



HAL
open science

Nouvelles structures électroluminescentes organiques pour applications signalétiques et petits afficheurs

Yolande Murat

► **To cite this version:**

Yolande Murat. Nouvelles structures électroluminescentes organiques pour applications signalétiques et petits afficheurs. Electronique. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0585 . tel-01578102

HAL Id: tel-01578102

<https://theses.hal.science/tel-01578102>

Submitted on 28 Aug 2017

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE des SCIENCES PHYSIQUES et de l'INGENIEUR

SPÉCIALITÉ

Electronique

Par Yolande MURAT

**Nouvelles structures électroluminescentes organiques
pour applications signalétiques et petits afficheurs.**

Sous la direction de : Guillaume WANTZ

Soutenue le 11 mai 2017

Membres du jury :

Mme VIGNAU Laurence	Professeur à l'ENSCBP	Président du jury
M. LAZZARONI, Roberto	Professeur à l'Université de Mons	Rapporteur
M. GIOVANNI, Nisato	Professeur au CSEM	Rapporteur
Mme DAGRON-LARTIGAU, Christine	Maître de Conférences à l'Université de Pau	Examineur
M. WANTZ Guillaume	Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux	Directeur de thèse
M. HIRSCH, Lionel	Directeur de recherche au CNRS, Bordeaux	Co-encadrant
M. MAINDRON, Tony	Chargé de recherche au CEA-LETI	Co-encadrant
M. LAURENT, Jean-Yves	Chef de laboratoire au CEA-LITEN	Invité

Nouvelles structures électroluminescentes organiques pour applications signalétiques et petits afficheurs.

Résumé : La filière OLED (diode électroluminescente organique) est depuis quelques années fortement industrialisée notamment depuis leur utilisation dans les smartphones et les téléviseurs. Cependant, les procédés de fabrication, notamment l'évaporation thermique sous vide, restent coûteux et ne peuvent pas être utilisés pour développer des applications à faible valeur ajoutée (petits afficheurs, signalétique, éclairage). Ces travaux de thèse ont pour objectif de développer une OLED performante et stable fabriquée à coût réduit afin de répondre à cette problématique. La voie liquide a été privilégiée afin de diminuer les coûts de fabrication de l'OLED et il a été choisi de développer une structure inverse pour améliorer la stabilité. Dans ce travail de thèse, le polymère PEIE (polyéthylèneimine éthoxylate) a été utilisé pour diminuer le travail de sortie de la cathode transparente. Nous avons montré qu'il était possible d'atteindre des performances supérieures en structure inverse qu'en structure conventionnelle à partir du même polymère émissif, le Super Yellow. Afin de simplifier le procédé de dépôt, nous avons montré qu'un mélange binaire {PEIE et matériau bloqueur de trous} pouvait être déposé en une seule fois tout en conservant un fonctionnement optimal. Une étude par TOF-SIMS (Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol) a permis de mettre en évidence une ségrégation verticale du mélange binaire. Par ailleurs, l'électrode en oxyde d'étain-indium (ITO), qui représente généralement plus d'un quart du coût de fabrication, a été remplacée avec succès par une électrode de SnO₂ (oxyde d'étain), déposée par ALD (dépôt de couches minces atomiques).

Mots clés : OLED inverse, voie liquide, polymères, PEIE (polyéthylèneimine éthoxylé), Super Yellow, électrode de SnO₂.

New structures of organic light-emitting diodes for signage applications and displays.

Abstract: OLED (Organic Light-Emitting Diode) technology has been exploited on an industrial scale for several years, principally in smartphones, TV displays, and similar devices. However, current fabrication processes, such as thermal evaporation under high vacuum, are expensive and cannot be used for low-cost applications (signage, lighting, etc.). This work aims to develop high-performance, stable, low-cost OLEDs. Fabrication by solution processing was chosen to reduce the processing costs in any future commercialization of the work, while the inverted architecture was used to optimize device stability. In this work, ethoxylated polyethylenimine (PEIE) was used to reduce the work function of the transparent cathode. It was shown that higher performances could be obtained with inverted OLEDs compared to direct devices incorporating the same emissive polymer (Super Yellow). Furthermore, it was demonstrated that a binary blend, (PEIE and a hole blocking material) could be deposited in a single step without reducing the OLED device's performance – greatly simplifying the fabrication process. A TOF-SIMS (Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry) study was conducted which demonstrated a vertical phase segregation of the binary blend. Finally, the indium-tin oxide (ITO) electrode, which represents at least 25% of the fabrication cost, was successfully replaced with a tin oxide (SnO₂) layer, deposited by ALD (Atomic Layer Deposition).

Keywords : Inverted OLED, wet process, polymers, PEIE (polyethylenimine ethoxylated), Super Yellow, SnO₂ electrode.

Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système

Université de Bordeaux et CNRS, UMR 5218, F-33400 Talence, France.

Remerciements

Ces travaux de thèse ont réuni l'IMS, le CEA-TECH, le CEA-LETI et le CEA-LITEN pendant trois ans, permettant de belles rencontres autour d'un projet scientifique.

Je tiens tout d'abord à remercier **Guillaume Wantz**, que j'ai rencontré dès mes cours en école d'ingénieur, et qui m'a fait découvrir l'électronique organique lors de mon premier stage à l'IMS en 2011. Depuis, il m'a toujours aidé et conseillé dans mes choix professionnels. C'est encore grâce à lui que j'ai appris l'existence de ce projet de thèse et ainsi pu postuler. Je te remercie également pour ton encadrement pendant ma thèse et tous les conseils prodigués.

Je remercie vivement **Tony Maindron** et **Lionel Hirsch**, quotidiennement très présents dans ce projet. Lionel, je te remercie pour ta disponibilité au quotidien, que ce soit pour ma thèse ou pour des problèmes techniques sur les machines. J'ai apprécié travailler avec toi et j'espère que tu garderas ta bonne humeur qui fait de ce labo un bon endroit pour travailler ! Je te remercie aussi pour la relecture pointilleuse de mes articles et de mon manuscrit. Tony, même si tu étais un peu plus loin, tu as toujours été très présent dans ces travaux de thèse. Je te remercie notamment pour ton aide précieuse lors des deadlines pour des abstracts ou proceedings. Grâce à toi, nous avons pu faire de nombreuses caractérisations au CEA et qui ont beaucoup apporté à mes travaux de thèse.

Je remercie également **Jean-Yves Laurent**, chef de laboratoire au CEA-LITEN, pour son encadrement pendant ces trois ans de thèse et également son accueil lors de mes venues au LITEN. Il a mis en place une semaine de formation au sein de son laboratoire qui m'a apporté quelques réponses sur la fabrication et caractérisation d'OLEDs.

Je tiens à remercier le **CEA-Tech Aquitaine et la région Aquitaine** sans qui cette thèse n'aurait pas existée. Ils m'ont permis de présenter mes travaux dans des conférences nationales et internationales et de réaliser cette thèse dans de bonnes conditions que ce soit à l'IMS à Bordeaux ou au CEA de Grenoble. De nombreuses présentations ont aussi eu lieu, me permettant d'acquérir plus de confiance et d'aisance à l'oral. Merci aussi à toute l'équipe du CEA-TECH qui s'agrandit de plus en plus, et plus particulièrement à **Serge Rimlinger**, **Gunay Yildirim**, **Olivier Redon**. Je remercie **Sandrine Richard-Eclancher**, responsable administratif et financier, qui m'a beaucoup aidé dans mes commandes et les missions. Je remercie bien sûr la toute première doctorante CEA-TECH Aquitaine que j'ai eu la chance de connaître, **Ségolène Pajot**, à présent Docteur.

Je remercie vivement **Eric Langer**, doctorant au LETI et son encadrant de thèse, **Jean-Paul Barnes**. Eric a fait un très gros travail sur les mesures TOF-SIMS et a permis une meilleure compréhension de mes dispositifs. C'était un plaisir de travailler avec lui. Bon courage pour la suite de ta thèse Eric ! Je remercie **Maissa Barr** et **Lionel Santinacci** (CINAM) pour leur collaboration et la fabrication d'électrodes par ALD. Merci à **Sophie Fasquel**, qui a travaillé sur la partie modélisation de mes dispositifs, toujours souriante et de bonne humeur (et avec une jolie chemise en jean !).

Au cours de ma thèse, j'ai pu réaliser des manips au LETI de Grenoble. Ce n'est pas forcément facile de venir seulement quelques jours et d'avoir rapidement des résultats sur des nouvelles machines, et cela n'aurait pas été possible sans l'équipe du LETI, très accueillante et toujours prête à venir en aide. Je tiens sincèrement à tous les remercier, ainsi que pour la pause-café du matin tous ensemble, très agréable pour s'intégrer à une nouvelle équipe. Je remercie **Emilie Viasnoff** et **Stéphanie Le Calvez**. Je tiens plus particulièrement à remercier **Sylvia Meunier-Della-Gatta**, qui m'a formé sur l'évaporateur Lesker et fait rapidement confiance. Je la remercie aussi car lors de mes venues courtes à Grenoble, elle m'a permis d'effectuer tous mes

objectifs en priorisant mon travail. Merci aussi à **Simon Olivier** pour les échanges et les conseils reçus par courriel, puis l'aide apportée en salle blanche, notamment sur la boîte à gants. Je remercie **Bernard Aventurier** qui m'a aussi beaucoup apporté en salle blanche et **Vanessa Gorge** pour m'avoir montré le banc de caractérisation IVL et avoir effectué des mesures ultérieurement sur d'autres plaques. Je remercie également **Tony Jullien et Jérémy Besson** pour la fabrication d'OLEDs au Sunic. Je remercie particulièrement **Denis Mariolle** pour les mesures AFM effectuées, **Adeline Grenier et Vincent Delaye** (TEM/EDX). J'aimerais aussi remercier **Benoit Dugrenil**, de Microoled, pour les mesures Effet hall réalisées. Je remercie également toutes les personnes qui ont participé au projet concernant la réalisation de démonstrateurs : **Frédéric Sermet, Denis Sarrasin, Clémence Lopez et Bernard Aventurier**. Merci également à Tony pour la coordination du projet.

Je suis aussi allée au LITEN. La première fois, j'ai suivi une formation d'une semaine avec **Christelle Laugier**, me montrant comment fabriquer des OLEDs directes par voie liquide. Puis lorsque j'ai eu besoin de refaire des manip, elle m'a accueillie à nouveau et a repassé une semaine avec moi, donc je tiens chaleureusement à la remercier. Je remercie aussi **Jamal Tallal**, pour les conseils et l'aide qu'il m'a apporté. Plus globalement, je tiens à remercier toute l'équipe du LITEN.

En début de thèse, je suis allée régulièrement au LCPO mesurer mes OLEDs. Je remercie donc **George Hadziioannou, Mickael Bezirdjoglou** qui s'est occupé de la maintenance de la machine et **Maelys Grau** pour la formation dispensée. Je remercie également **Gilles Pecastaings** avec qui j'ai pu faire des images AFM. Je remercie **Wiljan Smaal et Sokha Kiev** pour leur aide. Sokha de nouveau pour m'avoir formée à la maintenance de la boîte à gants de chimie lorsqu'il était encore à l'IMS, même s'il avait oublié la partie « implosion et explosion » ;)

Je tiens à remercier **Dario Bassani et Yan-Fang Chen** pour m'avoir permis et surtout aidé à utiliser l'ellipsomètre à l'ISM. Yan-Fang, I would like also to thank you for the formation of the use of the cryostat, the red pump etc. Even if you were working a lot on this setup, you're always let me some time to work on, thank you!

Je remercie toute la graaande équipe de l'IMS et son ambiance si particulière : les autres permanents tout d'abord, pour leur joie de vivre et leurs conseils scientifiques : **Sylvain Chambon** (et son pantalon vert), **Isabelle Dufour, Laurence Vignau, Claude Pellet, Mamatimin Abbas, Pascal Tardy** mon Maître des mots croisés, **Cédric Ayela** (et son pull orange), **Hélène Debeda**. Merci également à **Aurore Bousseau!** Merci également au bureau des anciens, pour leurs conseils toujours éclairés (ils se reconnaîtront). Plus en détails, merci à : **Uyxing Vongsaisy** pour m'avoir fait courir un jour 8 kms sur les quais (en début de thèse...) et **Jérémy Pellegrin** pour sa gentillesse au labo. Les postdocs bien sûr, **Thérèse Gorisse** (TT, merci d'avoir été là et de m'avoir motivée à courir ... trois fois ?! Tu es super courageuse, tu survivras à Douai ;)), **Giorgio Hakuna Mattana** à présent le grand Maître de Conf (C.... D...), **Aurélien Tournepoutoux** (alias 20 minutes en 3 heures and one-week-guy), **Damien Thuau, Yu-Tang Tsai, Ashwin Ambrose, Adrica Kyndiah** (but not the last one in my heart <3 Thank you for all the chocolate you gave to me :3) et sans oublier mon petit Floflo qui a excellé pour remplacer ma co-bureau Elo, **Florian Colléaux**, le challenge était grand, je comprenais pas quand tu parlais au début mais tu l'as fait ! (par contre, je n'apprécie toujours pas le slip de bains sur le radiateur et la fenêtre ouverte en hiver :P).

Bien entendu, je remercie **Elodie**, ma lolosh, qui m'a de suite accueillie au sein du labo en déménageant dans le placard avec moi. Mon seul regret est qu'elle n'ait pas prolongé sa thèse ou fait un postdoc au sein de l'IMS pour m'accompagner jusqu'à ma soutenance (avec Sylvain sans aucun doute!) ;) Je te remercie d'avoir fait ce looooong voyage pour être là le jour de ma

soutenance. Je continuerai d'appliquer tes conseils, que ce soit dans l'électronique organique ou à NafNaf ou pour les detox ;)

Merci également à **Geoffroy Houin**, le voleur de Doudou, mon jumeau de thèse qui a commencé le même jour que moi mais qui ne finira pas le même jour (ouf, deux soutenances en un seul jour c'est beaucoup !) (merci **Gabriel** aussi ! ☺) et djin couillé à **Marcin Kielar**, alias Marcinus, avec qui j'ai voyagé bien plus loin que je ne l'aurai pensé. La Pologne tout d'abord puis les Etats-Unis. On va toujours plus loin alors je te propose pour 2018 la Lune ?! J'en profite pour remercier tes parents et toute ta famille, pour l'accueil (alcoolisé) en Pologne et.. piwe pivo !!! ;) Merci également pour ton aide technique au labo et la super BlackBox fabriquée ! J'espère que tes courbatures de bandes vont mieux !

Merci aux doctorants ou ex-doctorants à présent: **Gildas Laurens**, **Léo Peres** (doudou), **Fred Guillain**, **Maxou Le Bail** (perdu dans le ch'nord, tu m'as appris à faire des cellules solaires, il y a si longtemps ! merci pour ton enseignement ;)), **Mylène Le Borgne**, **William Greenbank** (pour les cours gratuits d'anglais et de doyouknow), **Guillaume Gruntz**, **Marco Pereira** (t'inquiète tu vas la trouver), **Pierre-Haricot Ducrot**, **Florence Archet** et **Marina Richet** (bon courage à toutes les deux pour la BAG !!), **Bruno Flamand** (c'est mon manuscrit, j'écris comme je veux ! et apprends à dire non !), **Gillou Roche**, **Simon Grall**, **Yan-Fang Chen**, **Hussein Nesser**, **Frankouuu Bokeloh**, et également tous les stagiaires dont ma chère **Pia** et **Amine** et ses **cornes de gazelles** !

Je remercie également mon cher petit binôme, alias **Cécile Saint-Marc**, Binomichou, avec qui j'ai fait mes toutes premières OLEDs en école d'ingé <3 Désolé de ne pas reconnaître toujours ta voix au téléphone (bonjour à Mme Dupont !) mais je ne t'oublie pas. Grâce à toi, j'ai appris plein de trucs, que ce soit sur l'ordi (Matlab hihhi) ou sur la vie. Je te remercie d'être arrivée en retard ce jour-là en info. Ça a été un petit déchirement de ne pas passer en 3A avec toi, mais finalement on a survécu.. Merci pour tes encouragements lorsque j'en avais besoin et à bientôt dans ta maison sur ton canapé !! Passe le bonjour à Pluc et Plac !

Je salue l'équipe des chers fous, qui vont pouvoir m'appeler Docteur à présent et peut-être avoir le privilège de me voir plus souvent : **Marion**, **Mélanie**, **Sophie (Darkso)**, **Joshy ou Jocelin**, on ne sait jamais, **BA** ou **Pierre-Alexandre**, et sans oublier les petits nouveaux (plutôt vieux maintenant) **GeoffrEY**, **Carine**, et **Mister K** si un jour on le rencontre...(ce n'est pas dans l'ordre respectif des couples, attention). Merci spécialement à **Soso** et **Mél** d'avoir fait tout ce trajet pour me voir soutenir, même si je n'ai pas pleuré ça me touche !! **Marion**, merci d'avoir relevé quelques fautes sur mon poster, les autres vous n'avez pas vraiment servi mais merci quand même d'exister ;) Longue vie aux Chers Fous qui s'agrandissent de plus en plus ! (vivement septembre ☺)

Je remercie également **mes parents**, qui ont plus ou moins compris pourquoi je devais travailler aux vacances de Noël. Merci d'être venus à ma soutenance et d'être présents depuis un bon moment ! Je remercie également mes chères sœurs, **Fafa** et **Sysy**. Merci pour votre soutien depuis toujours. Vous avez compris que je ne pouvais pas toujours être disponible surtout à la fin, mais on va se rattraper ! Grâce à toi Fafa, j'ai pu pratiquer mon anglais à Prague avec le monsieur anglais. Ça m'a beaucoup servi pour mes conférences ;) Ce n'est pas grave ma Sysy que tu ne sois pas venue à ma soutenance, la semaine qui a suivi avec toi a été un bon moment, sans stress ! Merci également à **Vincent** pour tes encouragements et ton soutien tout au long de cette thèse. Te rencontrer a été la plus belle chose au cours de ces trois ans de thèse, même si personne n'était là le jour de ma soutenance pour souligner mes fautes et liaisons malencontreuses (ouf ;)). Merci également à toute ma (grande) famille qui a pensé à moi ce jour-là et envoyer des messages de félicitations. A bientôt j'espère !

Table des matières

INTRODUCTION.....	17
CHAPITRE I. LES DIODES ELECTROLUMINESCENTES ORGANIQUES	27
1.1. PROPRIETES DES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES	27
1.1.1. <i>Introduction aux semi-conducteurs organiques</i>	27
1.1.2. <i>Niveaux d'énergie HOMO-LUMO</i>	28
1.2. DISPOSITIFS OLEDs	29
1.2.1. <i>Principe de fonctionnement des OLEDs</i>	29
1.2.2. <i>Architecture à émission par le haut ou par le bas</i>	34
1.2.3. <i>Effet de la microcavité</i>	34
1.2.4. <i>Structures directes et inverses</i>	34
1.2.5. <i>Dopage des semi-conducteurs organiques</i>	36
1.2.6. <i>L'électronique organique flexible</i>	36
1.3. CATHODE A FAIBLE TRAVAIL DE SORTIE	37
1.3.1. <i>Revue des électrodes transparentes et stables existantes</i>	37
1.3.2. <i>Matériaux injecteurs d'électrons</i>	38
1.3.3. <i>Modificateurs de surface</i>	41
1.3.4. <i>Utilisation du PEIE et du PEI dans des dispositifs organiques</i>	45
1.3.5. <i>Mise en œuvre du PEIE et PEI</i>	49
1.3.6. <i>Utilisation du MoO_x comme EIL</i>	50
1.4. STABILITE DES OLEDs	52
1.4.1. <i>Revue de la stabilité des OLEDs</i>	52
1.4.2. <i>Importance du choix de l'EIL dans les OLEDs</i>	54
1.4.3. <i>Etude comparative de la stabilité des OLEDs directes vs inverses</i>	55
1.5. CONCLUSION	57
1.6. BIBLIOGRAPHIE.....	58
CHAPITRE II. ELABORATION DES OLEDs ET METHODES EXPERIMENTALES	73
2.1. STRUCTURES ET MATERIAUX UTILISES A L'IMS	73
2.1.1. <i>Substrats et leur préparation</i>	74
2.1.2. <i>Dépôt des couches interfaciales par enduction</i>	77
2.1.3. <i>Dépôt de la couche émissive par enduction</i>	82
2.1.4. <i>Dépôt de l'électrode supérieure par évaporation sous vide</i>	87
2.1.5. <i>Encapsulation</i>	87
2.2. STRUCTURES ET MATERIAUX UTILISES AU LETI	87
2.2.1. <i>Méthodes de fabrication</i>	88
2.2.2. <i>Les différentes structures</i>	89
2.2.3. <i>Encapsulation par ALD</i>	90

2.3. METHODES DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES ET DES OLEDS	91
2.3.1. <i>Caractérisations d'une électrode</i>	91
2.3.2. <i>Caractérisations IVL et durées de vie</i>	95
2.3.3. <i>TOF-SIMS</i>	98
2.4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	99
2.5. BIBLIOGRAPHIE.....	99

