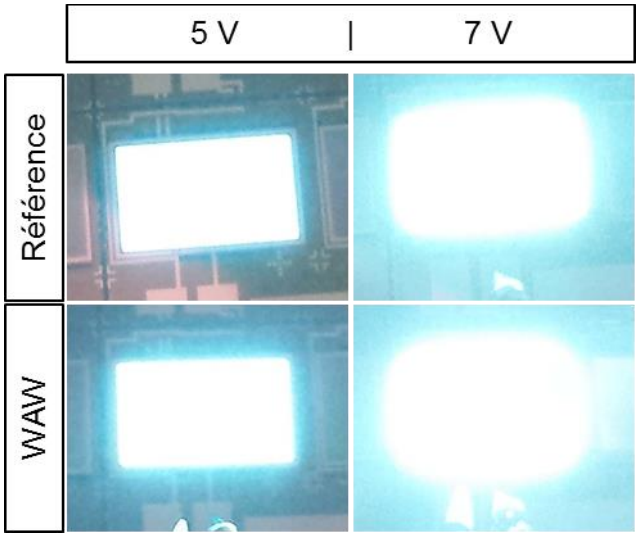


Figure 6. 23 Photographies des OLEDs blanches hybrides de référence et avec cathode WAW à 5 V et à 7 V. Aucun défaut de surface n'est observé en sortie de procédé d'encapsulation ALD.

L'implémentation de la cathode WAW semble donner des résultats de gain en luminance cohérents entre les deux machines. Des tests supplémentaires sont néanmoins nécessaires pour expliquer les décalages observés des caractéristiques JV, impactant la comparaison des résultats en efficacité. Il faudrait en particulier fabriquer les dispositifs avec et sans cathode WAW sur le même wafer afin de réduire la variabilité wafer à wafer des performances électro-optiques, induite par les procédés de dépôts.

6.5.2. Résultats en durée de vie

Une fois la cathode WAW développée, nous avons pu commencer les tests de vieillissement électrique, afin de démontrer l'impact de l'augmentation du coefficient d'extraction de lumière sur les performances en durée de vie. Dans cette section seront présentés les tests de vieillissement pour l'OLED blanche hybride réalisée sur l'équipement SUNIC. Nous avons choisi ces dispositifs car ils sont représentatifs de la qualité de fabrication optimale.

Toutes les diodes ont été vieillies à courant constant, pour une luminance initiale de 2000 cd/m². La Figure 6.24 donne les décroissances en luminance en fonction du temps de vieillissement pour l'OLED blanche hybride avec cathode de référence et cathode WAW optimisée. La Figure 6.25 donne les dérives en tension des OLEDs.

On observe dans la Figure 6.24 que la décroissance en luminance pour les dispositifs avec cathode WAW est moins importante que celle pour les dispositifs avec la cathode de référence. Une extrapolation des courbes par le modèle SED [6] [11] donne une durée de vie à mi luminance L50 de 10997h pour le dispositif WAW et de 6294h pour le dispositif de référence, soit un gain de +75%, reportées dans le tableau 6.3.

Ce gain est expliqué par la différence de puissance électrique injectée. Les deux dispositifs présentent des efficacités en courant légèrement différentes, impactant donc de la même manière les valeurs de densités de courant les traversant à 2000 cd/m². Les tensions associées sont également différentes. En effet, pour 2000 cd/m², la tension aux bornes de l'OLED avec cathode WAW est de ca. 4,3 V et de ca. 4,85 V pour le cas de référence.

La valeur de la puissance injectée dans le dispositif avec cathode WAW est obtenue avec une tension plus faible et un courant plus élevé que dans le cas de la référence. D'une part, on observe le gain en durée de

[6] SED : Stretched Exponential Decay. Modèle de représentation de la décroissance en durée de vie. Ce modèle est présenté en détails par Féry et al [11].

vie à mi luminance dans le cas de l'OLED avec cathode WAW par rapport au cas de référence. D'autre part, dans la Figure 6.25, on peut voir que la dérive de la tension appliquée aux bornes des OLEDs est plus importante que celle observée pour le dispositif de référence. La valeur reste globalement faible, inférieure à 0,15 V sur 350 h, pour des conditions de vieillissement accélérées.