CHAPITRE III. DEVELOPPEMENT D'UNE IOLED FABRIQUEE PAR VOIE LIQUIDE..... 105

3.1. ETUDE D'UNE CATHODE A FAIBLE TRAVAIL DE SORTIE	105
3.1.1. <i>Diminution du travail de sortie</i>	105
3.1.2. <i>Transparence de l'électrode</i>	107
3.1.3. <i>Résistance surfacique et facteur de mérite</i>	108
3.1.4. <i>Diminution de la rugosité</i>	109
3.2. IOLED PERFORMANTE A BASE D'UN POLYMERE EMISSIF	111
3.2.1. <i>Optimisation de l'EIL</i>	111
3.2.2. <i>Optimisation de la couche émissive à base de Super Yellow</i>	115
3.3. MESURES DES MOBILITES DANS LE SY.....	118
3.3.1. <i>Détermination du porteur de charge majoritaire dans le SY :</i>	118
3.3.2. <i>Mesures transitoires d'électroluminescence (EL)</i>	119
3.4. NECESSITE D'UN BLOQUEUR DE TROU DANS LA STRUCTURE INVERSE	122
3.4.1. <i>Modélisation sur Setfos</i>	123
3.4.2. <i>Vérification des propriétés de l'électrode</i>	126
3.4.3. <i>Composants électroluminescents</i>	128
3.5. MESURES TRANSITOIRES A DIFFERENTES TEMPERATURES	132
3.6. CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	139
3.7. BIBLIOGRAPHIE.....	139

CHAPITRE IV. AMELIORATIONS DU PROCEDE DE FABRICATION DES IOLEDs PAR VOIE LIQUIDE

.....	145
4.1. DEPOT EN UNE SEULE ETAPE D'UNE BICOUCHE	145
4.1.1. <i>Etat de l'art des mélanges binaires et ternaires</i>	145
4.1.2. <i>Performances des iOLEDs à partir du mélange binaire</i>	146
4.1.3. <i>Caractérisations de la bicouche formée</i>	150
4.2. ELIMINATION DU SOLVANT CMR.....	155
4.2.1. <i>Dans la solution de PEIE</i>	156
4.2.2. <i>Dans le mélange binaire</i>	157
4.3. REMPLACEMENT DE L'ELECTRODE D'ITO	159
4.3.1. <i>Caractérisations opto-électroniques</i>	160
4.3.2. <i>Gravure des échantillons</i>	167
4.3.3. <i>Fabrication d'iOLEDs à partir d'AZO et SnO₂</i>	168
4.4. CONCLUSION	174
4.5. BIBLIOGRAPHIE.....	174

CHAPITRE V. ETUDE DU MOO_x EN TANT QUE MATERIAU INJECTEUR D'ELECTRONS	181
5.1. PERFORMANCES DES DISPOSITIFS.....	181
5.2. MOBILITES DES PORTEURS DE CHARGES DANS LA COUCHE EMISSIVE.....	183
5.3. DUREES DE VIE	184
5.3.1. <i>Luminance initiale à 1000 cd.m⁻²</i>	185
5.3.2. <i>Luminance initiale fixée à 10000 cd.m⁻²</i>	186
5.3.3. <i>Densité de courant fixée à 10 mA.cm⁻²</i>	189
5.4. DEMONSTRATEUR REALISE	191
5.5. CONCLUSION	192
5.6. BIBLIOGRAPHIE.....	193
CONCLUSION.....	197
COMMUNICATIONS.....	201
ANNEXES.....	203

Liste d'abréviations

AE	Affinité Electronique.
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> : Microscopie à force atomique.
ALD	<i>Atomic Layer Deposition</i> : procédé de dépôt de couches minces monoatomiques.
AZO	Electrode de ZnO dopé à l'aluminium
BC	Bande de Conduction.
BHJ	<i>Bulk-HeteroJunction</i> : Hétérojonction de masse.
BV	Bande de Valence.
EBL	<i>Electron Blocking Layer</i> : couche de blocage des électrons.
E_F	Niveau de Fermi.
EGME	<i>Ethylene Glycol Monomethyl Ether</i> : 2-méthoxyéthanol.
EI	Energie d'Ionisation.
EIL	<i>Electron Injection Layer</i> : couche d'injection des électrons.
EL	Electroluminescence.
EML	<i>Emissive Layer</i> : couche d'émission.
ETL	<i>Electron Transport Layer</i> : couche de transport des électrons.
HBL	<i>Hole blocking Layer</i> : couche de blocage des trous.
HIL	<i>Hole Injection Layer</i> : couche d'injection des trous.
HTL	<i>Hole Transport Layer</i> : couche de transport des trous.
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> : oxyde d'indium dopé étain
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> : orbitale moléculaire occupée la plus haute.
KP	<i>Kelvin Probe</i> : sonde de Kelvin.
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i> : écran à cristaux liquides.
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> : orbitale moléculaire inoccupée la plus basse.
MoO _x	Oxyde de Molybdène.
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diodes</i> : diodes electroluminescentes organiques.
OPV	<i>Organic PhotoVoltaics</i> : photovoltaïque organique.
P3HT	Poly(3-hexylthiophène).
PC ₆₁ BM	[6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle.
PEDOT:PSS	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) dopé par du poly(styrène sulfonate).
PFN	Poly[(9,9-bis(3'-(N,N-diméthylamino)propyl)-2,7-fluorène)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorène)].
PEI	Polyéthylénimine
PEIE	Polyéthylénimine éthoxylé
PPV	Poly(phénylène sulfonate)
SAMs	<i>Self-Assembled Monolayers</i> : Monocouches auto-assemblées.

Liste d'abréviations

SETFOS	<i>SEmiconducting Thin Film Optics Simulation</i> : Logiciel de simulation optique et électrique pour couches minces développé par la société Fluxim
SMOLED	<i>Small Molecule OLED</i> : OLED à base de petites molécules.
SY	Super Yellow.
TCO	<i>Transparent Conductive Oxide</i> : oxyde conducteur transparent.
TiOx	Oxyde de titane.
TPBi	2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phényl-1-H-benzimidazole
UPS	<i>Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy</i> : spectroscopie photo-électronique à Ultra-Violets.
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> : Spectroscopie photo-électronique à rayons X.
ZnO	Oxyde de Zinc.

Introduction

aux OLEDs

Introduction

Aujourd'hui le marché du téléviseur se partage entre quatre grandes technologies, les écrans à plasma, les écrans LCDs (*Liquid Crystal Display*), les LCD-LEDs (*Light-Emitting Diodes*) et OLEDs (*Organic Light-Emitting Diodes*). Mis sur le marché à partir de 1997, les écrans à plasma sont fabriqués à partir de gaz rares et d'une lourde dalle en verre. Dès 2007, trois ans après leur apparition commerciale, les écrans LCDs supplantent le marché des écrans à plasma pour les écrans de taille moyenne (entre 36 et 50 pouces). Les écrans LCDs fonctionnent à base de cristaux liquides qui filtrent en intensité la lumière selon la tension appliquée et sélectionnent la couleur selon la composition du cristal liquide. La même année, les premiers écrans LCD-LEDs sont aussi commercialisés. Ces derniers sont en réalité des écrans LCD dont seul le rétroéclairage diffère : il n'est plus assuré par des tubes fluorescents (CCFL) mais par des minuscules diodes électroluminescentes blanches (LEDs), permettant ainsi de réduire l'épaisseur de l'écran. La technologie LCD est toujours utilisée car il n'est pas possible d'intégrer chaque pixel à partir de LEDs RVB (rouge-vert-bleu) sur un même substrat. Cette technologie n'est réalisable que pour des écrans de grandes tailles car elle résulte d'un assemblage de composants discrets. Par la suite, les écrans OLEDs ont pu répondre à cette problématique. Cette technologie permet d'intégrer les pixels RVB sur une dalle. Les premiers téléviseurs OLEDs ont été commercialisés par *Sony* en 2007, avec le XEL-1 [1].

Bien que les écrans LEDs aient connu leur premier succès commercial en 2007, la recherche a débuté dès les années soixante. Holoyak *et al.*, de *General Electric* ont fabriqué les premières LEDs à base de GaAsP [2]. La même décennie marque les premières recherches sur les matériaux organiques électroluminescents par Pope *et al.* [3] ; mais il faudra attendre 1987 pour parler des premières OLEDs. Tang *et al.* (*Eastman Kodak*) étudient deux petites molécules, la triarylamine et tris(8-hydroxyquinoline) Alq₃, respectivement transporteuse de trous et transporteuse d'électrons fluorescent dans le vert [4]. Déposées l'une sur l'autre par évaporation thermique sous vide, ils montrent la création d'une jonction permettant l'émission de lumière. Peu de temps après, en 1990, la première OLED à base de polymères (appelée aussi PLED) voit le jour. Burroughes *et al.* de l'Université de Cambridge utilisent le poly(para-phenyl vinylène) (PPV) en le déposant par voie humide, par enduction à la tournette (ou *spin-coating*) [5]. Depuis, deux principaux axes de recherche se sont développés, les OLEDs à partir de petites molécules évaporées, et les OLEDs à base de polymères déposés par voie humide.

Les matériaux et les techniques de dépôt utilisés pour la fabrication d'OLEDs s'inscrivent dans un domaine plus large et en pleine expansion : l'électronique organique. Ce dernier comprend aussi les transistors organiques (OFETs, *Organic Field-Electric Transistors*), les panneaux photovoltaïques dits de 3^{ème} génération (ou OPV, *organic photovoltaics*), les photodétecteurs organiques (OPD) et les capteurs. L'électronique organique permet de fabriquer des composants électroniques à bas coût. Les procédés de fabrication ne requièrent pas de haute température contrairement à la microélectronique traditionnelle où le silicium par exemple subit un traitement thermique à plus de 1000°C. Par ailleurs, seules de fines couches

de matériaux sont déposées, consommant ainsi moins de matières premières et assurant au produit final une faible épaisseur et donc de meilleures portabilité et légèreté. Les dispositifs créés peuvent aussi être flexibles voire étirables grâce aux propriétés mécaniques des matériaux organiques. Ces quatre dernières qualités permettent d'intégrer les produits finaux à tout type de support, que ce soit du textile, des surfaces incurvées ou flexibles, ou des supports nomades telle une voiture par exemple. De plus, les procédés de fabrication utilisés permettent de jouer sur la forme du dispositif fabriqué. Les coûts de fabrication peuvent encore être réduits en se tournant vers l'électronique imprimée qui utilise des procédés dits par voie humide (par opposition à la voie sèche qui concerne l'évaporation sous vide). Cependant, l'électronique organique ne rivalise pas encore complètement avec l'électronique classique en termes de performance. Le record de l'OLED à l'échelle laboratoire est détenu par *NEC Lighting* en partenariat avec l'Université Yamagata, avec une OLED blanche de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ ayant comme performances 156 lm.W^{-1} . *Konica Minolta* a développé en 2014 un panneau lumineux de 15 cm^2 atteignant 131 lm.W^{-1} . En 2013, *Panasonic Corporation* a annoncé la fabrication d'une OLED blanche de surface émissive de 1 cm^2 atteignant 114 lm.W^{-1} . Quant aux LEDs, le record est détenu par la société *Cree* qui a annoncé en mars 2014 une LED blanche atteignant 303 lm.W^{-1} (5150 K et 350 mA).

Du fait des propriétés de l'électronique organique, les OLEDs ne s'appliquent pas seulement à des écrans plats de télévision. *Samsung* a depuis quelques années incorporé à tous ses smartphones des écrans OLEDs. Par ailleurs, cette entreprise a introduit sur le marché des écrans incurvés tel le smartphone *Samsung Galaxy S6 Edge* (Fig. 1), dont les deux côtés de l'écran sont incurvés. En plus de l'aspect esthétique, ces courbures apportent de nouvelles fonctionnalités au téléphone et recréent de nouvelles façons de penser. *LG*, premier développeur de téléviseurs a aussi commercialisé un modèle incurvé, montré Fig. 1. Le marché de l'OLED est donc bien implémenté aujourd'hui.



Fig. 1. Produits incurvés commercialisés : à gauche le smartphone *Samsung Galaxy S6 Edge*, à droite un téléviseur incurvé et extra-fin de *LG*.

Mais les progrès en matière d'écrans OLEDs ou autres applications ne sont pas terminés. Ces dernières années ont vu éclore de nombreux prototypes montrant le champ de possibilités avec les OLEDs tels l'écran à effet miroir ou l'écran transparent de Samsung (Fig. 2) [6].

Une fois les OLEDs éteintes, l'écran devient totalement transparent, développant ainsi la publicité interactive.



Fig. 2. Prototypes d'écran à effet miroir (à gauche) ou transparent (à droite) de l'entreprise Samsung [6].

D'autres prototypes ont été créés montrant les propriétés de flexibilité. Récemment, *Lenovo* a montré deux prototypes : un smartphone pliable en plusieurs points pour s'enrouler autour du poignet de l'utilisateur et une tablette qui peut se plier en deux pour devenir un smartphone, montrés Fig. 3 [7]. Ces dispositifs devraient être commercialisés d'ici les cinq prochaines années.

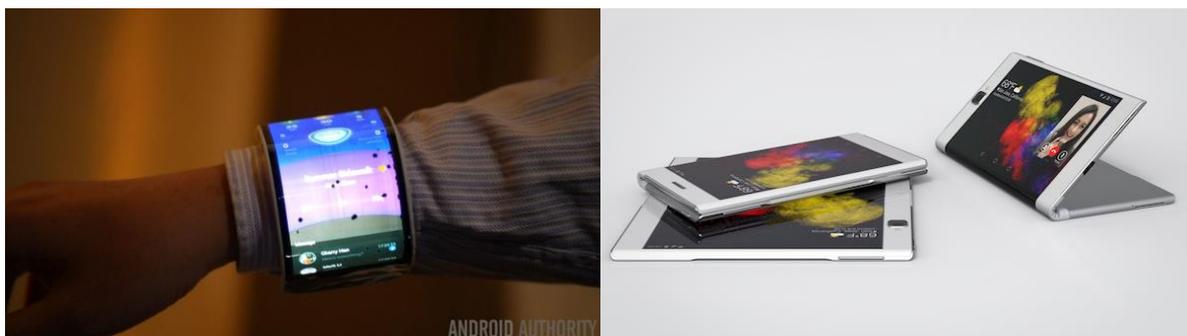


Fig. 3. Prototypes de smartphone enroulable et tablette pliable de *Lenovo* [7].

De même, *Samsung* a déclaré qu'un nouveau smartphone flexible serait commercialisé en 2017 (Fig. 4). La technologie OLED n'est pas seulement utilisée par les géants de l'écran téléphone ou téléviseur mais elle sert aussi à créer des éclairages design (*Philips*) et depuis la fin des années quatre-vingt-dix, elle permet la fabrication d'afficheurs monochromes (Fig. 4). La première commercialisation d'OLEDs a eu lieu en 1997 dans un écran autoradio par *Pionner* [8]. D'autres applications sont aussi très prisées : par exemple la start-up française *Microoled* se focalise sur les micro-écrans OLEDs pour les implémenter comme viseurs d'appareils photographiques ou dans des lunettes vidéo, comme montré Fig. 5 [9].

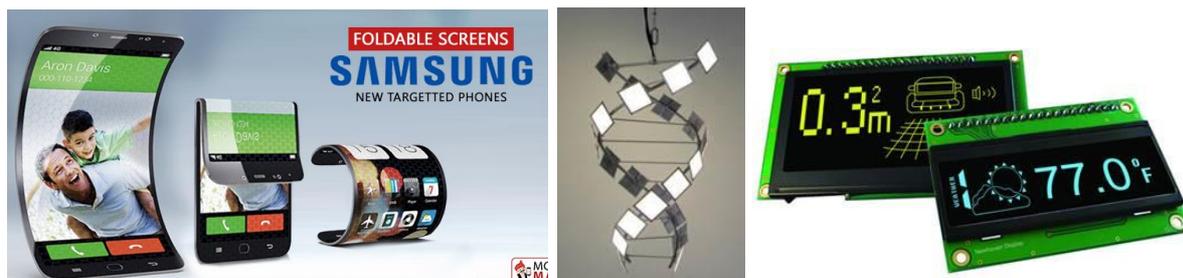


Fig. 4. Projet d'un smartphone flexible de Samsung, éclairage design de Philips et afficheur monochrome.



Fig. 5. Micro-écrans développés par Microoled pour des viseurs d'appareils photographiques (à gauche) ou des lunettes vidéo (à droite) [9].

Toutes les applications citées ci-dessus ont été fabriquées par évaporation thermique sous vide. Ce procédé permet de déposer un grand nombre de couches de matériaux permettant de complexifier l'architecture des OLEDs et obtenir d'excellentes performances. Mais il présente certains inconvénients : ce procédé reste cher et coûteux en matériaux, son rendement de production est peu élevé et la taille des écrans est aussi limitée par la taille du bâti d'évaporation. Pour la fabrication d'écrans, ce procédé est viable car le produit fini a une forte valeur ajoutée et doit être performant. En revanche, dans le domaine de l'éclairage, de la signalétique ou pour des afficheurs simples, un autre procédé de fabrication doit être envisagé. L'objectif de cette thèse est de développer un procédé permettant d'obtenir une OLED produite à faible coût, restant performante et stable. Pour réaliser ces trois objectifs, nous avons décidé de nous diriger vers un procédé en voie humide qui présente de nombreux avantages :

- C'est un procédé peu coûteux car il ne requiert pas de vide.
- Il permet une production continue à grande vitesse, notamment pour les substrats flexibles grâce au procédé rouleau à rouleau (*roll-to-roll*).
- Les substrats peuvent être de grande taille.
- De nombreuses techniques industrielles existent déjà : l'impression par sérigraphie (*screen printing*), l'impression jet d'encre (*inkjet printing*), l'enduction par pulvérisation (*spray coating*), l'enduction par filière d'enduction à fente (*slot-die coating*), l'enduction à racle (*doctor blading*) ou l'enduction par pulvérisation (*spray coating*). Le choix d'une de ces techniques se fait suivant le type de matériaux à déposer et le motif final de l'OLED.

Mais le procédé par voie humide montre aussi des inconvénients :

- Le nombre de couches déposées reste limité par l'orthogonalité des solvants, limitant ainsi les performances. Il existe des stratégies afin de contourner ce problème, tels les matériaux réticulables ou les SAMS (*Self-Assembled Monolayers*), insolubles après le dépôt.
- Les solvants doivent être non toxiques pour être autorisés en industrie.

La voie humide permet donc de fabriquer une OLED à bas coût mais les performances restent limitées. Nous avons donc fait le choix d'utiliser les deux techniques afin de répondre aux objectifs fixés. La voie humide est utilisée jusqu'à la couche émissive puis les couches supérieures sont déposées par évaporation, permettant ainsi un équilibre entre coût de production et performances. Nous parlerons alors d'OLEDs semi-imprimées. Afin de s'assurer de la stabilité des OLEDs, nous avons décidé de nous diriger vers une structure inverse. Au lieu d'injecter dans la couche émissive les trous côté substrat et les électrons depuis l'électrode supérieure (structure directe), les trous sont injectés depuis l'électrode supérieure et les électrons depuis le substrat. Cela confère a priori plus de stabilité à l'OLED car les matériaux les moins stables contenus dans l'électrode injectrice d'électrons (travail de sortie faible) sont enfouis dans la structure et loin de la surface en contact avec l'air.

Avant le début de ces travaux de thèse, la recherche dans le domaine des OLEDs imprimées s'était essentiellement concentrée sur des structures directes. Il était alors difficile de fabriquer une OLED inverse (iOLED) par voie humide. En effet, les matériaux existant étaient pour la plupart seulement évaporables et très instables à l'air, tel que le calcium. Les matériaux solubles notamment utilisés dans les cellules solaires avaient des travaux de sortie trop élevés pour donner des OLEDs performantes.

Ces travaux de thèse « **Nouvelles structures électroluminescentes organiques pour applications signalétiques et petits afficheurs** » se concentrent sur le développement d'une OLED inverse semi-imprimée, répondant ainsi aux objectifs d'une OLED performante et stable fabriquée à coût réduit. Le point de départ est l'élaboration d'une électrode stable à faible travail de sortie en utilisant des électrodes connues, stables et utilisées en structure directe. Différents matériaux déposables par voie humide, transparents et stables seront étudiés afin de diminuer le travail de sortie des électrodes précédentes et pouvoir injecter des électrons. Ce manuscrit est composé de cinq chapitres présentant :

- Les notions fondamentales sur les matériaux et les dispositifs organiques nécessaires à la compréhension de cette étude, suivies d'une recherche bibliographique.
- les matériaux utilisés, les méthodes de fabrication et de caractérisations mis en œuvre au laboratoire de l'IMS et au laboratoire du CEA-LETI.
- l'étude d'une électrode à faible travail de sortie et l'obtention d'une OLED inverse semi-imprimée à l'état de l'art.
- l'amélioration du procédé de fabrication afin de s'approcher des exigences industrielles et diminuer le coût et le temps de fabrication.

- l'influence sur les performances et la durée de vie des OLEDs d'une couche évaporée d'oxyde de molybdène (MoO_x) en tant qu'injecteur d'électrons dans des structures directes et inverses évaporées au CEA-LETI.

Un chapitre supplémentaire « Annexes » se trouve à la fin de ce manuscrit de thèse.

Bibliographie

- [1] "Site d'OLED-info." <http://www.oled-info.com/sony-xel-1>.
- [2] N. Holonyak and S. F. Bevacqua, "Coherent (visible) light emission from Ga(As $_{1-x}$ P $_x$) junctions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 1, no. 4, pp. 82–83, 1962.
- [3] M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, "Electroluminescence in Organic Crystals," *J. Chem. Phys.*, vol. 38, no. 1963, p. 2042, 1963.
- [4] C. W. Tang and S. a. Vanslyke, "Organic electroluminescent diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 12, pp. 913–915, 1987.
- [5] J. H. Burroughes *et al.*, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers," *Nature*, vol. 347, pp. 539–541, 1990.
- [6] "Site d'OLED-info." <http://www.oled-info.com/samsung-display-unveils-55-transparent-and-mirror-oleds>.
- [7] "Site de Sciences & Avenir." https://www.sciencesetavenir.fr/high-tech/reseaux-et-telecoms/lenovo-presente-un-smartphone-et-une-tablette-pliables_103899.
- [8] "Site de Pioneer." <http://pioneer.jp/en/info/globalnetwork/japan/tohokupioneer/mainbusinesses/oled/>.
- [9] "Site de Microoled." <http://www.microoled.net/>.