Ces observations semblent indiquer que la réduction de la valeur de la tension a un impact prédominant sur l'affaiblissement de la décroissance de luminance, alors que la réduction du courant réduit la dérive en tension.

	OLED avec cathode de référence	OLED avec cathode WAW
L50 (h)	6294	10997
Gain (%)	0%	+75%
Dérive en tension à 350h (V)	0,06	0,14

Tableau 6. 3 Durée de vie à mi luminance (L50) et dérive en tension pour une luminance initiale de 2000 cd/m² pour les dispositifs de référence et WAW.

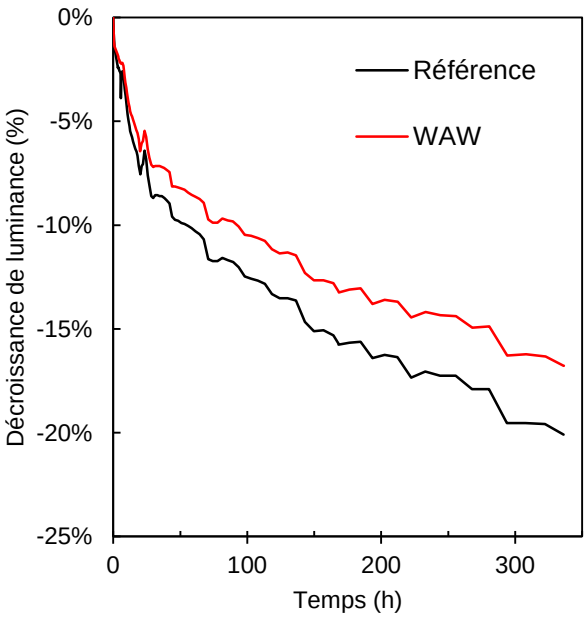


Figure 6. 24 Décroissance en luminance en vieillissement des OLEDs blanches hybrides, réalisées sur l'équipement SUNIC. Condition initiale de luminance : 2000 cd/m².

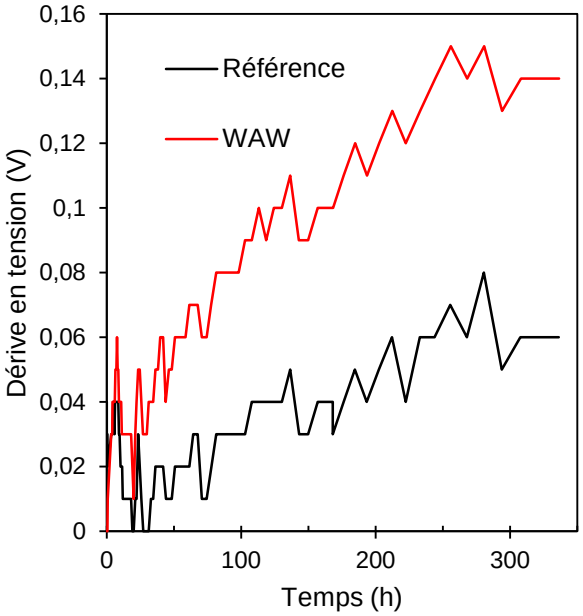


Figure 6. 25 Dérive en tension en vieillissement des OLEDs blanches hybrides, réalisées sur l'équipement SUNIC. Condition initiale de luminance : 2000 cd/m².

Afin d'approfondir ces constatations, nous avons fabriqué une série de dispositifs de type référence (tel que définie dans la Figure 6.8) ayant toutefois un dopant p différent. Un dopant p de type TMO (Transition Metal Oxyde) a été sélectionné pour ses faibles propriétés dopantes comparé à un dopant de type organique [12]. En faisant varier le taux de dopage du nouveau dopant p, nous avons ainsi créé trois types de dispositifs avec un dopage p à 1%, 3% et 6%, influant ainsi sur les densités de courant et les tensions de fonctionnement à 2000 cd/m² pour la même interface de recombinaison et les mêmes émetteurs. Les spectres obtenus sont quasi-identiques. Ces dispositifs ont ensuite été vieillis électriquement pour une luminance initiale de 2000 cd/m².

La Figure 6.26 regroupe les résultats de tests en durée de vie. En 6.26.a, la décroissance de luminance est représentée en fonction du temps, en 6.26.b nous donnons l'évolution de la tension d'adressage, en 6.26.c celle de la dérive en courant et enfin en 6.26.d celle de la densité de courant traversant les OLEDs.

Une lecture croisée entre la Figure 6.26 et les résultats de durée de vie présentés plus tôt dans la section permet de retrouver les éléments

communs aux deux types de structures. Ainsi, les mêmes dépendances des figures de mérite de dégradation en fonction de la densité de courant et de la tension appliquée sont constatées. En effet, dans le cas des dispositifs dopés p par TMO, on observe que la décroissance en luminance la plus forte correspond au dispositif dopé à 6%, ayant aussi la tension à ses bornes la plus élevée. La décroissance en luminance la plus faible correspond au dopage à 1% pour lequel nous avons la tension de fonctionnement la plus faible. De même, la dérive en tension est fonction de la valeur de la densité de courant traversant le dispositif. On retrouve la dérive en tension la plus forte pour la densité de courant la plus forte, et la dérive en tension la plus faible pour la densité de courant la plus faible. Ces résultats sont résumés dans le tableau 6.4.

La concordance des dépendances de décroissance en luminance et de dérive en tension respectivement en fonction de la valeur de la tension et de la densité de courant pour les deux séries de dispositifs présentées dans cette section semblent être la signature de mécanismes de dégradation généraux dans nos structures. Cependant, la cohérence de ces observations doit selon nous être encore mise à l'épreuve avec d'autres arrangements d'empilement OLED afin de pouvoir certifier le caractère général des dépendances observées.

Dans l'éventualité d'une confirmation, la compréhension du phénomène donnerait, suivant la nature de l'application, les axes de développement prioritaires pour améliorer le comportement en vieillissement des dispositifs. Ainsi, pour des applications microdisplays, où un compromis entre décroissance en luminance et dérive en tension est nécessaire, des valeurs de densité de courant et de tension équilibrées et toutes les deux basses seront a priori souhaitées. Dans le cadre d'applications en éclairage, où la dérive en tension importe peu, baisser la tension de fonctionnement sera une priorité, peu importe l'impact sur la densité de courant.

	L50 (h)	Tension à 0h (V)	Dérive en tension à 600h (V)	Densité de courant (mA/cm²)
TMO 1%	1052	5,5	0,18	60
TMO 3%	581	5,8	0,24	89
TMO 6%	492	6,0	0,27	112

Tableau 6. 4 Durée de vie à mi luminance (L50), tension à 0h, dérive en tension à 600h et densité de courant correspondante pour les différents dispositifs dopés par TMO.