Chapitre I

Les diodes électroluminescentes organiques

Table des matières

CHAPITRE I. LES DIODES ELECTROLUMINESCENTES ORGANIQUES	27
1.1. PROPRIETES DES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES	27
1.1.1. <i>Introduction aux semi-conducteurs organiques</i>	27
1.1.2. <i>Niveaux d'énergie HOMO-LUMO</i>	28
1.2. DISPOSITIFS OLEDs	29
1.2.1. <i>Principe de fonctionnement des OLEDs</i>	29
1.2.2. <i>Architecture à émission par le haut ou par le bas</i>	34
1.2.3. <i>Effet de la microcavité</i>	34
1.2.4. <i>Structures directes et inverses</i>	34
1.2.5. <i>Dopage des semi-conducteurs organiques</i>	36
1.2.6. <i>L'électronique organique flexible</i>	36
1.3. CATHODE A FAIBLE TRAVAIL DE SORTIE	37
1.3.1. <i>Revue des électrodes transparentes et stables existantes</i>	37
1.3.2. <i>Matériaux injecteurs d'électrons</i>	38
1.3.3. <i>Modificateurs de surface</i>	41
1.3.4. <i>Utilisation du PEIE et du PEI dans des dispositifs organiques</i>	45
1.3.5. <i>Mise en œuvre du PEIE et PEI</i>	49
1.3.6. <i>Utilisation du MoO_x comme EIL</i>	50
1.4. STABILITE DES OLEDs	52
1.4.1. <i>Revue de la stabilité des OLEDs</i>	52
1.4.2. <i>Importance du choix de l'EIL dans les OLEDs</i>	54
1.4.3. <i>Etude comparative de la stabilité des OLEDs directes vs inverses</i>	55
1.5. CONCLUSION	57
1.6. BIBLIOGRAPHIE	58

Chapitre I. Les diodes électroluminescentes organiques

L'objectif de ce chapitre est de présenter le principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques et le choix des matériaux utilisés dans ces travaux de thèse.

1.1. Propriétés des semi-conducteurs organiques

Les OLEDs reposent sur le principe de l'électroluminescence organique, correspondant à la conversion non thermique d'électricité en lumière obtenue à partir de molécules et polymères contenant des atomes de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène. A l'opposé, les LEDs sont fabriquées à partir de matériaux inorganiques, tels que l'arsenic, le phosphore ou le gallium. Les matériaux inorganiques et organiques sont décrits en physique quantique par leurs niveaux énergétiques. Dans le cas d'un métal, les électrons peuvent circuler librement entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC), ce qui permet alors la conduction d'électricité. Dans un métal, la dernière bande permise est partiellement remplie. Dans le cas des matériaux isolants électriques, les deux bandes sont séparées par une bande dite interdite dans laquelle aucune charge ne peut se situer. L'énergie de cette bande est notée E_g et est supérieure à 6 eV dans le cas des isolants. Il existe un troisième type de matériaux, appelés semi-conducteurs. Il existe toujours une bande interdite, mais dont l'énergie est plus faible, généralement comprise entre 0 eV et 5 eV.

La plupart des matériaux organiques sont des isolants électriques car ils possèdent une bande interdite très large (> 5 eV). Les matériaux utilisés dans les structures OLEDs ont la particularité d'être des semi-conducteurs organiques : ils peuvent conduire des porteurs de charges (électrons et/ou trous) et présentent une bande interdite comprise entre 1,5 eV et 3 eV, ce qui est favorable à l'émission de lumière visible, respectivement du bleu au rouge. Nous allons expliquer plus en détails les semi-conducteurs organiques.

1.1.1. Introduction aux semi-conducteurs organiques

Un semi-conducteur organique est un système conjugué qui se caractérise par l'alternance de simples et doubles liaisons chimiques entre les atomes du squelette carboné. Chaque atome de carbone possède quatre orbitales de valence : $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Lorsque deux carbones sont voisins, il se forme des orbitales moléculaires hybridées. Dans le cas de l'éthylène, le carbone a trois voisins ce qui conduit à l'hybridation d'une orbitale s et de deux orbitales p en trois nouvelles orbitales sp^2 , créant ainsi trois liaisons σ . Ces liaisons sont fortes et assurent la cohésion du squelette moléculaire. Seules les orbitales $2p_z$ ne changent pas. Le recouvrement de ces orbitales $2p_z$ créent les liaisons π et π^* , respectivement orbitale moléculaire liante occupée et orbitale moléculaire anti-liante non occupée. Les électrons peuvent circuler librement dans ces recouvrements, on dit qu'ils sont délocalisés. Dans le cas du polyéthylène $(-CH_2-CH_2-)_n$, l'hybridation des atomes de carbone est sp^3 , ne formant que des liaisons σ et σ^* , et aucune liaison π et π^* . Les transitions ne peuvent se produire qu'entre le niveau liant σ et le niveau antiliant σ^* , avec une énergie entre ces deux niveaux de l'ordre de 5 eV. C'est pourquoi le polyéthylène est isolant.

Les polymères conjugués sont constitués de monomères contenant des électrons π -délocalisés. Le système délocalisé est présent tout le long de la chaîne s'il n'y a pas d'interruption de la conjugaison ou de distorsion de la planéité du système π . En effet, le recouvrement π ne peut avoir lieu que dans un seul plan. La **longueur effective de conjugaison** est définie comme la taille effective du système délocalisé. Elle est différente de la longueur du squelette polymérique. Cette longueur est limitée aux deux atomes de carbone dans le cas de l'éthylène, mais plus la molécule est étendue (sans interruption ou distorsion), plus la longueur effective de conjugaison est élevée. De fait, le confinement quantique diminuant quand la longueur effective de conjugaison augmente, l'écart énergétique entre orbitales π et π^* diminue donc avec la taille de la molécule.

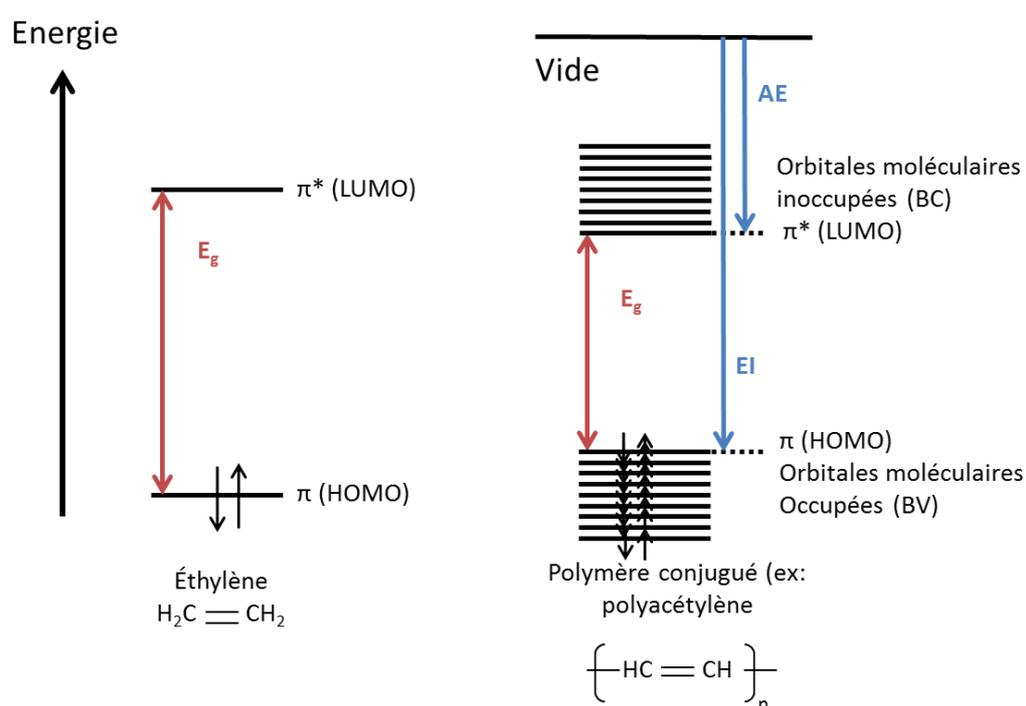


Fig. I- 1. Diagramme schématique des orbitales moléculaires de l'éthylène et d'un polymère conjugué.

1.1.2. Niveaux d'énergie HOMO-LUMO

Le plus haut niveau de la BV est appelé **HOMO** (*Highest Occupied Molecular Orbital*) et le niveau le plus bas de la BC **LUMO** (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A l'état fondamental, la HOMO est toujours pleine et la LUMO vide. A l'état excité, un électron est présent dans la LUMO laissant un trou dans la HOMO.

Afin de caractériser les niveaux HOMO et LUMO d'un semi-conducteur organique trois paramètres sont définis :

- La **largeur de la bande interdite E_g** introduite auparavant, qui correspond donc à la différence d'énergie entre les bandes permises.
- L'**énergie d'ionisation (IE)**, qui correspond à la différence entre le niveau du vide et le niveau HOMO.

- L'**affinité électronique** (AE), qui correspond à la différence entre le niveau du vide et le niveau LUMO.

L'IE et l'AE peuvent être mesurées respectivement par IPES (Spectroscopie de Photo-Emission Inverse) et UPS (Spectroscopie Photo-électronique UV). Il s'agit des valeurs les plus fiables que l'on peut obtenir à l'état solide car ces valeurs tiennent compte de la polarisation du système. Ces valeurs peuvent également être mesurées par électrochimie en mesurant les potentiels d'oxydation et de réduction par voltamétrie cyclique.

1.2. Dispositifs OLEDs

Les OLEDs sont composées d'un semi-conducteur organique π -conjugué (ou matériau émissif) pris en sandwich entre deux électrodes. L'une joue le rôle de la cathode et injecte des électrons dans la LUMO du matériau émissif alors que la seconde, l'anode, injecte des trous dans la HOMO du matériau émissif. Les porteurs de charge, électrons et trous, sont alors transportés au sein du matériau émissif sous l'effet du champ électrique appliqué au dispositif. Lorsqu'un électron rencontre un trou, ils forment un exciton qui peut ensuite se désexciter de manière radiative. Dans la réalité, plusieurs paramètres sont à prendre en considération afin d'optimiser la probabilité de rencontre entre l'électron et le trou. Pour cela, nous allons détailler les phénomènes qui ont lieu à chaque interface ou dans chaque couche, ainsi que les différents types d'OLEDs existantes.

1.2.1. Principe de fonctionnement des OLEDs

Injection de porteurs de charges :

Pour injecter efficacement les électrons (ou trous) dans la LUMO (la HOMO) du matériau émissif, il faut que le travail de sortie de l'électrode choisie (WF) soit proche de la LUMO (HOMO) du matériau émissif. Ainsi la barrière énergétique à franchir pour le porteur de charge est minimalisée. Lors d'un contact métal/semi-conducteur organique, les niveaux de Fermi s'alignent afin d'atteindre un équilibre thermodynamique, comme représenté Fig. I- 2. Au-delà d'une certaine tension, la pente des bandes HOMO et LUMO s'inverse permettant alors l'injection des porteurs de charges dans la structure. Il existe différents mécanismes d'injection.

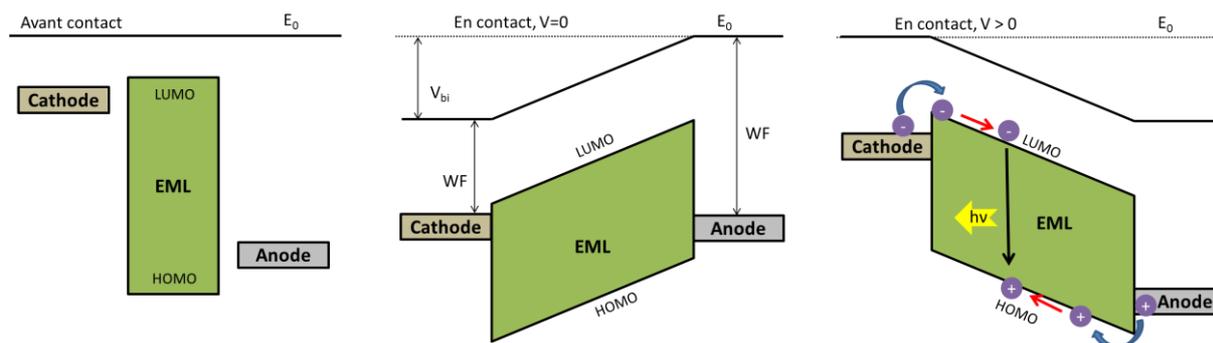


Fig. I- 2. Schéma de bandes simplifié suivant différentes configurations.

L'**émission thermoionique** est un processus d'injection de porteurs de charges dû à l'agitation thermique dans le métal et suit la loi de **Dushman-Richardson**, déduite de la loi de distribution des vitesses des électrons du métal selon Maxwell-Boltzmann. Le courant d'émission thermoionique dépend entre autres de la hauteur de la barrière énergétique à franchir et de la température :

$$J_{th} = A^* \times T^2 \times \exp\left(-\frac{\Delta E}{k \times T}\right) \quad \text{Eq. I- 1}$$

où A^* est la constante de Richardson, T la température, ΔE la barrière énergétique à franchir et k la constante de Boltzmann.

La constante de Richardson correspond à :

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \quad \text{Eq. I- 2}$$

Où q est la charge élémentaire, h la constante de Planck et m^* la masse effective du porteur de charge. Dans le cas des semi-conducteurs organiques, elle est supposée égale à la masse de l'électron au repos.

Mais ce modèle suppose qu'une fois le porteur de charge injecté dans le semi-conducteur organique, il n'a plus aucune interaction. Pour refléter plus finement l'expérience, il est nécessaire de prendre en compte la force image de l'électron (ou du trou). La conséquence de cette interaction électrostatique est l'abaissement de la barrière énergétique à franchir (ΔW), donnant alors lieu à cette équation:

$$J_{Sch} = A^* \times T^2 \times \exp\left(-\frac{\Delta E - \Delta W}{k \times T}\right) \quad \text{Eq. I- 3}$$

Ce modèle est appelé **Richardson-Schottky**. Des courbures de bandes apparaissent alors, afin de permettre l'alignement des niveaux de Fermi lors du contact métal/semi-conducteur organique (à $V=0$) ainsi qu'une zone de charge d'espace dans le semi-conducteur organique d'une longueur W et d'un potentiel de diffusion V_{bi} . Cependant, ce modèle a été remis en question au début des années 2000, avec la possibilité de la présence d'un **dipôle à l'interface**, créant une discontinuité dans l'alignement des niveaux du vide. L'apparition de ce dipôle a notamment été montrée par PES (Spectroscopie Photo-Emission).

L'injection par effet tunnel a lieu lorsque le champ électrique est élevé. La barrière énergétique à franchir par les électrons est toujours aussi élevée mais elle devient de plus en plus étroite. Les électrons peuvent alors traverser directement cette barrière pour atteindre la LUMO du matériau émissif, comme représenté Fig. I- 2. La densité de courant est alors donnée par l'équation de **Fowler-Nordheim** :

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

Où F est le champ électrique.

Mobilités et transport de charges :

Le transport dans les semi-conducteurs est décrit par la mobilité de chaque porteur de charge, μ_e (électron) et μ_h (trou). Elles correspondent à la vitesse moyenne d'une charge par unité de champ électrique. Dans les semi-conducteurs inorganiques, la mobilité est élevée et comprise entre 1 et $10^4 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Les matériaux organiques possèdent des mobilités beaucoup plus faibles, généralement inférieures à $1 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Le transport des charges est donc relativement lent et oblige à travailler avec des couches de faibles épaisseurs (< 100-200 nm).

Différents modèles de mobilité de porteurs de charges ont été adaptés des semi-conducteurs inorganiques. Le premier modèle utilisé, modèle de **Pool-Frenkel**, considère la mobilité selon cette relation :

$$\mu = \mu_0 \exp(C \sqrt{F}) \quad \text{Eq. I- 5}$$

Où μ_0 est la mobilité à champ nul, C le coefficient de dépendance en champ électrique et F le champ électrique. Bäessler *et al.* ont introduit en 1993 le **modèle de Désordre Gaussien** (GDM) [1] et Novikov *et al.* en 1998 le **modèle de Désordre Corrélié** (CDM) [2]. Ils prennent en compte la nature désordonnée des semi-conducteurs organiques qui induit un processus aléatoire de sauts (hopping) entre les états électroniques localisés sur les molécules ou sur les chaînes de molécules pour les polymères conjugués. Ces deux modèles ont été étendus en **EGDM** et **ECDM** respectivement par Pasveer *et al.* en 2005 [3] et Bouhassoune *et al.* en 2009 [4]. Ils permettent de prendre en compte la dépendance de la mobilité avec le champ électrique, la température et la densité de porteurs de charges.

Le modèle CDM est plus adapté aux petites molécules alors que le modèle GDM aux polymères conjugués [3]. Nous utiliserons ce dernier dans le chapitre 3.

Il est possible de caractériser expérimentalement la mobilité des porteurs de charges au sein d'un matériau. Quatre techniques peuvent être utilisées :

1. La mobilité peut être extraite à partir des caractéristiques électriques d'OFETs. Cependant, la mobilité mesurée sera une mobilité horizontale et non verticale. Par

ailleurs, cette valeur dépend énormément de la qualité de l'interface semi-conducteur/isolant de grille. Enfin, la densité de porteurs dans le canal est beaucoup plus élevée que celle dans les OLEDs.

2. Le temps de vol (*ToF-Time of Flight*) permet de mesurer la mobilité d'un matériau organique en envoyant des impulsions laser et en collectant les charges produites par des électrodes. Connaissant l'épaisseur du film et en mesurant le temps de collecte des charges, la vitesse des porteurs de charges peut être calculée pour différentes valeurs du champ électrique voire aussi en fonction de la température.
3. Grâce à des structures tout-trou et tout-électron, où un seul porteur de charge est autorisé à être injecté, la mobilité des deux types de porteurs de charge peut être calculée en se plaçant dans le régime de courant limité par la charge d'espace (*SCLC*). Dans ce cas, il faudra s'assurer de la validité du modèle en jouant notamment sur la dépendance en fonction de l'épaisseur.
4. Des mesures transitoires d'électroluminescence peuvent être réalisées et les mobilités calculées à partir du modèle GDM. Nous décrivons cette méthode dans le chapitre 3.

Importance des interfaces :

La structure simple du matériau émissif placé entre deux électrodes ne permet généralement pas d'obtenir des OLEDs performantes. Les semi-conducteurs organiques ont une mobilité de trous plus élevée que celle des électrons, ou l'inverse, déséquilibrant la structure. Par ailleurs, l'injection des porteurs de charges depuis les électrodes peut être difficile. Il est donc nécessaire de complexifier la structure et d'ajouter des couches interfaciales entre les électrodes et le matériau émissif afin d'améliorer la balance des porteurs de charges et leur injection.

- **Couche injectrice de charges.** Afin de favoriser l'injection des porteurs de charges dans le matériau émissif, il est important que la barrière énergétique soit minimale. Pour cela, il est possible d'ajouter des couches interfaciales dites EIL (*Electron injection Layer*) et HIL (*Hole Injection Layer*). Par exemple, le PEDOT:PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate) déposé directement sur l'anode permet d'augmenter le travail de sortie de cette dernière. L'injection des trous dans la HOMO de l'émetteur est alors facilitée puisque la barrière énergétique est plus faible. Par ailleurs, le PEDOT:PSS peut aussi diminuer la rugosité de l'anode et assurer un meilleur contact avec la couche émissive [5].

- **Couche de transport des porteurs de charges.** Déposée entre la couche injectrice de charge et la couche émissive, le matériau utilisé doit posséder un niveau HOMO pour les trous (LUMO pour les électrons) proche du niveau HOMO du matériau émissif (LUMO) afin de permettre l'injection des trous (électrons) depuis l'électrode jusqu'à l'EML.

- **Couche bloquantes de porteurs de charges.** Il peut être nécessaire d'ajouter des couches bloquantes de porteurs de charges de part et d'autre de la couche émissive. En effet, il est possible que des électrons passent dans la HTL si ce dernier a un niveau LUMO plus élevé que le niveau LUMO de l'EML. Afin de remédier à cela, un EBL avec un niveau

LUMO plus bas que celui de l'EML peut être ajouté en veillant à ce que son niveau HOMO soit proche de celui du matériau émissif et du HTM afin de ne pas gêner l'injection des trous. Un matériau HTL peut aussi être EBL s'il possède les niveaux HOMO et LUMO adéquats.

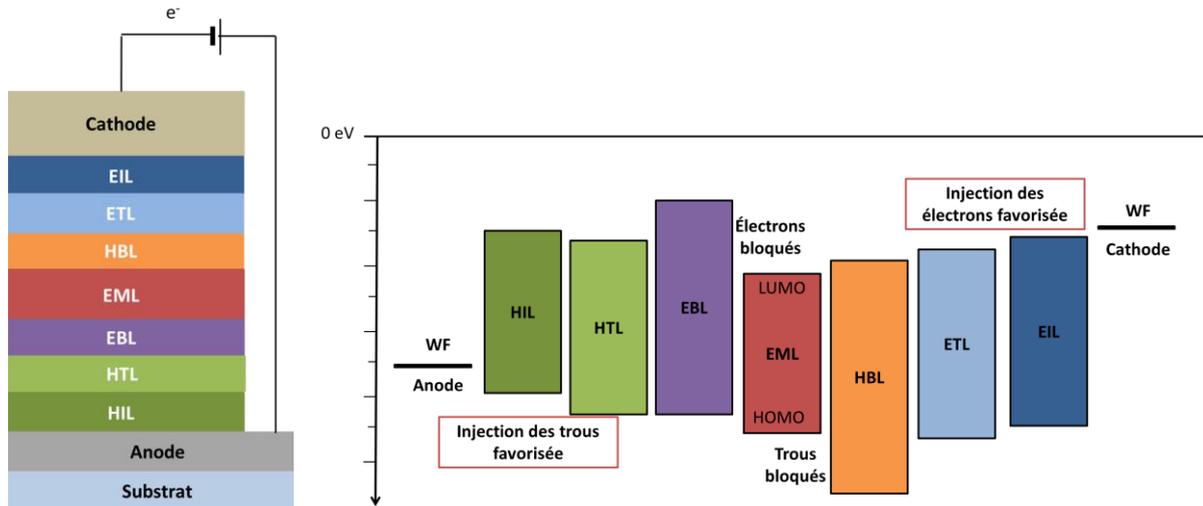


Fig. I- 3. Architecture multicouche d'une OLED et représentation schématique des niveaux d'énergie associés (sans contact).

Recombinaison et émission lumineuse :

La recombinaison a lieu lorsqu'un électron (niveau LUMO) rencontre un trou (niveau HOMO). Leur proximité engendre des interactions coulombiennes entre eux, créant alors une paire électron-trou liée électrostatiquement appelée exciton de Frenkel. Ce dernier peut être de type singulet (spins des deux porteurs de charges antiparallèles) ou triplet (spins parallèles). Dans le cas de la fluorescence, seul l'exciton singulet se désexcite de façon radiative, c'est-à-dire avec émission de lumière. Les excitons triplets se désexcitent de manière non radiative (libération d'énergie sous forme thermique).

En considérant que le processus de recombinaison ne dépend pas du spin, les quatre états de spin sont équiprobables, menant donc à la formation de 25% d'excitons singulets et de 75% d'excitons triplets. C'est pourquoi le rendement des matériaux fluorescents est limité à 25%. Des avancées significatives en termes de rendement ont été rapportées avec l'utilisation de matériaux **phosphorescents** [6]. Ces matériaux, constitués de métaux lourds (Pt, Ir) permettent la désexcitation radiative des excitons triplets. Grâce à la conversion intersystème (ISC) qui permet de convertir un exciton singulet en exciton triplet, le rendement des émetteurs phosphorescents atteint 100% mais le procédé d'émission est plus lent. Le groupe de Chihaya Adachi a développé les émetteurs **TADF** (*Thermal Activated Delayed Fluorescence*) où les états triplets sont transformés en états singulets grâce à la conversion intersystème inversée (RISC) [7]–[9]. Ces matériaux atteignent des rendements de 100% également à température ambiante, en éliminant certains inconvénients des OLEDs phosphorescentes (utilisation de métaux lourds tels l'iridium). Ils sont donc en plein essor. L'entreprise *Cynora* en Allemagne a par exemple basé toute son activité OLED sur des matériaux TADF [10].

1.2.2. Architecture à émission par le haut ou par le bas

Il existe deux types de dispositifs, l'un dont la lumière sort par le substrat (émission par le bas) et le second dont la lumière sort par l'électrode supérieure (émission par le haut). Le premier cas est plus développé, il nécessite d'utiliser un substrat transparent (verre, plastique) et une électrode inférieure transparente afin de laisser sortir la lumière. Les OLEDs à émission par le haut se développent de plus en plus. Elles ont l'avantage de pouvoir être implémentées directement sur les circuits d'adressage (matrice active) type CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*).

Dans les deux cas, toute la lumière ne sort pas du dispositif car une partie est réfléchiée et piégée au sein de l'OLED, dû à la différence des indices optiques des couches organiques ($n=1,6$) et de l'air ($n=1$). Il est généralement considéré que seulement 20% de la lumière est extraite [11], [12]. Pour réduire la réflexion et augmenter ainsi la lumière extraite du dispositif, différentes techniques existent :

1. l'insertion de couches d'indice optique entre 1,6 et 1, afin de créer des couches intermédiaires.
2. la structuration des électrodes [12].
3. l'utilisation de microlentilles [13].
4. Le contrôle de la microcavité que nous allons à présent développer.

1.2.3. Effet de la microcavité

Une microcavité est un résonateur optique à une ou plusieurs dimensions de l'ordre de la longueur d'onde optique émise par le dispositif [14]. Une OLED peut être considérée comme une microcavité planaire formée du matériau organique émissif placé entre une électrode transparente (ou seulement semi-transparente) et une électrode réfléchissante. Certains rayons lumineux sont susceptibles de rester confinés aux interfaces des couches qui ont des indices optiques différents. Le spectre d'électroluminescence varie alors avec l'épaisseur de la structure, on parle d'interférences [15]–[17]. Le contrôle de l'épaisseur des couches organiques et la modélisation optique permettent de contrôler ce phénomène d'interférence et d'améliorer les performances des OLEDs [18].

L'effet de la microcavité est plus marqué pour les OLEDs à émission par le haut que celles à émission par le bas. L'épaisseur totale des couches organiques doit donc être parfaitement contrôlée dans le cas des OLEDs à émission par le haut selon la longueur d'onde d'émission du dispositif. Il est préférable de déposer les couches organiques des OLEDs à émission par le haut par évaporation thermique afin de mieux contrôler l'épaisseur des couches et diminuer les pertes optiques. Le dépôt par voie liquide ne permet pas de contrôler aussi bien les épaisseurs des couches déposées.

1.2.4. Structures directes et inverses

Il existe deux types de structures montrées Fig. I- 4. La **conventionnelle**, appelée aussi **directe** et apparue en premier, est fabriquée à partir d'une anode déposée sur le substrat. Les trous sont donc injectés coté substrat alors que les électrons du côté de l'électrode supérieure,

faisant alors office de cathode. Le travail de sortie de la cathode étant plus faible que celui de l'anode, les matériaux utilisés sont plus sensible à l'oxydation et donc moins stables à l'air, tel le calcium par exemple ($WF=2,9$ eV). La cathode qui se trouve en surface peut donc se dégrader très rapidement dans le cas d'une structure directe. C'est notamment pourquoi nous avons déposé une couche d'aluminium par-dessus la couche de calcium pour les OLEDs directes fabriquées dans ces travaux. Cela fait office d'une première protection.

Les **OLEDs inverses** (iOLEDs) ont été créées afin d'améliorer la stabilité : dans ce cas-là, la cathode se situe du côté du substrat et l'anode près de la surface. Les matériaux sensibles à l'air sont donc enfouis dans la structure et protégées par les couches supérieures organiques et métalliques.

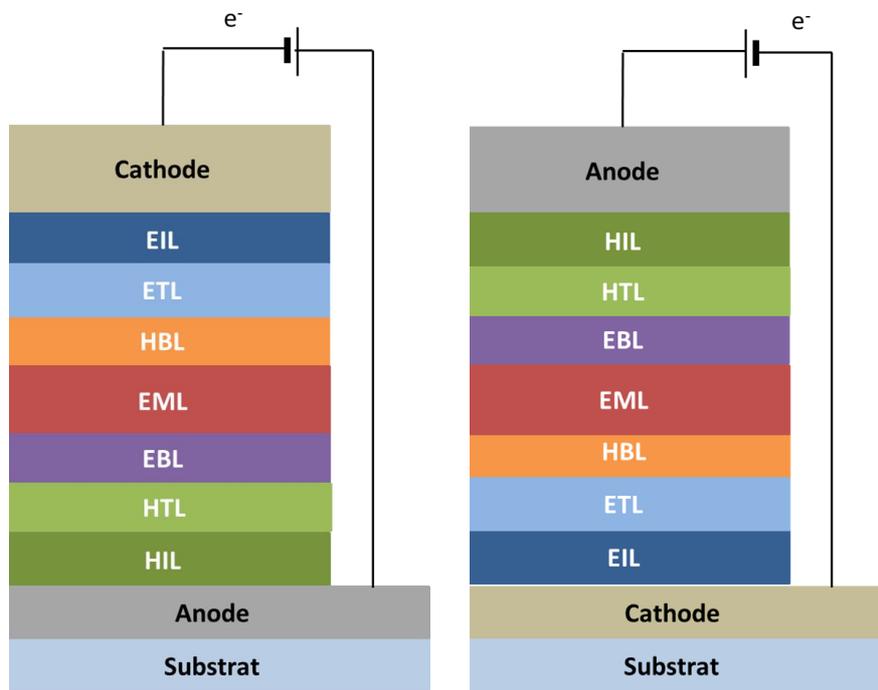


Fig. I- 4. Architecture directe (à gauche) et inverse (à droite) d'OLEDs.

Dans le domaine du photovoltaïque, il a été montré depuis quelques années que les cellules solaires inverses étaient en effet plus stables à l'air que les directes [19]–[22]. L'électrode supérieure utilisée pour les structures directes est faite de calcium ou d'aluminium qui s'oxydent très rapidement car elles sont en contact direct avec l'air. Les structures inverses ont des électrodes stables à l'air et ce sont d'autres mécanismes de dégradation qui entrent en jeu. Concernant les OLEDs, nous présenterons les travaux de durée de vie section 1.4.

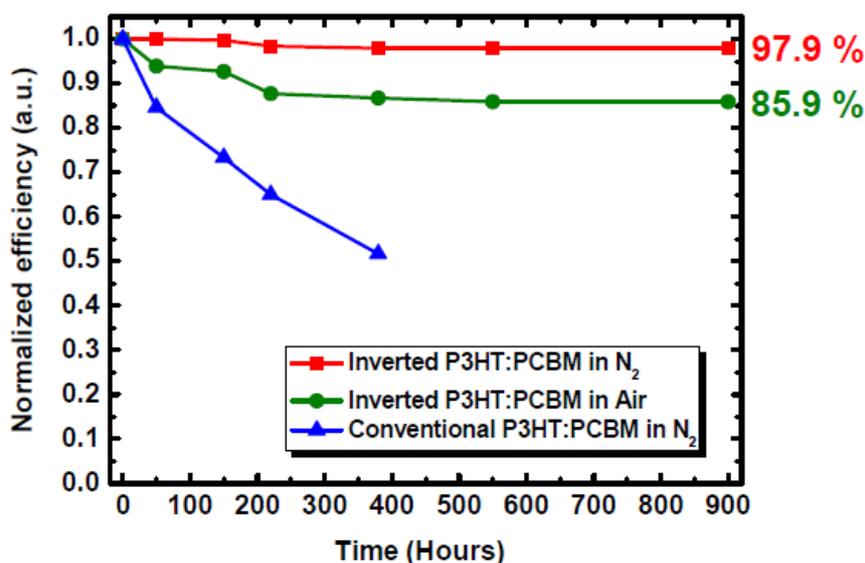


Fig. I- 5. Durée de vie de cellules solaires directes et inverses non encapsulées. Reproduit de [23].

1.2.5. Dopage des semi-conducteurs organiques

Du fait de la faible mobilité des porteurs de charges dans les semi-conducteurs organiques, le dopage électrique de ces couches a été longuement étudié depuis la première OLED dopée en 2005 [24]. Les dopants peuvent être de type n ou de type p et sont majoritairement des matériaux organiques. Généralement, ils sont co-évaporés avec le matériau matrice (ou hôte) mais ils peuvent aussi être déposés par voie liquide, tels que le PEDOT:PSS. Le taux de dopant reste relativement faible, de l'ordre de quelques pourcents en pourcentage massique. Le dopage des couches de transport ou d'injection de charge permettent d'améliorer leur conductivité [25]. Les couches peuvent alors être plus épaisses et les électrodes peuvent être de n'importe quel type de métal. Ainsi sont apparues les OLEDs dites PIN et NIP, reposant sur des couches dopées, avec la couche HTL dopée p et la couche ETL dopée n. Elles ont permis d'atteindre des efficacités supérieures à 100 lm.W^{-1} et d'obtenir des dispositifs hautement luminescents ($>100\,000 \text{ cd.m}^{-2}$).

Outre le dopage électrique, il existe le dopage optique. Les OLEDs phosphorescentes reposent sur ce principe : le matériau phosphorescent, à base de métaux lourds (Ir, Pt) est inséré dans un matériau matrice. Les excitons de la matrice sont piégés au sein des dopants évitant ainsi le transfert d'énergie entre phosphores.

1.2.6. L'électronique organique flexible

Grâce à l'électronique organique, des dispositifs flexibles peuvent être fabriqués. Outre le fait de créer de nouvelles applications, la souplesse des dispositifs a l'avantage de pouvoir déposer les couches par procédé rouleau à rouleau, continu et plus rapide, que le procédé feuille à feuille (*sheet-to-sheet*). Pour cela, il est nécessaire d'utiliser des substrats souples au lieu du verre ou des wafers de Si traditionnels. Faits de plastique, ces substrats souples sont peu coûteux et légers. Le moins cher est le **PET** (polytéréphtalate d'éthylène) mais il est très

peu utilisé en industrie à cause sa faible température de transition vitreuse ($T_g < 120$ °C) et de son coefficient de dilation thermique élevé (CTE). D'autres substrats plastiques existent, tel le **PEN** (polyéthylène naphthalate) qui coûte cinq fois plus cher que le PET mais qui peut être utilisé jusqu'à 180°C ($T_g = 155$ °C). Afin de fabriquer un substrat souple peu cher mais résistant thermiquement, il est possible de mélanger le **PET** et le **PEN** pour combiner les avantages des deux matériaux [26], [27]. Les **polyimides** (*Kapton* développé par *Dupont*) sont résistants sur une très large gamme de température, jusqu'à 400°C [28] et sont donc très utilisés dans l'industrie mais ils coutent aussi beaucoup plus chers que le PEN et le PET. Nos travaux de recherche n'ont pas pour objectif premier de développer une OLED flexible mais il serait idéal de déterminer un procédé qui puisse aussi être utilisé sur substrat souple, donc à basse température. Dans la prochaine partie, nous allons répertorier les matériaux transparents et stables capables d'injecter des électrons (cathode et EIL), déposables par voie liquide et dont le procédé pourrait être adapté à des substrats souples peu coûteux tel le PET:PEN ou PEN.

1.3. Cathode à faible travail de sortie

La première condition pour réaliser des OLEDs inverses efficaces est d'injecter correctement les électrons depuis la cathode dans l'EML. Pour cela, les matériaux utilisés doivent avoir un travail de sortie suffisamment proche du niveau LUMO du matériau émissif. Dans le cadre de ces travaux, une contrainte s'ajoute puisque nous avons pour objectif de développer une OLED par émission par le bas. La cathode et les couches EIL doivent donc être transparentes pour permettre à la lumière de sortir du dispositif. Dans un premier temps, nous présenterons les électrodes transparentes et stables qui existent actuellement et adaptés à nos objectifs. Puis nous étudierons les matériaux injecteurs d'électrons ou capables de modifier le travail de sortie d'une électrode, qui répondent aux trois critères énoncés ci-après : **transparents, stables et déposables par voie liquide à basse température**. Enfin, dans le cadre des OLEDs évaporées à haut rendement développées au LETI, nous étudierons le cas spécifique de l'oxyde de molybdène.

1.3.1. Revue des électrodes transparentes et stables existantes

Les premières OLEDs inverses, réalisées par Baigent *et al.*, utilisaient une cathode en **aluminium** mais leurs performances étaient faibles dû à une mauvaise injection des électrons ($WF_{Al} : 4,08$ eV) [29]. Par la suite, le **calcium** a été très utilisé en tant que cathode car son faible travail de sortie ($WF_{Ca} : 2,9$ eV) permet une injection efficace des électrons dans la couche émissive, d'où de bonnes performances obtenues sur OLEDs [30]. Néanmoins, il présente deux inconvénients majeurs : il est déposé par évaporation thermique et il s'oxyde très facilement. Sa très forte réactivité à l'oxygène entraîne la dégradation rapide des dispositifs réalisés à partir de Ca. Il en est de même avec le **césium** (2,1 eV) et le **baryum** (2,5 eV). Afin de pallier ce problème majeur, il est donc nécessaire d'utiliser d'autres matériaux pour réaliser une cathode stable.

La première OLED évaporée a été fabriquée par Tang *et al.* à partir d'une électrode d'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain) [31]. Cet alliage ternaire est constitué de 90% d'oxyde d'indium et de 10% d'oxyde d'étain. L'oxyde d'indium est un semi-conducteur à grand gap, 3,7 eV. Ce matériau a depuis été très utilisé dans les écrans LCD et dans l'électronique organique, que ce soit sur des structures directes ou inverses car il présente de nombreux avantages. Déposé en couche mince, il possède une conductivité électrique élevée avec une résistance surfacique de l'ordre de $10 \Omega/\square$ ainsi qu'une transmittance supérieure à **85%** sur tout le spectre visible.

Toutefois, certains inconvénients ont poussé la communauté scientifique à chercher de nouveaux matériaux. Les ressources de l'indium sont limitées et les procédés d'extraction sont très coûteux d'un point de vue énergétique et environnemental (détaillés dans la thèse de Gildas Laurans [32]). Par ailleurs, l'ITO est peu adapté pour répondre au défi du flexible car déposé sur substrat souple, il reste fragile. Des tests de déformation et de tractions ont montré que la conductivité de l'ITO diminuait à cause de fractures mécaniques dans la couche mince [33], [34]. Les films minces d'ITO sont déposés par pulvérisation cathodique (*sputtering*) et doivent être recuit à 400°C après dépôt, ce qui incompatible avec les substrats souples exceptés les polyimides coûteux. Certains procédés à température ambiante ont été mis en place, mais les performances sur substrat plastique restent inférieures à celles sur substrat de verre [35]. De plus, l'ITO ne peut pas être utilisée comme électrode supérieure à moins de protéger la couche émissive lors de la pulvérisation cathodique.

Nous avons réalisé un état de l'art des électrodes transparentes présenté en annexe 1. De cette étude, nous pouvons voir que beaucoup de solutions existent afin de remplacer l'électrode d'ITO. Aucune n'est parfaite en termes de ratio transparence/conductivité, rugosité, uniformité, coût de production et stabilité, et ne prévaut actuellement sur les autres techniques. Nous avons pu nous rendre compte que mettre au point une électrode transparente requiert du temps. C'est pour cela que nous avons choisi de remplacer l'électrode d'ITO par des électrodes **d'AZO et de SnO₂**, qui restent des TCO (oxydes conducteurs transparents) proches de l'ITO. Dans ces travaux de thèse, ces deux électrodes sont déposées par ALD à 0,2 mbars et 150°C, au CEA-LETI pour l'AZO et au CINAM pour le SnO₂. Bien qu'elles ne soient pas déposées par voie liquide, le procédé de dépôt a un faible coût car seulement un léger vide est réalisé, il est possible d'utiliser des substrats souples et l'indium, élément chimique coûteux de l'ITO, est éliminé. De plus, l'ALD assure une homogénéité des couches en épaisseur et en conductivité électrique. Malgré ces avantages, l'ALD est encore peu utilisé en industrie car c'est un procédé relativement lent. Mais grâce au développement de la SALD (ALD spatiale [36]) ou l'utilisation d'une autre technologie de dépôt rapide (*Encapsulix* par exemple [37]), le temps de procédé devrait diminuer.

1.3.2. Matériaux injecteurs d'électrons

L'électronique organique imprimée se dirige vers des matériaux de couches interfaciales qui sont seulement solubles dans les solvants polaires (alcools notamment). En effet, les

matériaux émissifs ou photovoltaïques ne sont pas solubles dans ceux-là, évitant ainsi leur dissolution lors des dépôts successifs. Dans cette partie, nous allons brièvement présenter les matériaux EIL traditionnellement utilisés en évaporation puis nous détaillerons plus précisément les matériaux EIL solubles dans des solvants polaires.

Fluorures de métaux alcalins :

Afin de contrer ces problèmes, des fluorures de métaux alcalins ont été utilisés, notamment le **LiF** (fluorure de lithium) [38], [39], le **NaF** (fluorure de sodium) [40] et le **CsF** (fluorure de césium) ainsi que des couches co-dopées tel **LiF:BPhen** (diphényl-11, 10-phénanthroline) [41]. Ils présentent l'avantage d'être stables et couplés à une électrode d'aluminium par exemple (LiF/Al), ils permettent d'injecter efficacement les électrons. En revanche, ils ne sont déposables que par voie sèche car ils sont peu solubles dans les solvants polaires types alcools, et ne sont donc pas intéressants dans le cadre de l'électronique imprimée.

A présent, nous allons nous intéresser uniquement à des matériaux injecteurs d'électrons déposables par voie liquide.

Carbonate de césium :

Le carbonate de césium (**Cs₂CO₃**) a été initialement déposé par évaporation [42] mais il peut être aussi dissous dans des alcools et déposé par voie liquide. Son travail de sortie, **2,2 eV**, permet d'injecter efficacement des électrons. En revanche, c'est un matériau isolant, engendrant un mauvais transport des électrons. Il doit être utilisé en couche très fine pour rester efficace, ce qui est difficilement contrôlable par voie liquide. Par ailleurs, il est hygroscopique et instable à l'air. Les dispositifs réalisés à partir de Cs₂O₃ se dégradent donc rapidement.

Complexes à base de lithium :

Les **phénolates de lithium** ont aussi été utilisés en tant qu'EIL [43]. Ils présentent l'avantage d'un meilleur transport des électrons par rapport au Cs₂CO₃ donc les performances des dispositifs dépendent moins de l'épaisseur de la couche déposée. Par ailleurs, ils ne s'oxydent pas et sont moins hygroscopiques que le Cs₂CO₃. Les complexes **quinolate de lithium (Liq)** ont été utilisés en tant qu'EIL dans des structures directes [44]. Pouvant être dissous dans des solvants polaires tels les alcools, ils sont facilement déposables sur couche émissive formant une couche de faible rugosité.