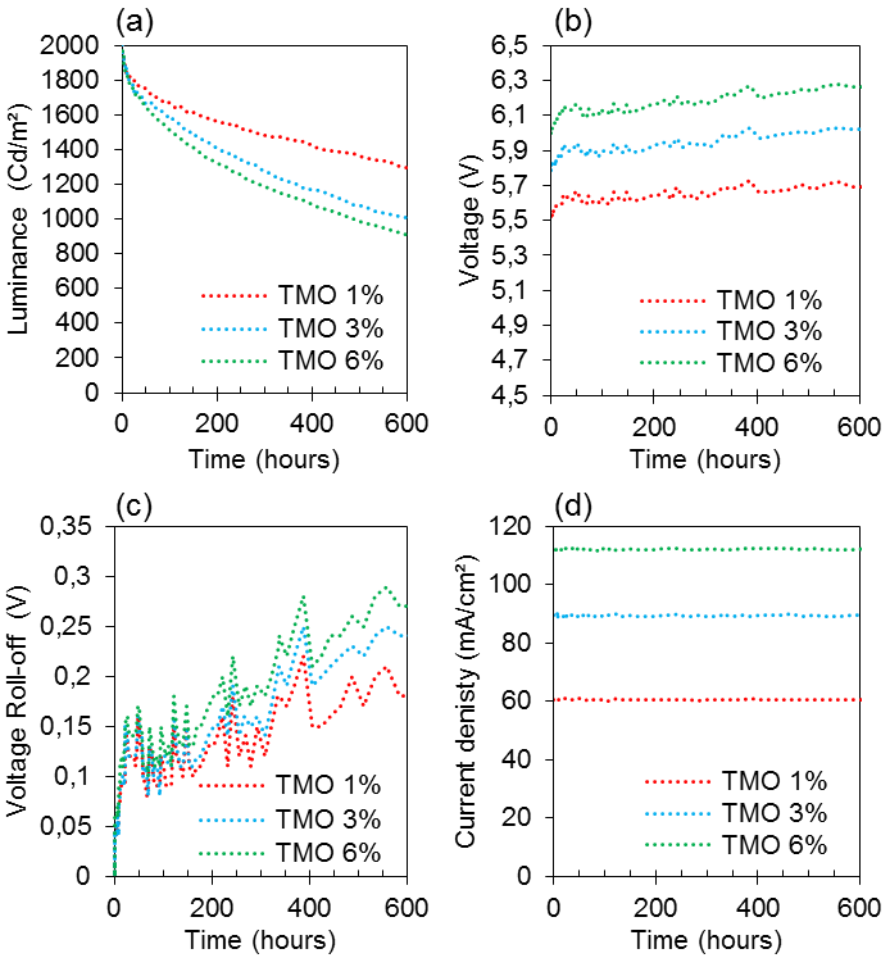


Figure 6. 26 (a) Décroissance de luminance, (b) évolution de la tension d'adressage, (c) dérive de la tension et (d) densité de courant en fonction du temps de vieillissement pour 3 dispositifs de type référence ayant un dopant p de type TMO pour des taux de dopage de 1%, 3% et 6%.

6.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons développé une cathode tri-couche WO_3/Ag/WO_3 dans le but d'augmenter le coefficient d'extraction lumineuse des OLEDs blanches. Le développement et l'optimisation de cette cathode s'est fait via simulation optique puis via la réalisation d'une série de dispositifs. Une attention particulière a été apportée à la détermination des critères de sélection. La transmittance seule, par exemple, n'est pas suffisante pour évaluer les performances d'une cathode sur un empilement OLED, les effets de plasmons étant non négligeables. Les dispositifs fabriqués avec une cathode WAW présentent en moyenne un gain de +40% en luminance et en efficacité par rapport à un dispositif de référence, pour des luminances de 100 à 10000 cd/m². Le dispositif fluorescent qui a servi de preuve de concept présente notamment une luminance maximale de ca. 27000 cd/m² à 7 V. Des dispositifs complémentaires ont permis d'atteindre pour l'OLED blanche hybride une luminance maximale de ca. 54000 cd/m² à 12V. L'augmentation des performances électro-optiques des dispositifs avec cathode WAW a engendré un meilleur comportement en vieillissement, caractérisé par un gain de durée de vie à mi luminance de +75% dans le cas de l'OLED blanche hybride. Ce gain démontre l'importance de l'optimisation du coefficient d'extraction lumineuse pour étendre la durée de vie des dispositifs OLED.

Références:

1. Abachi, T. *et al.* Highly flexible, conductive and transparent MoO3/Ag/MoO3 multilayer electrode for organic photovoltaic cells. *Thin Solid Films* **545,** 438–444 (2013).

2. Tian, B., Williams, G., Ban, D. & Aziz, H. Transparent organic light-emitting devices using a MoO3/Ag/MoO3 cathode. *J. Appl. Phys.* **110,** 104507 (2011).

3. Cho, H., Yun, C., Park, J.-W. & Yoo, S. Highly flexible organic light-emitting diodes based on ZnS/Ag/WO3 multilayer transparent electrodes. *Org. Electron.* **10,** 1163–1169 (2009).