Oxydes de métaux :

Contrairement au Cs₂CO₃ ou Liq, les oxydes métalliques peuvent être déposés en couches plus épaisses (de l'ordre de 30 nm) grâce à leurs bonnes propriétés de transport des électrons. Stables à l'air et déposables par voie liquide, l'oxyde de zinc (**ZnO**), l'oxyde de titane (**TiO_x**) et plus rarement l'oxyde de zirconium (**ZrO_x**) sont très utilisés dans les cellules solaires organiques pour extraire efficacement les électrons de la couche active [21], [45]–[51]. Le

ZnO en particulier donne lieu aux cellules solaires les plus performantes, utilisé en nanoparticules ou en sol-gel. Concernant les OLEDs, quelques travaux ont été réalisés [52]–[57]. Mais de faibles efficacités sont notées, car les travaux de sortie de ces matériaux sont encore trop élevés pour permettre une injection efficace des électrons (WF_{ZnO} : 4,2 eV [51], [58]).

Couches auto-assemblées et matériaux adsorbés:

L'utilisation de couches auto-assemblées (SAMs ou Self-Assembled Monolayers) a été reportée dans la littérature pour améliorer l'injection des électrons [59]–[62], notamment le dépôt sur ITO de SAMs à base d'acide phosphonique (Fig. I- 6) permet de réduire le travail de sortie jusqu'à 0,8 eV [59]. Cependant, les temps de procédés pour déposer des SAMs peuvent aller de l'ordre de la minute à quelques heures, voire plusieurs jours. Paniagua *et al.* ont laissé immerger la lame d'ITO pendant 3,5 h puis ont effectué un recuit à 140°C dans une étuve pendant 48h [59]. Ce temps permet aux SAMs de s'organiser pour former une monocouche ordonnée et uniforme mais représente une contrainte importante pour des applications industrielles.

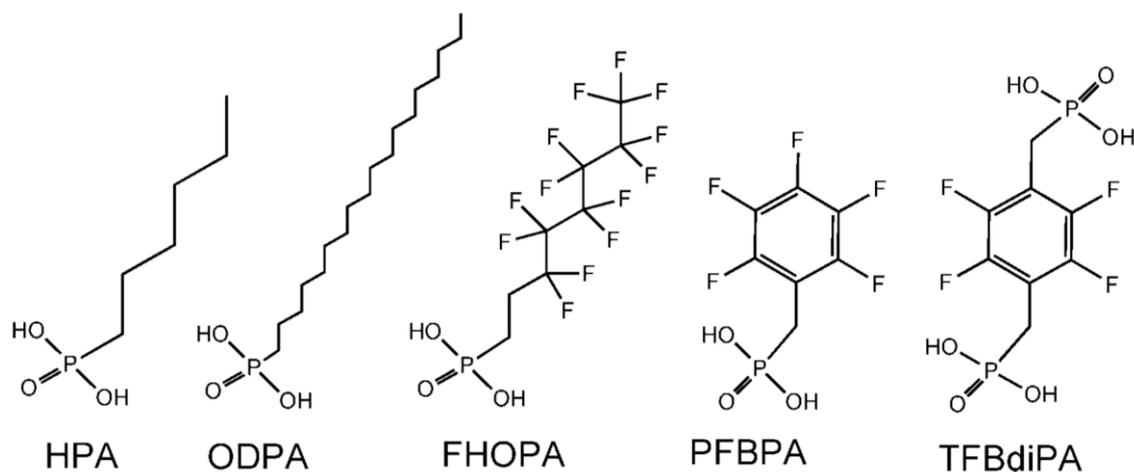


Fig. I- 6. SAMs à base d'acide phosphonique. Reproduit de [59].

Parmi les matériaux adsorbés, le **PFN** (poly[9,9-bis(3-(N,N-diméthylamino)propyl)-2,7-fluorène]-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorène)]), le **PEI** (polyéthylénimine) et le **PEIE** (polyéthylénimine éthoxylé) sont des polymères capables de diminuer le travail de sortie de tout type d'électrode [58], [62], rendant ainsi possible l'injection d'électrons dans les matériaux émissifs. Comme le Liq et Cs_2CO_3 , ce sont des isolants qui doivent être utilisés en couche très fine (< 10nm). Mais le dépôt par voie liquide est plus facilement contrôlable et homogène en épaisseur, car ils sont physiquement adsorbés à la surface de l'électrode. Ces trois matériaux sont appelés modificateurs de surface et ils seront étudiés plus attentivement dans la section 1.3.3.

Mélanges:

L'intérêt majeur d'utiliser des encres pour les dépôts des couches est de pouvoir jouer sur leur formulation. L'idée simple, mais efficace, est de mélanger les matériaux au sein de l'encre de façon à effectuer le dépôt en un seul passage. De nombreux travaux de recherche se sont dirigés vers des mélanges des matériaux présentés précédemment. Par exemple, des nanoparticules de ZnO ont été dopées avec du Liq [63] ou du Cs_2CO_3 [63]. Cela permet de déposer des couches plus épaisses grâce aux bonnes propriétés de transport des électrons du ZnO en bénéficiant d'une meilleure injection des électrons via le Liq. Le dépôt de couches plus épaisses (> 15 nm) permet une meilleure reproductibilité des performances sur des dispositifs grande surface réalisées par voie liquide. Ces mélanges sont donc très utiles d'un point de vue industriel. Un autre exemple concerne le mélange du Liq avec des polymères dérivés de la poly(vinylpyridine), tels que le **PV4Py** (poly(4(vinylpyridine)) ou **PVPh4Py** (poly[4-(4-vinylphényl)pyridine]) [64].

1.3.3. Modificateurs de surface

Depuis l'article publié par l'équipe de Bernard Kippelen en 2012, le PFN, le PEI et le PEIE sont de plus en plus utilisés pour fabriquer des dispositifs comme montré Fig. I- 7, car ils permettent de diminuer efficacement (jusqu'à 1 eV) et simplement le travail de sortie d'une électrode [58]. Dans cette partie, nous allons expliquer comment ces matériaux permettent de diminuer le travail de sortie des électrodes et nous allons montrer quelques travaux réalisés, que ce soient pour des dispositifs OLEDs, cellules solaires ou photodétecteurs.

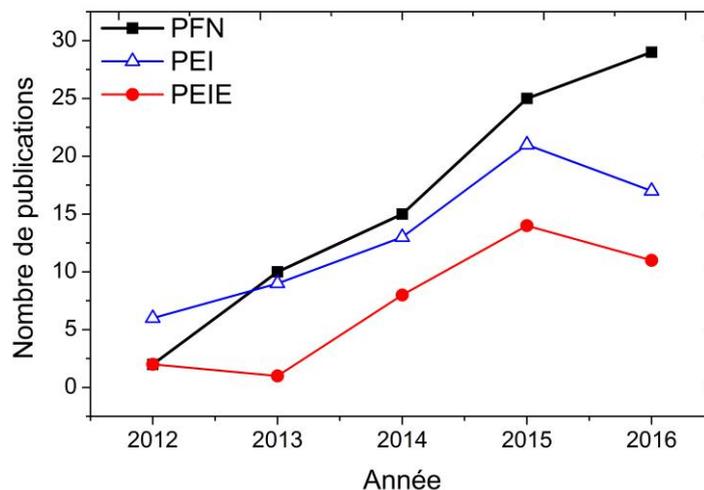


Fig. I- 7. Nombre de publications en hausse pour les matériaux modificateurs de travail de sortie dans des dispositifs organiques (OLEDs, OPVs, OPDs) – tiré de Scopus janvier 2017.

Le PFN a été développé par le groupe de Yong Cao en 2004 [65]. La structure chimique de ce polymère est montrée Fig. I- 9. La formation d'une couche de 10 nm de PFN sur ITO conduit à la réduction du travail de sortie de l'ITO, passant de 4,7 eV à 4,1 eV, soit une diminution de 0,6 eV [62]. Cela est dû au dipôle interfacial qui se crée à l'interface ITO/PFN.

Ce dipôle interfacial a été mis en évidence par diffraction à rayons X (XRD) par He *et al.* dans la même étude [62]. Le PFN permet ainsi d'extraire efficacement les électrons, donnant lieu à des cellules solaires performantes [66], [67], ou d'injecter efficacement les électrons dans le cas d'OLEDs. Xue *et al.* l'ont utilisé avec une cathode CsF/Al (1,5 nm/100 nm) dans une structure d'OLED blanche directe, ce qui a permis d'augmenter l'efficacité en courant de $4,4 \text{ cd.A}^{-1}$ à $9,2 \text{ cd.A}^{-1}$ [68]. Van Reenen *et al.* [69] ont montré que la diminution du travail de sortie grâce à l'ajout de PFN est :

- Dépendante de la nature du substrat. L'effet est important sur les métaux et semi-conducteurs, mais inefficace sur les isolants. Ici, le dépôt d'une couche de PFN diminue le travail de sortie de l'ITO de 4,4 à 3,65 eV, soit une diminution de 0,75 eV (Fig. I- 8).
- Indépendante du travail de sortie du substrat s'il est situé entre 3 et 5 eV.
- Indépendante de l'épaisseur déposée. Liu *et al.* ont rapporté le même résultat [65].

Cependant, une autre étude montre qu'il est nécessaire de déposer une couche d'épaisseur supérieure ou égale à 8 nm afin d'optimiser la réduction du travail de sortie de l'électrode [71]. Cette même étude a montré que sur des cellules solaires inverses, le meilleur PCE (*Power Conversion Efficiency*) obtenu est pour 8 nm de PFN. Au-delà, même si le travail de sortie est optimal, le PCE diminue car plus la couche de PFN est épaisse, plus elle devient isolante. Liu *et al.* ont aussi démontré une forte dépendance entre le PCE et l'épaisseur de la couche de PFN qu'ils ont fonctionnalisé dans leurs travaux (PFN-OX ou PFN-Hg) [70].

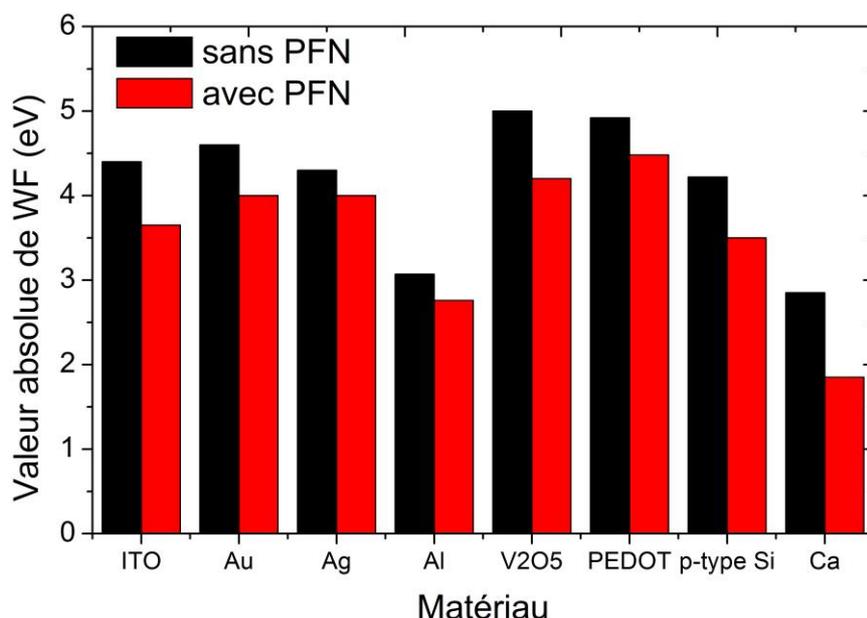


Fig. I- 8 Diminution du travail de sortie après dépôt de PFN sur différentes électrodes. Adapté de [69].

Toutes les études utilisant le PEIE ou PEI citent l'article de Zhou *et al.* qui ont clairement montré en 2012 une diminution du travail de sortie par sonde de Kelvin et mesures UPS

lorsque ces deux polymères étaient déposés sur une électrode en couche très fine, ici 10 nm [58]. La Fig. I- 10 montre que sur ITO ou ZnO, le travail de sortie diminue de 1 eV.

Une recherche bibliographique approfondie indique que le PEIE avait déjà été utilisé dans une structure d’OLED inverse en 2008, par Xiong *et al.* [72]. Dans cet article, qui n’est pas cité dans le travail de Zhou *et al.*, trois dispositifs ont été fabriqués :

- le premier sans PEIE ni EIL.
- le deuxième où le PEIE est déposé directement sur l’ITO.
- le troisième où le PEIE est préalablement mélangé à de l’8-hydroxyquinoline (Hq) puis déposé sur l’ITO.

Il a été montré une forte augmentation des performances d’iOLEDs par l’ajout de PEIE et PEIE:Hq. Afin d’expliquer cette augmentation, des mesures photovoltaïques ont été réalisées, montrant que la tension en circuit ouvert (V_{oc}) passe de 0,16 V (sans EIL) à 1,28 V (PEIE) et 1,30 V (Hq:PEIE). Xiang *et al.* montrent donc que le potentiel de construction V_{bi} augmente, dû à l’abaissement de la barrière énergétique. Ils expliquent ces observations par la création de liaisons entre les anions hydroxyles (ITO) et les cations de la base conjuguée (amines contenues dans le PEIE). Ils concluent sur la formation d’un dipôle se formant à l’interface. L’ajout de Hq permet non seulement d’améliorer le transport des électrons dans la couche mais aussi de renforcer le dipôle : en effet, des liaisons hydrogène se forment entre le PEIE et le Hq, augmentant la taille du polymère PEIE. L’article de Xiang *et al.* ne présente donc pas des mesures directes du travail de sortie de l’électrode avec le PEIE, mais grâce aux mesures réalisées, il permet déjà d’établir une hypothèse sur l’amélioration de l’injection des électrons.

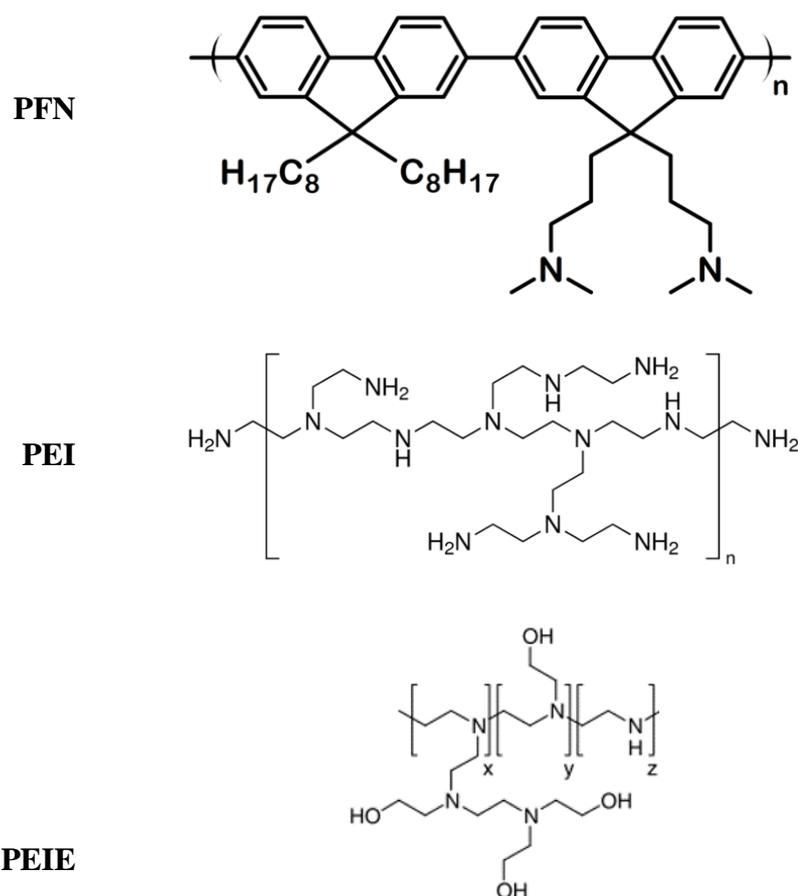


Fig. I- 9. Structures chimiques du PFN, PEI et PEIE.

Electrodes	Work function (eV)					
	Kelvin probe in air			UPS		
	Pristine	With PEIE	With PEI	Pristine	With PEIE	With PEI
Metal oxides						
ITO	4.62 ± 0.06	3.60 ± 0.06	3.50 ± 0.06	4.40	3.30	3.27
	5.16 ± 0.06*	3.60 ± 0.06*	—	5.00*	3.30*	—
ZnO	4.26 ± 0.06	3.28 ± 0.06	3.10 ± 0.06	3.96	3.55	3.17
FTO	4.68 ± 0.06	3.80 ± 0.06	3.60 ± 0.06	—	—	—
Metals						
Au	5.10 ± 0.10	3.90 ± 0.06	3.94 ± 0.06	4.70	3.40	—
Ag	4.60 ± 0.06	3.70 ± 0.06	3.60 ± 0.06	—	—	—
Al	3.40 ± 0.06	2.75 ± 0.06	—	—	—	—
PEDOT:PSS	4.90 ± 0.06	3.58 ± 0.06	3.88 ± 0.06	4.95	3.32	3.16
Graphene	4.60 ± 0.06	3.80 ± 0.10	—	—	—	—

*Substrate was treated with an O₂ plasma for 2 min prior to measurements or polymer modifier deposition.

Fig. I- 10. Diminution du travail de sortie après dépôt de 10 nm de PEIE et PEI sur plusieurs électrodes. Reproduit de [58].

Pour expliquer la réduction du travail de sortie des électrodes, il est nécessaire d'observer la structure de ces deux polymères (Fig. I- 9). Ils contiennent des groupes amines primaires,

secondaires et tertiaires qui sont physiquement adsorbés par les groupements hydroxyles de l'électrode, tels l'ITO. La diminution du travail de sortie est attribuée :

- au dipôle moléculaire et intrinsèque associés aux groupes amines neutres (doublet non-liant) du PEIE et PEI
- et au dipôle interfacial dû à un transfert de charge des groupes amines lorsqu'ils sont adsorbés à la surface de l'électrode via les groupes hydroxyles de cette dernière.

Influence de l'épaisseur de la couche de PEIE ou PEI :

Différentes études ont été menées afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de la couche de PEIE sur le travail de sortie et sur les performances des dispositifs. Zhou *et al.* [58] ont démontré que l'épaisseur n'avait pas d'incidence sur le travail de sortie. En revanche, Kielar *et al.* [73] ont montré qu'à partir d'une certaine épaisseur, la réduction du travail de sortie de l'électrode recouverte de PEIE était optimale. Dans cette étude, ils ont aussi mesuré la rugosité de la couche de PEIE selon son épaisseur. Si la solution utilisée est trop diluée, l'ITO n'est pas complètement recouvert par la couche de PEIE. En augmentant la concentration de la solution de PEIE, le travail de sortie diminue de plus en plus jusqu'à se stabiliser et la rugosité de la couche diminue. Il en est de même sur ITO/ZnO : plus la couche de PEI ou PEIE est épaisse, plus la rugosité diminue [74]. Les pics de ZnO sont réduits, diminuant les courants de fuite dans les dispositifs.

Toutes les études rapportent cependant qu'une couche trop épaisse de PEIE conduit à former une couche isolante qui n'injecte plus les électrons [58], [73]. En 2014, Li *et al.* ont étudié l'influence de l'épaisseur de la couche de PEIE de 0 à 30 nm et ont montré que les meilleures performances étaient obtenues pour 5 nm : le PCE atteint 3,79% avec P3HT:PCBM et 6,85% PTB7:PC₇₁BM[75]. **Nous pouvons en conclure que la couche de PEIE ou PEI doit être assez épaisse afin d'assurer une diminution optimale du travail de sortie. Mais elle ne doit pas dépasser 10 nm afin d'éviter d'avoir une couche isolante n'assurant plus l'injection et le transport des électrons.**

Afin d'améliorer le transport des électrons, il est possible d'ajouter des matériaux conducteurs dans le PEI ou le PEIE [76], [77], tels que des nanoparticules d'argent[78] ou la molécule de Hq [72].

1.3.4. Utilisation du PEIE et du PEI dans des dispositifs organiques

Dans cette section, nous allons étudier l'intégration du PEIE et du PEI dans différents dispositifs, les cellules solaires, les photodétecteurs et les OLEDs.

Cellules solaires organiques :

Le PEIE et le PEI ont été très utilisés depuis 2012. Pour les cellules solaires, les couches EIL utilisées traditionnellement telles que le ZnO ou le TiO_x dans les **cellules inverses** peuvent être remplacées par le PEIE ou le PEI en conservant voire augmentant les performances[79]. Lee *et al.* ont ainsi montré avec une couche active PTB7:PC₇₁BM un PCE

de 5,9 % pour la bicouche ZnO/PEIE alors qu'il augmente lorsque seul le PEIE est déposé en tant qu'EIL (7 % contre 6,3 % avec le ZnO)[79]. D'autres études montrent cependant l'inverse : les performances sont plus élevées si une couche de ZnO ou TiO_x est combinée avec le PEIE ou PEI[80]–[83]. Avec la même couche active que précédemment, Yang *et al.* ont rapporté un PCE de 7,0 % avec le PEI seul contre 7,38% avec le TiO_x seul[80]. Mais avec une couche TiO_x/PEI, le PCE atteint 8,7%.

Par ailleurs, Chen *et al.* ont montré qu'il était possible d'adapter le travail de sortie de l'électrode en définissant un certain ratio de PEI mélangé au ZnO[84]. Ainsi, ils arrivent à faire varier W_F de 4,32 eV (3% de PEI) à 4,0 eV (9% de PEI), permettant ainsi de s'adapter au niveau LUMO du matériau accepteur d'électrons utilisé. Il est aussi possible de mélanger le PEIE au ZnO ou AZO (ZnO:Al) et obtenir des performances légèrement supérieures que la bicouche oxyde métallique/PEIE[85].

Plus récemment, le PEIE et le PEI ont aussi été utilisés en **structure directe**, déposés directement sur la couche active [86], [87]. Khan *et al.* ont montré que des cellules solaires dont la cathode supérieure est PEIE/Al (4,6 %) ou PEIE/Ag (4,5 %) atteignaient le même PCE que celles avec Ca/Al (4,6 %) [87]. En revanche, ce n'est pas le cas pour PEIE/Au (3,5 %).

Cellules solaires à pérovskites :

Plus récemment, le PEIE et le PEI ont notamment été inclus dans des cellules solaires à base de pérovskites hybrides en étant utilisés comme additifs, dans la couche active[88], [89] ou les couches EILs [90], [91]. Dong *et al.* ont montré en 2016 une augmentation de 26% du PCE en incluant le PEI dans la couche active[88] : cela a permis de modifier la morphologie de la couche active, notamment en réduisant la rugosité et en augmentant sa cristallinité. Concernant les EILs, le PEI a été ajouté dans le PCBM[90] ou dans le ZnO[91]. Dans ces cas-là aussi, la rugosité de la couche formée a été diminuée permettant une amélioration des performances des dispositifs. Ces matériaux ont aussi été utilisés seuls en tant qu'EILs[92], [93]. Song *et al.* ont ainsi remplacé la couche de TiO_x par une couche de PEIE directement déposée sur l'électrode de FTO [94].

Photodétecteurs organiques :

Il en est de même pour les photodétecteurs organiques, le PEIE ou le PEI sont généralement déposés directement sur ITO[73], [95]. Il a aussi été montré que l'ITO pouvait être remplacé par une couche de PEDOT :PSS recouverte de PEIE ou PEI afin d'injecter les électrons dans la couche active[96], [97]. Pierre *et al.* ont mesuré que le travail de sortie passait de 5,15 eV (PEDOT:PSS) à 4,3 eV (PEDOT:PSS/PEIE) permettant alors une extraction efficace des électrons depuis la LUMO du PC₇₁BM, située à 4,3 eV[97]. Pour les photodétecteurs et les cellules solaires, il est donc possible de déposer facilement une électrode par voie humide dont le travail de sortie est adapté au matériau accepteur d'électrons.

OLEDs :

Concernant les **iOLEDs**, il est nécessaire de conserver une couche entre l'électrode et le PEIE ou le PEI. En effet, la majorité des polymères émissifs ont une mobilité de trous supérieures à celle des électrons[98] et généralement, un contact ohmique est créé entre l'EML et l'anode métallique supérieure. Pour ces deux raisons, la zone de recombinaison a lieu à l'interface EIL/EML. Si le PEIE (ou le PEI) est directement déposé sur l'ITO en couche fine (< 10 nm), les excitons seront désexcités à l'approche de l'ITO sans émettre de lumière (désexcitation non radiative ou *quenching*). Malgré un travail de sortie adapté, la cathode ITO/PEIE ne permet donc pas d'obtenir de bonnes performances. Höfle *et al.* ont montré ce phénomène en fabricant une OLED directe et trois inverses à base de Super Yellow (SY): ITO/PEI ; ITO/ZnO et ITO/ZnO/PEI [99]. Seule cette dernière cathode permet d'atteindre les mêmes performances que l'OLED directe, quasiment 22 cd.A^{-1} . L'efficacité de l'iOLED ITO/ZnO ne dépasse pas 2 cd.A^{-1} , montrant l'importance du PEI pour injecter les électrons dans la structure et les iOLEDs ITO/PEI ne fonctionnent que très peu et leurs performances ne sont pas reproductibles.

Malgré tout, le ZnO serait aussi susceptible d'engendrer la désexcitation non-radiative des excitons[100]–[103]. Kim *et al.* ont étudié le quenching des excitons par le ZnO sur des OLEDs en effectuant des mesures TCSPC (*Time-Correlated Single-Photon Counting*). Ils ont ainsi déterminé la durée de vie de fluorescence des trois structures ZnO/SY, ZnO/PEIE (8 nm)/SY et ZnO/PEI (8 nm)/SY (10 nm) comme étant respectivement 0,34 ; 0,42 ; et 0,45 ns. Kim *et al.* en déduisent que l'ajout de PEIE ou PEI permet de réduire la désexcitation des excitons à l'interface EIL/SY et d'augmenter la désexcitation radiative des excitons. Ils notent aussi que la durée de vie de fluorescence est légèrement plus élevée pour le PEI par rapport au PEIE, et en concluent que le PEI peut bloquer les trous et le quenching des excitons plus efficacement que le PEIE. Par ailleurs, ils ont montré que plus la couche de PEI était épaisse, et plus l'intensité du pic de photoluminescence était élevée jusqu'à saturation au-delà de 10 nm de PEI. Cela montre la diminution du quenching avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de PEI, qui permet d'éloigner la zone de recombinaison de la surface du ZnO. 10 nm de PEI suffisent à éliminer le quenching en amortissant l'onde évanescente de la fonction d'onde de l'exciton [104]–[106]. Au cours de la même étude, Kim *et al.* ont comparé des iOLEDs avec comme EIL le PEI, le PEIE et le Cs_2CO_3 déposés sur ITO/ZnO[74]. Ils ont tout d'abord mesuré les travaux de sortie de ITO/ZnO (4,4 eV), de ITO/ZnO/ Cs_2CO_3 (3,56 eV), de ITO/ZnO/PEIE (4 nm : 3,29 eV) et de ITO/ZnO/PEI (8 nm : 2,44 eV). Les iOLEDs ITO/ZnO et ITO/ZnO/ Cs_2CO_3 atteignent de faibles performances, respectivement 0,08 et 8 cd.A^{-1} (à 15 V). L'ajout de PEI et le PEIE a permis aux iOLEDs d'atteindre de meilleures performances, respectivement $13,5 \text{ cd.A}^{-1}$ et 12 cd.A^{-1} . Fukagawa *et al.* montrent aussi la possibilité d'atteindre les mêmes performances (EQE~15%) pour des pOLEDs directes et inverses en utilisant pour ces dernières la structure ITO/ZnO/PEI[107]. Il faut donc retenir qu'il est primordial de conserver une couche de ZnO sur l'ITO. Le PEI semble être plus approprié afin d'être utilisé en tant qu'EIL dans les OLEDs car il réduit plus efficacement le quenching des excitons que le PEIE. Il permet aussi de mieux bloquer les trous et la diminution du travail de

sortie de l'électrode est plus prononcée avec le PEI que le PEIE. De meilleures performances sont généralement obtenues.

Des **OLEDs directes** ont aussi été réalisées à partir de PEIE et PEI[108]–[112]. Stolz *et al.* ont notamment comparé le PEIE, le PEI et le Ca, recouverts par une électrode d'Ag en utilisant un polymère émetteur bleu de Merck (SPB-02T) [108]. La meilleure efficacité obtenue est pour une couche de 2,7 nm de PEI (3 cd.A^{-1}). Cependant, en-dessous de 2,7 nm, les performances sont peu reproductibles et au-dessus de 2,7 nm, l'efficacité diminue rapidement. Une couche de PEIE dont l'épaisseur est comprise entre 4 et 11 nm permet d'obtenir une efficacité de $2,2 \text{ cd.A}^{-1}$, ce qui correspond aussi aux performances des OLEDs avec Ca. Le PEIE semble donc intéressant car malgré de plus faibles performances, il autorise un plus grand écart au niveau des épaisseurs et donc à une meilleure reproductibilité des résultats. Des **LEDs à base de pérovskites hybrides** ont aussi été réalisées à partir de PEIE ou PEI, notamment pour diminuer les défauts de surface de la couche active[113]. Des études sur les LEDs à boîtes quantiques (quantum dots) utilisent aussi les couches de PEIE ou PEI comme EIL[114]–[116].

Stabilité du PEIE et PEI :

Le PEIE et le PEI sont des matériaux stables thermiquement. Zhou *et al.* ont montré que le travail de sortie d'ITO couvert par un de ces deux matériaux n'était pas modifié jusqu'à 190°C pour le PEIE et 150°C pour le PEI[58]. Par ailleurs, ils ont mené une étude de vieillissement sur PEIE, montrant qu'au bout de quatre semaines exposée à l'air, le travail de sortie de la bicouche ITO/PEIE avait augmenté de moins de 0,2 eV. Kim *et al.* ont fabriqué une OLED inverse à partir de Cs_2CO_3 et de PEI et ils ont mesuré leur dégradation en fonctionnement[117]. La Fig. I- 11 montre que la luminance initiale chute de 50% au bout d'une heure pour l'iOLED avec Cs_2CO_3 et 20h pour l'iOLED avec PEI.

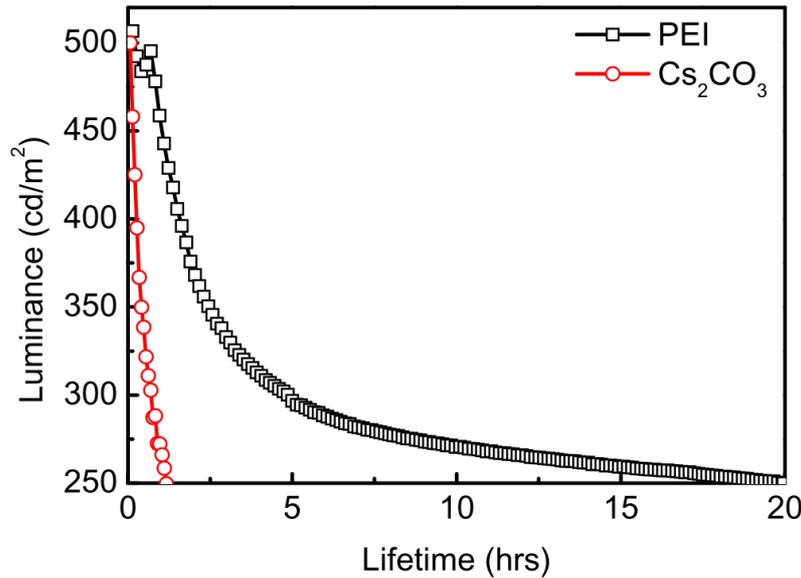


Fig. I- 11. Stabilité d'iOLEDs en fonctionnement avec différents EILs. Reproduit de [117].

Du fait de la plus forte diminution du travail de sortie avec le PEIE par rapport au PFN et de sa stabilité thermique et à l'air démontrée, nous avons décidé d'utiliser ce polymère dans les OLEDs inverses étudiées dans ce travail de thèse. Nous allons donc à présent étudier plus en détails l'utilisation du PEIE dans l'état de l'art mais aussi celle du PEI, car ces matériaux sont proches.

1.3.5. Mise en œuvre du PEIE et PEI

Nous allons à présent nous intéresser plus particulièrement au PEIE et à sa mise en œuvre. Zhou *et al.* ont utilisé le 2-méthoxyéthanol (ou EGME) pour diluer la solution commerciale PEIE + H₂O (Sigma-Aldrich, 35-40 wt %). Les études qui ont suivi ont majoritairement repris ce solvant[118]–[121]. Cependant, ce n'est pas un solvant utilisable en industrie car il est classé CMR (Cancérogène-Mutagène-Reprotoxique) R1B. Cela signifie qu'il existe une forte présomption qu'il soit reprotoxique. Plusieurs études ont montré qu'il était possible d'utiliser de l'eau distillée afin de diluer la solution commerciale de PEIE ou PEI[73], [77], [83], [122]. Parmi ces études, Min *et al.* ont montré que l'on pouvait déposer une fine couche de PEI par dip-coating, en plongeant le substrat dans une solution aqueuse de PEI[122]. Le méthanol [95], [123] et l'éthanol [107] sont aussi des solvants utilisés dans la littérature.

La couche de PEIE ou PEI devant être fine (entre 5 et 10 nm), il est légitime de se demander si le dépôt par voie humide via des procédés industriels est possible et reproductible. Quelques études ont montré qu'il était possible de former une couche de PEIE ou PEI via des procédés de dépôt industriels. Il a été montré par Weerasinghe *et al.* qu'une couche de 10 nm de PEIE pouvait être déposée par procédé rouleau à rouleau[118]. Ils ont utilisé pour cela le dépôt de **gravure inversée**, formant des motifs de 5 × 13 mm² sur un substrat PET/ITO. Les modules obtenus atteignent des PCE 20% supérieurs à ceux fabriqués

à partir de ZnO. Le PEIE est donc un matériau adapté être déposé par voie humide via des procédés industriels. Pierre *et al.* ont utilisé la technique de **doctor-blading** pour fabriquer des OPDs inverses PEN/PEDOT:PSS/PEIE[97]. Le PEIE et le PEI ont aussi pu être déposés par **spray** [96] ou par **slot-die** [85]. Ces études montrent bien que ces matériaux sont adaptés à des procédés de dépôt industriels. Un recuit est généralement réalisé après le dépôt de la couche mais ne dépasse pas 120°C, ce qui est compatible avec les substrats souples. Le PEIE et le PEI sont donc intéressants dans le cadre de ces travaux de thèse.

1.3.6. Utilisation du MoO_x comme EIL

L'oxyde de molybdène (MoO_x) est un oxyde métallique et un semi-conducteur. Il est très utilisé depuis de nombreuses années comme couche d'interface injectrice de trous dans les cellules solaires [124]–[126] et les OLEDs [127], [128]. Il a été montré que l'épaisseur optimale dépendait de l'électrode métallique choisie. Par exemple, avec une électrode d'aluminium, la couche de MoO_x doit être plus épaisse afin d'obtenir les mêmes performances qu'avec des électrodes en argent ou en or [124]. Mais généralement, les performances des dispositifs ne sont que légèrement affectées lorsque l'épaisseur de la couche varie entre 5 et 20 nm [125]. Le MoO_x a été longtemps considéré comme un semi-conducteur de type p avec un niveau HOMO situé à 5,3 eV [129], permettant d'injecter facilement des trous. Mais récemment, des études ont montré que le niveau HOMO était plus bas et ont mis en évidence que le MoO_x était un semi-conducteur de type n. Des mesures UPS et IPES ont été réalisées afin de déterminer respectivement l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation[130]–[132]. Il a été trouvé : AE = 6,7 eV et IE = 9,7 eV. De plus, le niveau de Fermi a été mesuré comme étant inférieur de moins de 0,2 eV à la bande de conduction du MoO_x, montrant ainsi les propriétés semi-conductrices de type n. L'affinité électronique du MoO_x est plus élevée que l'énergie d'ionisation de la majeure partie des matériaux transporteurs de trous (HTM). Il se crée alors un transfert d'électrons de la HOMO de l'HTM au MoO_x, conduisant à un dopage de type p à l'interface de l'HTM, et à la création d'un contact ohmique[133]. C'est ainsi que des trous sont créés dans l'HTM ou directement dans le niveau HOMO du matériau émissif en cas d'absence d'HTM. Ainsi le MoO_x peut être utilisé en tant qu'injecteur de trous. Nous l'utiliserons dans ce travail de thèse comme HIL dans les OLEDs inverses fabriquées par voie liquide à l'IMS.

Cependant, quelques études ont montré que ce matériau pouvait être déposé du côté de la cathode afin d'accroître les performances des OLEDs. Ainsi, Tian *et al.* ont utilisé une couche de MoO_x sur une couche dopée n de Bphen:Cs₂CO₃ en variant l'épaisseur de MoO_x de 0 à 40 nm[134]. Ils ont montré dans un premier temps que la tension de seuil diminuait avec l'épaisseur de MoO_x car des pertes résistives ont lieu dans les couches épaisses de MoO_x et plus la couche de MoO_x est faible, plus l'EIL peut être directement en contact avec la cathode d'Ag, créant ainsi un contact ohmique. En revanche, une couche de 5 nm de MoO_x a donné lieu à des OLEDs ayant une tension de seuil plus faible que les OLEDs sans couche MoO_x. Une augmentation des performances a aussi été notée.

Tong *et al.* ont montré en 2009 que l'adhérence entre couches inorganiques et organiques étaient beaucoup plus faibles qu'entre couches organiques, que ce soient dans des dispositifs OLEDs ou cellules solaires[135]. En 2012, le groupe de Hani Aziz à Waterloo a établi un lien entre la stabilité des OLEDs et l'adhérence entre l'électrode métallique inorganique et les couches organiques en contact[136], [137]. La Fig. I- 12 montre l'évolution des points noirs des OLEDs non encapsulées en fonctionnement suivant l'énergie de fracture (G_c) mesuré entre couches organiques et la cathode[136]. Lorsque G_c est élevé, il traduit une meilleure adhérence entre les couches organiques et métalliques, et moins de points apparaissent. Wang *et al.* ont par la suite démontré qu'une OLED exposée à une irradiation lumineuse se dégradait car l'adhérence entre les couches organique et métallique diminuait, dû à une plus faible densité de liaison entre les deux types de couches[137]. Il est donc important d'augmenter l'adhérence entre couches organiques et les électrodes métalliques afin d'améliorer les durées de vie des dispositifs.

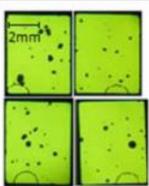
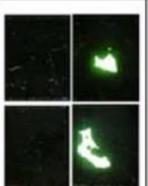
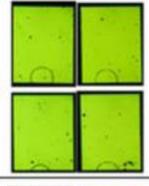
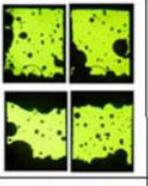
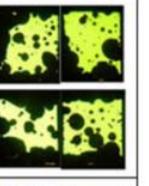
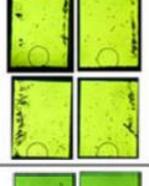
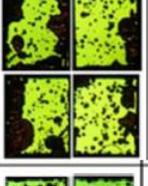
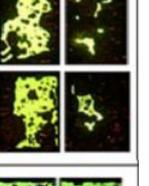
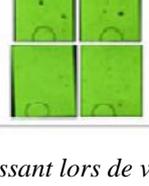
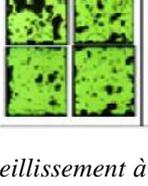
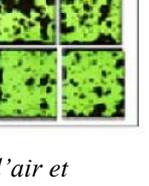
ITO/NPD/AlQ3/Mg:Ag/Ag				
Pas d'encapsulation				
		2 hours	17 hours	27 hours
GRP_1	Référence (pas de chauffage) $G_c : 0,39 \text{ J/m}^2$			
GRP_2	Chauffage du substrat pendant le dépôt de la cathode à 65°C sous vide secondaire. $G_c : 0,83 \text{ J/m}^2$			
GRP_3	Chauffage de l'OLED après le dépôt de la cathode à 65°C pendant 40 min sous vide secondaire. $G_c : 0,74 \text{ J/m}^2$			
GRP_4	Pas de chauffage mais ajout entre AlQ3 et la cathode d'une couche AlQ3:Mg:Ag (47,5:47,5:5%). $G_c : 0,97 \text{ J/m}^2$			

Fig. I- 12. Relation entre le nombre de points noirs apparaissant lors de vieillissement à l'air et l'adhérence entre les couches organiques et la cathode. Adapté de Phatak *et al.*[136].

En 2017, Greenbank *et al.* ont mesuré un G_c relativement élevé en présence de MoO_x [138]. Lorsque l'électrode utilisée est de l'argent ou de l'aluminium, G_c est respectivement égal à 2,0 J/m^2 et 2,1 J/m^2 . En synthétisant toutes ces informations, nous pouvons penser que déposer une fine couche de MoO_x sur la cathode d'une OLED inverse pourrait améliorer l'adhérence et donc la durée de vie sans perturber l'injection d'électrons dans la structure, voire l'améliorer. Cette question sera étudiée dans le chapitre 5, concernant des iOLEDs évaporées fabriquées au CEA-LETI.

1.4. Stabilité des OLEDs

La stabilité des OLEDs concerne non seulement l'évolution de la luminance, du courant et de la tension au cours du temps mais aussi le changement de couleur et l'apparition des points noirs. Deux types de vieillissements sont à distinguer :

- le vieillissement en stockage : les performances de l'OLED sont mesurées régulièrement, et seule l'encapsulation est testée (stabilité extrinsèque).

- la stabilité en fonctionnement : l'OLED est soumise à une tension ou courant continu dans ce cas et la dégradation est beaucoup plus rapide. L'encapsulation et la stabilité intrinsèque sont alors testées.

Généralement, le déclin de la luminance est observé à une tension ou un courant fixé selon différents paramètres extérieurs, tels que la température ou l'humidité. Selon les publications, T_{50} (ou $T_{1/2}$) ou T_{80} sont rapportés. Ils correspondent au temps nécessaire pour que la luminance diminue de 50% ou 80% de la luminance initiale à courant constant. Dans ce cas-là, la dérive en tension est aussi mesurée. Plusieurs phénomènes intrinsèques peuvent avoir lieu, menant à la dégradation des OLEDs : des réactions chimiques, des changements de morphologie (phases, cristallisation, perte d'adhérence entre les couches) ou des évolutions physiques (accumulation de charges).