4. Lee, S.-M., Choi, C. S., Choi, K. C. & Lee, H.-C. Low resistive transparent and flexible ZnO/Ag/ZnO/Ag/WO3 electrode for organic light-emitting diodes. *Org. Electron.* **13,** 1654–1659 (2012).

5. Ryu, S. Y. *et al.* Transparent organic light-emitting diodes consisting of a metal oxide multilayer cathode. *Appl. Phys. Lett.* **92,** 023306 (2008).

6. Yook, K. S., Jeon, S. O., Joo, C. W. & Lee, J. Y. Transparent organic light emitting diodes using a multilayer oxide as a low resistance transparent cathode. *Appl. Phys. Lett.* **93,** 013301 (2008).

7. Hong, K. *et al.* Optical Properties of WO 3 / Ag / WO 3 Multilayer As Transparent Cathode in Top-Emitting Organic Light Emitting Diodes. *J. Phys. Chem. C* **115,** 3453–3459 (2011).

8. Kim, G. W. *et al.* An efficient nano-composite layer for highly transparent organic light emitting diodes. *Nanoscale* **6,** 3810–7 (2014).

9. Hofmann, S., Rosenow, T. C., Gather, M. C., Lüssem, B. & Leo, K. Singlet exciton diffusion length in organic light-emitting diodes. *Phys. Rev. B* **85,** 245209 (2012).

10. Scholz, B. J. *et al.* Extraction of surface plasmons in organic light-emitting diodes via high-index coupling. *Opt. Express* **20,** A205–12 (2012).

11. Féry, C., Racine, B., Vaufrey, D., Doyeux, H. & Cinà, S. Physical mechanism responsible for the stretched exponential decay behavior of aging organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **87,** 213502 (2005).

12. Lee, J.-H., Kim, H.-M., Kim, K.-B. & Kim, J.-J. Origin of charge generation efficiency of metal oxide p-dopants in organic semiconductors. *Org. Electron.* **12,** 950–954 (2011).

7. CONCLUSION

De 1987, avec le dispositif de laboratoire présenté par Tang et van Slyke, en passant par 1997, date de la première commercialisation d'un produit à afficheur OLED par Pioneer, jusqu'à 2010, année de lancement du Galaxy S de Samsung, premier produit avec écran OLED ayant connu un succès massif, le temps passé en laboratoire pour une telle technologie est très court. A l'origine de cette formidable démocratisation des OLEDs se trouvent des solutions technologiques, des avancées sur les structures, architectures, procédés de dépôt des couches organiques et plus généralement sur les performances électro-optiques des dispositifs, conformément aux spécifications requises pour les produits.

Ce rythme de développement effréné nous a amené en 2011, date de début de cette thèse, à des dispositifs à l'état de l'art, multicouches, complexes, avec une architecture p-i-n et déjà performants. Afin de continuer à répondre aux exigences en termes de luminance, d'efficacité et de durée de vie des nouvelles applications, de nouvelles méthodes d'investigation et d'optimisation des OLEDs sont nécessaires. Le développement d'une simulation électrique et optique prédictive est alors justifié non seulement par un besoin de compréhension plus poussé mais aussi par des impératifs sur la durée de développement des nouveaux empilements.

Au démarrage de cette thèse, en 2011, de nombreux travaux liés à la simulation ont été entamés comme indiqué dans le chapitre 1, apportant leurs lots d'avancées. Cependant, aucune simulation électrique d'empilements OLEDs de l'état de l'art entier n'avait été jusqu'alors réalisée. Cette thèse s'est inscrite dans la continuité de ces travaux avec pour objectif le développement de simulations électriques prédictives.