1.4.1. Revue de la stabilité des OLEDs

La dégradation des OLEDs dépend en premier lieu de la luminance à laquelle elles doivent fonctionner selon le type d'applications dans lesquelles les OLEDs sont intégrées. La Fig. I- 13 montre que les écrans par exemple fonctionnent à des luminances inférieures à 500 cd.m^{-2} [139]. Les OLEDs se dégradent donc moins vite et sont assez stables pour être utilisées commercialement depuis quelques années. En revanche, l'éclairage extérieur ou l'intégration à des supports transparents, tels des fenêtres ou vitrines, requièrent une utilisation en haute luminance (plus de $10\,000 \text{ cd.m}^{-2}$) et le temps de vie des OLEDs n'est pas encore adapté à de telles applications.

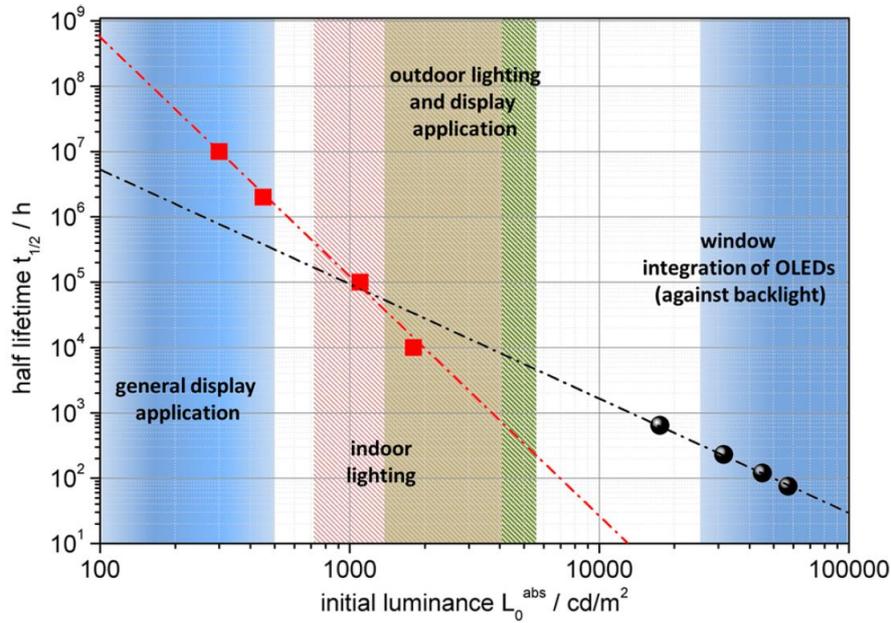


Fig. I- 13. Luminance et stabilité requises selon le type d'applications. Etat de l'art des OLEDs rouges (carrés rouges) de Meerhein et al. en 2006 [140] et des OLEDs blanches (ronds noirs) de Löser et al. en 2012[141]. Reproduit de [139].

Dans cette même étude, Scholz *et al.* ont réalisé un état de l'art en 2014 comparant la stabilité des OLEDs réalisées à partir d'émetteurs fluorescents et phosphorescents pour les trois couleurs rouge, bleu, vert et pour les OLEDs blanches également[139]. La Fig. I- 14 montre l'évolution de la stabilité depuis les années 1980 jusqu'en 2014. La luminance initiale a été paramétrée à 1000 cd.m^{-2} , excepté pour les points indiqués où la luminance initiale n'était pas décrite dans l'étude. Le dopage des couches émissives à partir de 1995 et des couches de transport des charges en 2005 ont permis l'amélioration nette de la stabilité des OLEDs. Aujourd'hui, les émetteurs verts et rouges fluorescents permettent des durées de vie T_{50} de 10^6 h. Quant aux émetteurs phosphorescents, les verts ont un T_{50} maximal de 5×10^5 h et les rouges 5×10^6 h. Les émetteurs bleus donnent lieu à des OLEDs qui se dégradent plus rapidement, $T_{50}=10^4$ h (PhOLEDs) et $T_{50}=3 \times 10^4$ h (OLEDs fluorescents)[139].

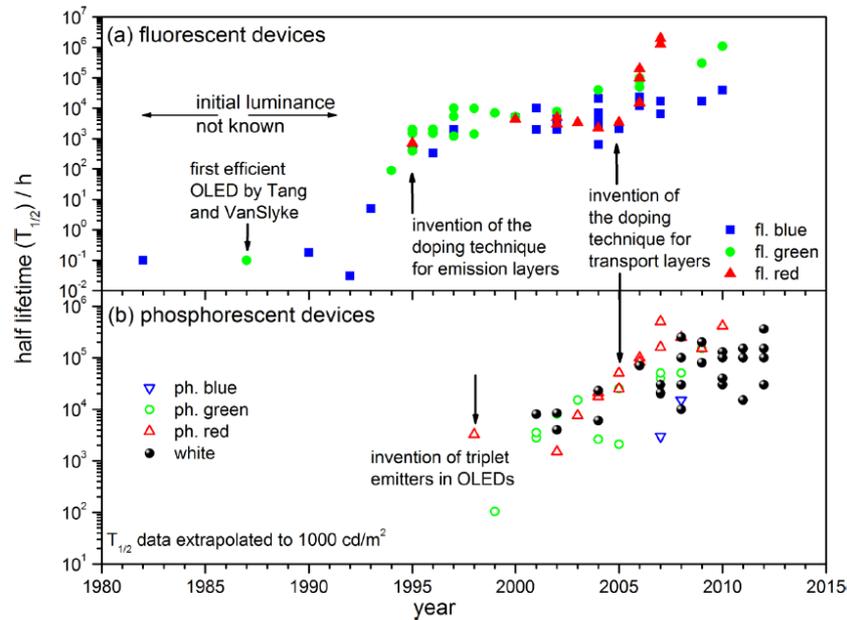


Fig. I- 14. Durée de vie T_{50} pour une luminance initiale de 1000 cd.m^{-2} comparant les OLEDs fluorescentes et phosphorescentes selon la couleur d'émission. (Les OLEDs blanches comprennent à la fois les OLEDs fluorescentes, PhOLEDs, et hybrides). Reproduit de [139].

Seulement, peu d'études comparent directement les OLEDs inverses aux directes alors que la meilleure stabilité des cellules solaires inverses par rapport aux directes a largement été rapportée dans la littérature[19]–[23]. Dans la revue de Scholz *et al.*, il est bien précisé que cela concerne principalement la dégradation d'OLEDs directes à émission par le bas et réalisées à partir de petites molécules.

1.4.2. Importance du choix de l'EIL dans les OLEDs

Importance du choix de l'EIL :

L'importance du choix de l'EIL a été montrée pour les deux types d'architecture[142], [143]. Dans le cas d'OLEDs inverses, la Fig. I- 15 montre des durées de vie très différentes selon la présence ou non d'un métal associé avec l'EIL, qui influe sur l'oxydation de Cs_2CO_3 à l'air[142]. Dans une structure directe ITO/PEDOT:PSS/SY/PEI/cathode, Stolz *et al.* ont montré une plus importante dégradation avec une cathode en Ag ($T_{50} < 10\text{h}$) qu'en Al ($T_{50} = 200\text{h}$) lorsque l'OLED directe est soumise à une densité de courant de 20 mA.cm^{-2} en boîte à gants[143]. Dans le cas de l'Ag, ils ont démontré que des trous s'accumulent à l'interface SY/PEI alors que dans le cas de l'Al, ce sont des excitons qui s'accumulent à cette interface, diminuant l'injection d'électrons dans l'EML[144]. La stabilité de l'OLED PEI/Al a été nettement améliorée en introduisant des nanoparticules de ZnO dans le PEI ($T_{50} = 1000\text{h}$).

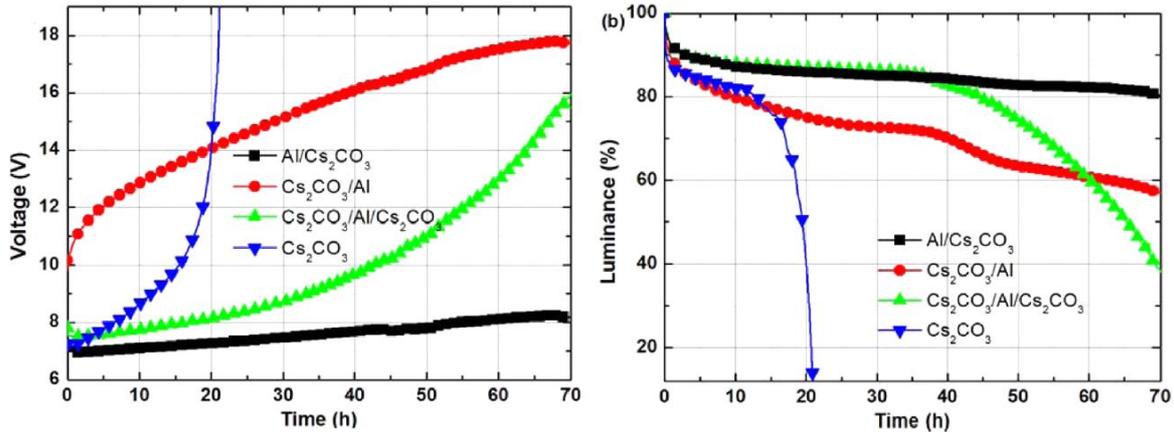


Fig. I- 15. Dépendance de la stabilité en fonctionnement à l'air avec l'EIL choisi dans une structure inverse. Reproduit de [142].

1.4.3. Etude comparative de la stabilité des OLEDs directes vs inverses

Peu d'études comparatives directes/inverses ont été réalisées. Néanmoins, nous allons détailler quelques travaux de l'état de l'art démontrant que les iOLEDs inverses peuvent avoir des durées de vie plus élevées que les OLEDs directes, en choisissant l'EIL précautionneusement.

Etudes en stockage à l'air inverse vs directe:

Il a été montré dans des travaux comparant OLEDs directes et inverses fabriquées partiellement par voie liquide que les iOLEDs en stockage à l'air, encapsulées ou non, étaient plus stables que les directes, en terme d'apparition de points noirs ou de performances[99], [107]. En 2014, Höfle *et al.* ont fabriqué une OLED directe et une OLED inverse réalisées à partir du polymère Super Yellow et **non encapsulées**[99]. Ils ont ensuite étudié leur dégradation en les stockant à l'air. Les mesures de luminance et tension ont été réalisées en injectant une densité de courant de 40 mA.cm^{-2} . Aucun courant n'a été injecté entre les mesures. L'OLED directe a pour luminance initiale 8600 cd.m^{-2} et l'iOLED 5900 cd.m^{-2} . Les structures et résultats sont :

- La structure directe ITO/PEDOT:PSS/SY/LiF/Al se dégrade après quelques heures, et de nombreux points noirs apparaissent. Après 24h, l'OLED ne fonctionne plus.

- Pour la structure inverse ITO/ZnO/PEI/SY/MoOx/Al, aucun point noir n'est apparu après 7 jours et la luminance a diminué de 350 cd.m^{-2} , comme montré Fig. I- 16.

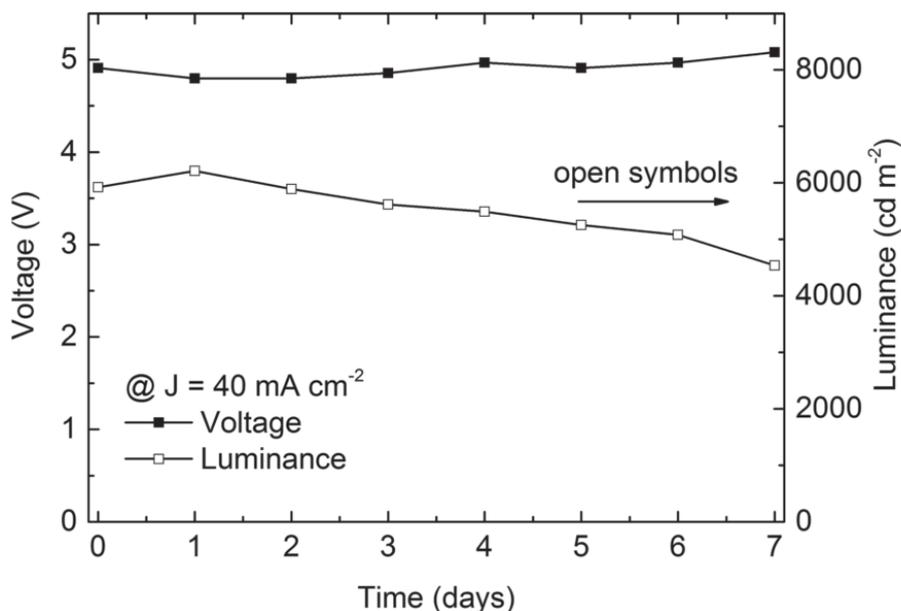


Fig. I- 16. Stabilité en stockage à l'air d'une OLED inverse ITO/ZnO/PEI/SY/MoOx/Al fabriquée par voie liquide. Reproduit de [99].

En 2014 également, Fukagawa *et al.* ont mené une étude comparative entre OLEDs rouges directes et inverses en stockage à l'air[107]. Les OLEDs ont été **encapsulées** par un film barrière de taux de transmission de vapeur d'eau (WVTR - *Water Vapor Transmission Rate*) de 3×10^{-4} g.m⁻².jour⁻¹. Malgré tout, pour les OLEDs directes, des points noirs sont déjà apparus au bout de 15 jours et la surface active de l'OLED a diminué par les bords. Au bout de 103 jours, la surface active de l'OLED a été divisée par deux alors que pour les iOLEDs, aucun point noir n'est apparu au bout de 250 jours.

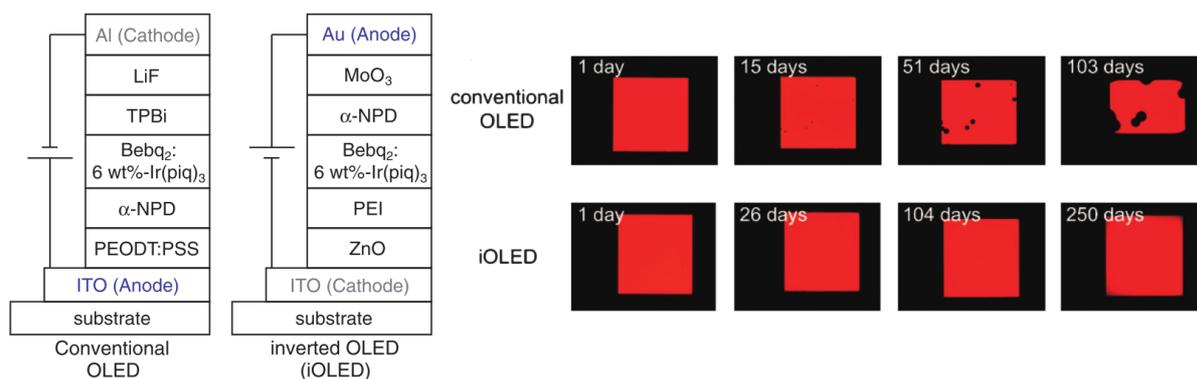


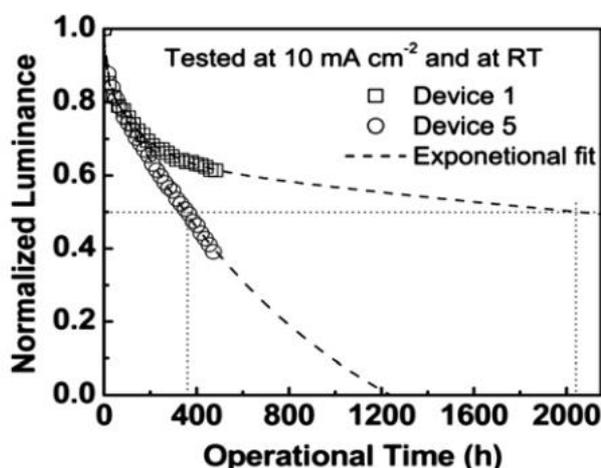
Fig. I- 17. Stabilité en stockage à l'air ambiant d'OLEDs directes et inverses encapsulées. Adapté de [107].

Etude en fonctionnement :

Dans l'étude précédente, Fukagawa *et al.* ont montré qu'en fonctionnement, l'iOLED encapsulée avait une durée de vie bien inférieure à celle de l'OLED directe encapsulée puisque T₈₀ avait respectivement comme valeurs **165h et 482h** avec une luminance initiale de 1000 cd.m⁻² [107], [145]. Ils ont alors développé un matériau EIL, appelé « composé B »,

dont seul le niveau LUMO est renseigné (3,3 eV) [146]. L'injection des électrons est moins efficace qu'avec le PEI, d'où de plus faibles performances : l'EQE est seulement à 11% contre 15% avec PEI. En revanche, le dispositif a une durée de vie nettement améliorée, où T_{50} extrapolé correspond à plus de **10000 h**, avec une luminance initiale de 1000 cd.m^{-2} . Dans une autre étude, en ajoutant un dopant dans le composé B, ils réussissent à obtenir les mêmes performances qu'avec le PEI et d'aussi bonnes durées de vie que sans le dopant[147]. L'extrapolation est par ailleurs plus précise dans la seconde étude, l'étude de vieillissement étant plus longue.

Peng *et al.* ont réalisé une étude comparative en utilisant les mêmes matériaux en structure directe et en structure inverse, déposés par évaporation[148]. Seule une couche d'alumine a été déposée par voie liquide sur l'ITO dans la structure inverse. Cette couche permet de diminuer la rugosité de l'ITO, passant de 5,3 nm à 3,2 nm et surtout de réduire le travail de sortie de l'ITO de 1 eV (mesuré par UPS). Ils ont rapporté de meilleures durées de vie sur l'iOLED **encapsulée** avec un T_{50} extrapolé de plus de **2000h contre 360 h** pour l'OLED directe encapsulée.



- 1 ITO/Alumina/BPhen:LiF (5 nm)/Alq₃ (30 nm)/NPB (30 nm)/MoO₃ (10 nm)/Al
- 5 ITO/NPB (30 nm)/Alq₃ (30 nm)/BPhen (5 nm)/BPhen:LiF (5 nm)/Al

Fig. I- 18. Déclin de la luminance pour une structure inverse (1) et une structure directe (5) encapsulées. Adapté de [148].

Ces différents travaux montrent que selon l'EIL choisie, les iOLEDs sont plus stables en stockage à l'air ou en fonctionnement que les OLEDs directes. Mais une encapsulation des dispositifs reste nécessaire.

1.5. Conclusion

Ce chapitre a permis de faire l'état de l'art des électrodes et matériaux injecteurs d'électrons. La fabrication d'électrodes transparentes est un axe de recherche très développé

aujourd'hui et pas seulement pour l'électronique organique. Les électrodes réalisées par voie liquide ne concurrencent pas encore l'ITO notamment d'un point de vue électrique et développer de telles électrodes au sein d'un laboratoire requiert du temps. Pour la suite, nous avons fait le choix d'utiliser des électrodes d'AZO et de SnO₂ déposées par ALD car elles sont déjà étudiées par le CEA et le CINAM depuis quelques années. Nous avons aussi choisi d'utiliser le PEIE en tant que matériau injecteur d'électrons car il est stable thermiquement et à l'air, il permet de diminuer le travail de sortie d'une électrode de 1 eV et il peut être déposé par voie liquide avec des procédés industriels. Nous avons pu noter que la couche de ZnO sera certainement nécessaire sur ITO et probablement sur AZO et SnO₂ mais ce point devra être vérifié chapitre 4.

1.6. Bibliographie

- [1] H. . Bäessler, "Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors," *Phys. Stat. Sol.*, vol. 175, no. 175, pp. 15–56, 1993.
- [2] S. V Novikov, D. H. Dunlap, V. M. Kenkre, P. E. Parris, and a V Vannikov, "Essential role of correlations in governing charge transport in disordered organic materials," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 20, pp. 4472–4475, 1998.
- [3] W. F. Pasveer *et al.*, "Unified description of charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 20, pp. 1–4, 2005.
- [4] M. Bouhassoune, S. L. M. Van Mensfoort, P. a. Bobbert, and R. Coehoorn, "Carrier-density and field-dependent charge-carrier mobility in organic semiconductors with correlated Gaussian disorder," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 10, no. 3, pp. 437–445, 2009.
- [5] G. Wantz *et al.*, "Correlation between the Indium Tin Oxide morphology and the performances of polymer light-emitting diodes," *Thin Solid Films*, vol. 485, no. 1–2, pp. 247–251, 2005.
- [6] M. a Baldo *et al.*, "Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices," *Nature*, vol. 395, no. September, pp. 151–154, 1998.
- [7] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, and C. Adachi, "Thermally Activated Delayed Fluorescence from Sn⁴⁺-Porphyrin Complexes and Their Application to Organic Light Emitting Diodes -A Novel Mechanism for Electroluminescence," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 47, pp. 4802–4806, 2009.
- [8] Q. Zhang *et al.*, "Design of efficient thermally activated delayed fluorescence materials for pure blue organic light emitting diodes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp. 14706–14709, 2012.
- [9] A. Endo *et al.*, "Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 8, pp. 10–13, 2011.
- [10] A. Verma *et al.*, "Efficient, inkjet-printed TADF-OLEDs with an ultra-soluble NHetPHOS complex," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 122, no. 3, pp. 1–5, 2016.
- [11] a Chutinan, K. Ishihara, T. Asano, M. Fujita, and S. Noda, "Theoretical analysis on light-extraction efficiency of organic light-emitting diodes using FDTD and mode-expansion methods," *Org. Electron.*, vol. 6, pp. 3–9, 2005.