A cet effet, une méthode d'extraction de paramètres de transport par fit via simulation des caractéristiques expérimentales courant-tension de dispositifs p-i-p et n-i-n à porteur de charges uniques a été développée et présentée dans le Chapitre 4. Lesdites valeurs, extraites et comparées selon deux modèles de mobilité (Poole-Frenkel et ECDM), ont assurées la constitution d'une base de données pour les matériaux employés dans l'OLED étudiée. L'emploi de celle-ci au sein de la modélisation de l'empilement OLED entier a permis l'obtention par simulation de la description du comportement électrique dudit empilement. La version de la

simulation utilisant le modèle de mobilité ECDM a également présenté une description en température des caractéristiques courant-tension expérimentales. Une étude minutieuse des profils simulés des grandeurs intrinsèques a permis la mise en évidence de défauts de conception de l'empilement, notamment l'accumulation excessive de charges à l'interface de recombinaison, dégradant l'évolution dans le temps des performances du dispositif.

Dans le Chapitre 5, une solution technologique visant à pallier à ce problème a été développée. L'optimisation d'une couche constituée d'un mélange HTL/ETL, insérée au niveau de la zone de recombinaison, avait pour but l'élargissement du profil de recombinaison via le caractère bipolaire du méta-matériau. L'étude de l'impact de celui-ci s'est faite selon le taux de mélange des matrices employées (Matrice B et NPB) et l'épaisseur de couche. Une conséquence collatérale de ce développement a été la stabilisation en tension du point de couleur de l'OLED. Grâce à cette couche intermédiaire, une augmentation maximale de la durée de vie à mi luminance de ca. +30% a été mise en évidence. Un compromis entre gain de durée de vie et stabilité du point de couleur a donné un L50 accru de 16% pour une distance à l'origine du point de couleur variant de seulement de 0,032 (au lieu de 0,074). Pour approfondir la compréhension des mécanismes en jeu, la caractérisation TOF-SIMS d'empilements organiques a fait l'objet d'études. Les premiers résultats, très encourageants, ont permis la reconstitution entière du profil de l'empilement OLED. Une deuxième série de résultats a démontré la possibilité de détecter les molécules organiques telles qu'évaporées, qui donnera certainement accès dans un futur proche à des informations plus poussées sur la dégradation des matériaux.

Enfin, toujours dans l'objectif d'augmenter les performances du dispositif OLED, une cathode alternative, composée d'un empilement tricouche WO_3/Ag/WO_3, a été optimisée dans le Chapitre 6 pour un spectre blanc, avec les contraintes de développement liées aux applications microdisplays. Celle-ci a permis l'augmentation du coefficient d'extraction lumineuse via couplage des plasmons polariton de surface (SPP). Pour des caractéristiques courant-tension identiques à la référence, cette cathode a engendré une augmentation de la luminance et de l'efficacité en courant de +40%, en accord total avec les calculs de simulation optique. Le transfert du point de procédé sur une machine de catégorie industrielle a résulté en la fabrication de dispositifs OLED avec cathode WAW présentant une augmentation de la durée de vie à mi luminance de +75% par rapport à la référence.

Les résultats obtenus durant cette thèse ouvrent la voie pour de futurs travaux vers le développement d'une simulation prédictive complète. La prolongation de ces travaux se trouve selon nous dans les points suivants.

Le couplage des simulations électrique et optique est le point principal à développer dans un futur proche. Celui-ci permettra l'obtention à terme, via calibration de l'outil, de la prédiction des efficacités (entre autres) des dispositifs, figure de mérité clé de la R&D des OLEDs.

La modélisation correcte du mélange bipolaire serait également une avancée significative pour le point précédent si dans l'avenir cette solution se voit intégrée dans les produits. Des travaux (non présentés dans ce manuscrit) ont été initiés dans ce sens et une proposition de modèle pour ces mélanges est disponible. Cependant, il semble difficile à l'heure actuelle de faire converger les calculs de simulation électrique avec de telles couches. Des travaux en collaboration avec la société en charge du logiciel seraient à considérer.

Concernant la collaboration autour de l'outil de caractérisation TOF-SIMS pour couches organiques, les premiers résultats présentés ici semblent indiquer que les efforts sont dirigés dans la bonne direction pour obtenir un profil précis et très résolu en épaisseur des espèces chimiques constitutives de l'OLED. La source en Ar permet le traçage des SCOs non endommagés, ce qui nous permettra à termes de distinguer les produits de dégradation électrique.

L'approfondissement des mesures C-V présentées par Boizot [1] permettrait également, sur des dispositifs spécifiques, l'obtention d'informations clés sur les mécanismes de dégradations, notamment la migration des dopants dans le temps, comme les résultats préliminaires des études TOF-SIMS du Chapitre 5 semblent le montrer.

De façon plus lointaine, l'intégration de ce savoir dans la simulation d'OLEDs pourrait servir à prédire l'évolution des performances des dispositifs vieillis. Les leviers d'une telle approche pourraient se situer dans la modification des interfaces clés, des niveaux de pièges, ou encore de la densité de présence des émetteurs. On pourrait même envisager de tenir compte de la migration des dopants (si avérée) en modélisant la couche dopée en deux couches dopée différemment. Ces travaux permettront certainement de développer des solutions ciblées comme cela a été fait dans le Chapitre 5.

De façon plus imminente et pragmatique, l'optimisation poussée de la cathode du tricouche WO_3/Ag/WO_3 représente une voie rapide et connue de l'augmentation des performances de l'empilement. L'emploi d'autres matériaux, tel que le TiO_2, peut être considéré, de même que la création de structures innovantes. Dans le cas de notre empilement WAW, le coefficient d'extraction de lumière pour l'émetteur bleu passe de 12,7 à 15,7% et de 3,5 à 6,3% pour l'émetteur jaune. Malgré ces valeurs basses, une augmentation de la durée de vie à mi luminance de 75% a été mise en évidence à luminance initiale égale. Atteindre les 20-25% d'extraction lumineuse, par exemple, augmenterait d'avantage encore la durée de vie des dispositifs. Par la même occasion, on donnerait accès à de très hautes luminances aux applications qui le nécessitent. Une autre façon d'atteindre ces résultats serait de réussir à déposer des TCO suffisamment conducteurs et transparents, par des procédés simples qui ne dégradent pas les couches organiques. La disparition de l'effet de cavité (dans le cas d'OLED top-emission) serait bénéfique aux OLEDs blanches. Par la même occasion, l'absence de couche métallique limiterait significativement les pertes par effet plasmoniques.

De manière plus générale, la preuve a été faite dans cette thèse que l'augmentation des performances est encore possible par design d'empilement et que nous n'avons pas encore atteint le point où les améliorations significatives seront uniquement liées au design des molécules. Cependant, étant donnée la complexité grandissante des empilements et des mécanismes inhérents, le développement de moyens de simulation à caractère prédictif est devenu à notre sens incontournable, que ce soit pour la compréhension des dispositifs ou pour le design des futurs empilements OLED.

Références:

1. Boizot, J. Optimisation de la durée de vie de micro-écrans vidéo à diodes électroluminescentes organiques. (2012).

PUBLICATIONS

Conférences internationales

1. **(Oral)** K. Bouzid, H. Kanaan & H. Doyeux, Determination of electrical properties of OLED materials through combined measurements and simulation of single carrier devices. *Proceedings of ICOE'12* (2012)

2. **(Oral)** K. Bouzid, H. Kanaan & H. Doyeux, Electrical Modeling of a Full Stack Fluorescent Dual Emitter White PIN OLED. *Proceedings of IDW/AD'12, OLED 5-2* (2012)

3. **(Oral)** K. Bouzid, H. Kanaan, T. Maindron & E. Viasnoff, Building Up Electrical Modeling of a White Fluorescent Top-Emitting Organic Light Emitting Device: Material Parameter Extraction and Impact of Poole Frenkel and ECDM Mobility Models. *Proceeding of SID'14, 40-2* (2014)

Article de journal

4. **(En cours de soumission)** K. Bouzid, T. Maindron, H. Kanaan, E. Viasnoff, Light out-coupling enhancement via WO_3/Ag/WO_3 for high luminance top-emitting fluorescent white organic light emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* (2014)

Livre

5. **(Chapitres 4 & 8)** Templier et al, OLED Microdisplays: Technology and Applications, *ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc* (2014)