- [12] C. F. Madigan and J. C. Sturm, "Improvement of output coupling efficiency of organic light-emitting diodes by backside substrate modification," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 13, pp. 1650–1652, 2000.
- [13] S. Möller and S. R. Forrest, "Improved light out-coupling in organic light emitting diodes employing ordered microlens arrays," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 5, pp. 3324–3327, 2002.
- [14] K. a. Neyts, "Simulation of light emission from thin-film microcavities," *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 15, no. 4, p. 962, 1998.
- [15] S. K. So, W. K. Choi, L. M. Leung, and K. Neyts, "Interference effects in bilayer organic light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 1999, p. 1939, 1999.
- [16] V. Cimrova and D. Neher, "Microcavity effects in single-layer light-emitting devices based on poly(p-phenylene vinylene)," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 6, pp. 3299–3306, 1996.
- [17] K. Neyts, "Microcavity effects and the outcoupling of light in displays and lighting applications based on thin emitting films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 244, no. 1–4, pp. 517–523, 2005.
- [18] a. Dodabalapur, L. J. Rothberg, and T. M. Miller, "Color variation with electroluminescent organic semiconductors in multimode resonant cavities," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 18, pp. 2308–2310, 1994.
- [19] Y. Şahin, S. Alem, R. De Bettignies, and J. M. Nunzi, "Development of air stable polymer solar cells using an inverted gold on top anode structure," *Thin Solid Films*, vol. 476, no. 2, pp. 340–343, 2005.
- [20] S. K. Hau, H. L. Yip, N. S. Baek, J. Zou, K. O'Malley, and A. K. Y. Jen, "Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 25, pp. 2006–2009, 2008.
- [21] M. S. White, D. C. Olson, S. E. Shaheen, N. Kopidakis, and D. S. Ginley, "Inverted bulk-heterojunction organic photovoltaic device using a solution-derived ZnO underlayer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 14, 2006.
- [22] G. Li, C. W. Chu, V. Shrotriya, J. Huang, and Y. Yang, "Efficient inverted polymer solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 25, pp. 1–4, 2006.
- [23] M.-H. Chen, Y.-C. Kuo, H.-H. Lin, Y.-P. Chao, and M.-S. Wong, "Highly stable inverted organic photovoltaics using aluminum-doped zinc oxide as electron transport layers," *J. Power Sources*, vol. 275, pp. 274–278, 2015.
- [24] J. Birnstock *et al.*, "Late-news paper: Novel OLEDs for full color displays with highest power efficiencies and long lifetime," *Dig. Tech. Pap. - SID Int. Symp.*, vol. 36, no. 1, pp. 40–43, 2005.
- [25] M. Pfeiffer *et al.*, "Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 4, no. 2–3, pp. 89–103, 2003.
- [26] Y. U. Shi and S. a Jabarin, "Glass-Transition and Melting Behavior of Poly (ethylene terephthalate)/ Poly (ethylene 2 , 6-naphthalate) Blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, no. June 2000, pp. 11–22, 2001.

- [27] a. Ophir, S. Kenig, a. Shai, Y. Barka'ai, and J. Miltz, "Hot-fillable containers containing PET/PEN copolymers and blends," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 44, no. 9, pp. 1670–1675, 2004.
- [28] J. S. Park *et al.*, "Flexible full color organic light-emitting diode display on polyimide plastic substrate driven by amorphous indium gallium zinc oxide thin-film transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 1, pp. 1–4, 2009.
- [29] D. R. Baigent, R. N. Marks, N. C. Greenham, R. H. Friend, S. C. Moratti, and a. B. Holmes, "Conjugated polymer light-emitting diodes on silicon substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 21, pp. 2636–2638, 1994.
- [30] M. H. Lu *et al.*, "High-efficiency top-emitting organic light-emitting devices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 21, pp. 3921–3923, 2002.
- [31] C. W. Tang and S. a. Vanslyke, "Organic electroluminescent diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 12, pp. 913–915, 1987.
- [32] G. Laurans, "Electrode transparente en nanofils d'argent : intégration dans les cellules et modules photovoltaïques organiques sur substrat souple," 2016.
- [33] Z. Chen, B. Cotterell, and W. Wang, "The fracture of brittle thin films on compliant substrates in flexible displays," *Eng. Fract. Mech.*, vol. 69, no. 5, pp. 597–603, 2002.
- [34] D. S. Hecht, L. Hu, and G. Irvin, "Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 13, pp. 1482–1513, 2011.
- [35] C. Guillén and J. Herrero, "Comparison study of ITO thin films deposited by sputtering at room temperature onto polymer and glass substrates," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 129–132, 2005.
- [36] D. Munoz-Rojas and J. MacManus-Driscoll, "Spatial Atmospheric Atomic Layer Deposition: A new laboratory and industrial tool for low-cost photovoltaics," *Mater. Horizons*, vol. 1, pp. 314–320, 2014.
- [37] "Site d'Encapsulix." [Online]. Available: <http://www.encapsulix.com/fr/technology-2/>.
- [38] L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, "Enhanced electron injection in organic light-emitting devices using Al/LiF electrodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 2, pp. 152–154, 1997.
- [39] L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, P. Raychaudhuri, and J. Madathil, "Application of an ultrathin LiF/Al bilayer in organic surface-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 4, pp. 544–546, 2001.
- [40] J. Lee, Y. Park, D. Y. Kim, H. Y. Chu, H. Lee, and L. M. Do, "High efficiency organic light-emitting devices with Al/NaF cathode," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 2, pp. 173–175, 2003.
- [41] H. Kanno, Y. Sun, and S. R. Forrest, "High-efficiency top-emissive white-light-emitting organic electrophosphorescent devices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 26, pp. 1–3, 2005.
- [42] F. C. Chen, J. L. Wu, S. S. Yang, K. H. Hsieh, and W. C. Chen, "Cesium carbonate as a functional interlayer for polymer photovoltaic devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 10, pp. 2–7, 2008.

- [43] Y. J. Pu, M. Miyamoto, K. I. Nakayama, T. Oyama, Y. Masaaki, and J. Kido, “Lithium phenolate complexes for an electron injection layer in organic light-emitting diodes,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 10, no. 2, pp. 228–232, 2009.
- [44] J. Endo, T. Matsumoto, and J. Kido, “Organic electroluminescent devices having metal complexes as cathode interface layer,” *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.*, vol. 41, no. 7 A, 2002.
- [45] Y. Liu, M. a. Summers, C. Edder, J. M. J. Fréchet, and M. D. McGehee, “Using resonance energy transfer to improve exciton harvesting in organic-inorganic hybrid photovoltaic cells,” *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 24, pp. 2960–2964, 2005.
- [46] C. Waldauf *et al.*, “Highly efficient inverted organic photovoltaics using solution based titanium oxide as electron selective contact,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 23, pp. 1–4, 2006.
- [47] J. Owen, M. S. Son, K. H. Yoo, B. D. Ahn, and S. Y. Lee, “Organic photovoltaic devices with Ga-doped ZnO electrode,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 3, 2007.
- [48] S. K. Hau, H.-L. Yip, O. Acton, N. S. Baek, H. Ma, and A. K.-Y. Jen, “Interfacial modification to improve inverted polymer solar cells,” *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 42, p. 5113, 2008.
- [49] F. C. Krebs, “Air stable polymer photovoltaics based on a process free from vacuum steps and fullerenes,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 7, pp. 715–726, 2008.
- [50] a. K. K. Kyaw, X. W. Sun, C. Y. Jiang, G. Q. Lo, D. W. Zhao, and D. L. Kwong, “An inverted organic solar cell employing a sol-gel derived ZnO electron selective layer and thermal evaporated MoO₃ hole selective layer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 22, pp. 1–4, 2008.
- [51] P. de Bruyn, D. J. D. J. D. Moet, and P. W. M. W. M. Blom, “A facile route to inverted polymer solar cells using a precursor based zinc oxide electron transport layer,” *Org. Electron.*, vol. 11, no. 8, pp. 1419–1422, 2010.
- [52] K. Morii *et al.*, “Encapsulation-free hybrid organic-inorganic light-emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 18, pp. 1–4, 2006.
- [53] H. J. Bolink, E. Coronado, D. Repetto, and M. Sessolo, “Air stable hybrid organic-inorganic light emitting diodes using ZnO as the cathode,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 22, pp. 6–9, 2007.
- [54] M. Sessolo and H. J. Bolink, “Hybrid organic-inorganic light-emitting diodes,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 16, pp. 1829–45, Apr. 2011.
- [55] D. Kabra, M. H. Song, B. Wenger, R. H. Friend, and H. J. Snaith, “High efficiency composite metal oxide-polymer electroluminescent devices: A morphological and material based investigation,” *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 18, pp. 3447–3452, 2008.
- [56] N. Tokmoldin, N. Griffiths, D. D. C. Bradley, and S. a. Hague, “A hybrid inorganic-organic semiconductor light-emitting diode using ZrO₂ as an electron-injection layer,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 34, pp. 3475–3478, 2009.
- [57] M. Lu, P. De Bruyn, H. T. Nicolai, G.-J. a. H. Wetzelaer, and P. W. M. Blom, “Hole-enhanced electron injection from ZnO in inverted polymer light-emitting diodes,” *Org. Electron.*, vol. 13, no. 9, pp. 1693–1699, Sep. 2012.
- [58] Y. Zhou *et al.*, “A Universal Method to Produce Low-Work Function Electrodes for Organic Electronics,” *Science (80-.)*, vol. 336, no. 6079, pp. 327–332, 2012.

- [59] S. a Paniagua *et al.*, “Phosphonic Acid Modification of Indium-Tin Oxide Electrodes: Combined XPS/UPS/Contact Angle Studies,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 21, pp. 7809–7817, 2008.
- [60] P. J. Hotchkiss *et al.*, “Modification of the surface properties of indium tin oxide with benzylphosphonic acids: A joint experimental and theoretical study,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 44, pp. 4496–4501, 2009.
- [61] P. J. Hotchkiss *et al.*, “The Modification of Indium Tin Oxide with Tuning of Surface Properties , and Potential for Use in Organic Electronic Applications,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 45, no. 3, pp. 337–346, 2011.
- [62] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao, “Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure,” *Nat. Photonics*, vol. 25, no. 17, pp. 593–597, 2012.
- [63] T. Chiba, Y. J. Pu, M. Hirasawa, A. Masuhara, H. Sasabe, and J. Kido, “Solution-processed inorganic-organic hybrid electron injection layer for polymer light-emitting devices,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 11, pp. 6104–6108, 2012.
- [64] T. Chiba, Y. J. Pu, S. Takahashi, H. Sasabe, and J. Kido, “Lithium Phenolate Complexes with a Pyridine-Containing Polymer for Solution-Processable Electron Injection Layers in PLEDs,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 38, pp. 6038–6045, 2014.
- [65] F. Huang, H. Wu, D. Wang, W. Yang, and Y. Cao, “Novel Electroluminescent Conjugated Polyelectrolyte Based on Polyfluorene,” *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 4, pp. 708–716, 2004.
- [66] Z. He *et al.*, “Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, short-circuit current density, and fill factor in polymer solar cells,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 40, pp. 4636–4643, 2011.
- [67] J. H. Seo *et al.*, “Low-temperature solution-processed flexible organic solar cells with PFN/AgNWs cathode,” *Nano Energy*, vol. 16, pp. 122–129, 2015.
- [68] S. Xue, L. Yao, F. Shen, C. Gu, H. Wu, and Y. Ma, “Highly efficient and fully solution-processed white electroluminescence based on fluorescent small molecules and a polar conjugated polymer as the electron-injection material,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 5, pp. 1092–1097, 2012.
- [69] S. Van Reenen, S. Kouijzer, R. a J. Janssen, M. M. Wienk, and M. Kemerink, “Origin of Work Function Modification by Ionic and Amine-Based Interface Layers,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 8, pp. 1–11, 2014.
- [70] S. Liu *et al.*, “High - Efficiency Polymer Solar Cells via the Incorporation of an Amino - Functionalized Conjugated Metallopolymer as a Cathode Inter - layer,” 2013.
- [71] R. Xia *et al.*, “Investigation of a conjugated polyelectrolyte interlayer for inverted polymer:fullerene solar cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 3, no. 6, pp. 718–723, 2013.
- [72] T. Xiong, F. Wang, X. Qiao, and D. Ma, “A soluble nonionic surfactant as electron injection material for high-efficiency inverted bottom-emission organic light emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 12, pp. 2006–2009, 2008.
- [73] M. Kiehar, O. Dhez, G. Pecastaings, A. Curutchet, and L. Hirsch, “Long-Term Stable Organic Photodetectors with Ultra Low Dark Currents for High Detectivity Applications,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. November, p. 39201, 2016.

- [74] Y. H. Kim, T. H. Han, H. Cho, S. Y. Min, C. L. Lee, and T. W. Lee, "Polyethylene imine as an ideal interlayer for highly efficient inverted polymer light-emitting diodes," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 24, pp. 3808–3814, 2014.
- [75] P. Li *et al.*, "High-efficiency inverted polymer solar cells controlled by the thickness of polyethylenimine ethoxylated (PEIE) interfacial layers.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 43, pp. 23792–9, 2014.
- [76] C. Liu *et al.*, "Efficiency Improvement of Inverted Organic Solar Cells via Introducing a Series of Polyfluorene Dots in Electron Transport Layer," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 29, pp. 16462–16467, 2015.
- [77] X. Zhang *et al.*, "Preparation and employment of carbon nanodots to improve electron extraction capacity of polyethylenimine interfacial layer for polymer solar cells," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 33, pp. 62–70, 2016.
- [78] S.-W. Baek, J. H. Kim, J. Kang, H. Lee, J. Y. Park, and J.-Y. Lee, "Enhancing the Internal Quantum Efficiency and Stability of Organic Solar Cells via Metallic Nanofunnels," *Adv. Energy Mater.*, p. 1501393, 2015.
- [79] T. H. Lee, H. Choi, B. Walker, T. Kim, H.-B. Kim, and J. Y. Kim, "Replacing the metal oxide layer with a polymer surface modifier for high-performance inverted polymer solar cells," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 9, pp. 4791–4795, 2014.
- [80] D. Yang, P. Fu, F. Zhang, N. Wang, J. Zhang, and C. Li, "High Efficiency Inverted Polymer Solar Cells with Room-Temperature Titanium Oxide/Polyethylenimine Films as Electron Transport Layers," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, p. Ahead of Print, 2014.
- [81] P. Li *et al.*, "PEIE capped ZnO as cathode buffer layer with enhanced charge transfer ability for high efficiency polymer solar cells," *Synth. Met.*, vol. 203, pp. 243–248, 2015.
- [82] A. K. K. Kyaw *et al.*, "Efficient solution-processed small-molecule solar cells with inverted structure," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 17, pp. 2397–2402, 2013.
- [83] Z. Li *et al.*, "Enhanced Electron Extraction Capability of Polymer Solar Cells via Employing Electrostatically Self-Assembled Molecule on Cathode Interfacial Layer," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 12, pp. 8224–8231, 2016.
- [84] H. C. Chen, S. W. Lin, J. M. Jiang, Y. W. Su, and K. H. Wei, "Solution-processed zinc oxide/polyethylenimine nanocomposites as tunable electron transport layers for highly efficient bulk heterojunction polymer solar cells," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 11, pp. 6273–6281, 2015.
- [85] H. C. Cha *et al.*, "Performance improvement of large-area roll-to-roll slot-die-coated inverted polymer solar cell by tailoring electron transport layer," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 130, pp. 191–198, 2014.
- [86] F. C. Wu, K. C. Tung, W. Y. Chou, F. C. Tang, and H. L. Cheng, "Charge selectivity in polymer:Fullerene-based organic solar cells with a chemically linked polyethylenimine interlayer," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 29, pp. 120–126, 2016.
- [87] T. M. Khan, Y. Zhou, A. Dindar, J. W. Shim, C. Fuentes-Hernandez, and B. Kippelen, "Organic photovoltaic cells with stable top metal electrodes modified with polyethylenimine," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 9, pp. 6202–6207, 2014.

- [88] Q. Dong *et al.*, “Easy accessible polymer additive in tuning the crystal-growth of perovskite thin-film for high efficient solar cells,” *Nanoscale*, pp. 5552–5558, 2016.
- [89] K. Yao, X. Wang, Y. X. Xu, F. Li, and L. Zhou, “Multilayered Perovskite Materials Based on Polymeric-Ammonium Cations for Stable Large-Area Solar Cell,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 9, pp. 3131–3138, 2016.
- [90] S. Dong *et al.*, “Polyethylenimine as a dual functional additive for electron transporting layer in efficient solution processed planar heterojunction perovskite solar cells,” *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 57793–57798, 2016.
- [91] X. Jia *et al.*, “A low-cost and low-temperature processable zinc oxide-polyethylenimine (ZnO:PEI) nano-composite as cathode buffer layer for organic and perovskite solar cells,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 38, pp. 150–157, 2016.
- [92] J. Ha, H. Kim, H. Lee, K.-G. Lim, T.-W. Lee, and S. Yoo, “Device architecture for efficient, low-hysteresis flexible perovskite solar cells: Replacing TiO₂ with C60 assisted by polyethylenimine ethoxylated interfacial layers,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 161, no. c, pp. 338–346, 2017.
- [93] H. Yang *et al.*, “Effect of polyelectrolyte interlayer on efficiency and stability of p-i-n perovskite solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 139, pp. 190–198, 2016.
- [94] S. Song *et al.*, “Interfacial electron accumulation for efficient homo-junction perovskite solar cells,” *Nano Energy*, vol. 28, pp. 269–276, 2016.
- [95] E. Saracco *et al.*, “Work Function Tuning for High-Performance Solution- Processed Organic Photodetectors with Inverted Structure,” pp. 1–5, 2013.
- [96] a. Falco, a. M. Zaidi, P. Lugli, and a. Abdellah, “Spray deposition of Polyethylenimine thin films for the fabrication of fully-sprayed organic photodiodes,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 23, pp. 186–192, 2015.
- [97] A. Pierre, I. Deckman, P. B. Lechene, and A. C. Arias, “High Detectivity All-Printed Organic Photodiodes,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 41, pp. 6411–6417, 2015.
- [98] S. R. Tseng *et al.*, “Electron transport and electroluminescent efficiency of conjugated polymers,” *Synth. Met.*, vol. 159, no. 1–2, pp. 137–141, 2009.
- [99] S. Höfle, A. Schienle, M. Bruns, U. Lemmer, and A. Colmann, “Enhanced electron injection into inverted polymer light-emitting diodes by combined solution-processed zinc oxide/polyethylenimine interlayers,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 17, pp. 2750–2754, 2014.
- [100] T. C. Monson, M. T. Lloyd, D. C. Olson, Y. J. Lee, and J. W. P. Hsu, “Photocurrent enhancement in polythiophene- and alkanethiol-modified ZnO solar cells,” *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 24, pp. 4755–4759, 2008.
- [101] D. C. Olson *et al.*, “Effect of ZnO processing on the photovoltage of ZnO/poly(3-hexylthiophene) solar cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 26, pp. 9544–9547, 2008.
- [102] D. C. Olson *et al.*, “Effect of Polymer Processing on the Performance of Poly(3-hexylthiophene)/ZnO Nanorod Photovoltaic Devices,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 44, pp. 16640–16645, 2007.
- [103] Q. Zheng *et al.*, “Hybrid graphene--ZnO nanocomposites as electron acceptor in polymer-based bulk-heterojunction organic photovoltaics,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 45, p. 5103, 2012.

- [104] T. Stübinger and W. Brütting, “Exciton diffusion and optical interference in organic donor-acceptor photovoltaic cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 7, pp. 3632–3641, 2001.
- [105] D. E. Markov, E. Amsterdam, P. W. M. Blom, A. B. Sieval, and J. C. Hummelen, “Accurate measurement of the exciton diffusion length in a conjugated polymer using a heterostructure with a side-chain cross-linked fullerene layer,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, no. 24, pp. 5266–5274, 2005.
- [106] A. Köhnen, M. Irion, M. C. Gather, N. Rehmman, P. Zacharias, and K. Meerholz, “Highly color-stable solution-processed multilayer WOLEDs for lighting application,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 16, p. 3301, 2010.
- [107] H. Fukagawa *et al.*, “Highly efficient and air-stable inverted organic light-emitting diode composed of inert materials,” *Appl. Phys. Express*, vol. 7, no. 8, 2014.
- [108] S. Stolz *et al.*, “Investigation of solution-processed Ultrathin electron injection layers for organic light-emitting diodes,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 9, pp. 6616–6622, 2014.
- [109] X. Yang, R. Wang, C. Fan, G. Li, Z. Xiong, and G. E. Jabbour, “Ethoxylated polyethylenimine as an efficient electron injection layer for conventional and inverted polymer light emitting diodes,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 15, no. 10, pp. 2387–2394, 2014.
- [110] Y. J. Pu *et al.*, “Fabrication of organic light-emitting devices comprising stacked light-emitting units by solution-based processes,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 8, pp. 1327–1332, 2015.
- [111] T. Chiba, Y. J. Pu, and J. Kido, “Organic Light-Emitting Devices with Tandem Structure,” *Top. Curr. Chem.*, vol. 374, no. 3, pp. 1–17, 2016.
- [112] S. Stolz *et al.*, “High-Performance Electron Injection Layers with a Wide Processing Window from an Amidoamine-Functionalized Polyfluorene,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 20, pp. 12959–12967, 2016.
- [113] X. Zhang *et al.*, “Bright Perovskite Nanocrystal Films for Efficient Light-Emitting Devices,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 22, pp. 4602–4610, 2016.
- [114] D. I. Son, H. H. Kim, S. Cho, D. K. Hwang, J. W. Seo, and W. K. Choi, “Carrier transport of inverted quantum dot LED with PEIE polymer,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 15, no. 4, pp. 886–892, 2014.
- [115] D. I. Son, H. H. Kim, D. K. Hwang, S. Kwon, and W. K. Choi, “Inverted CdSe–ZnS quantum dots light-emitting diode using low-work function organic material polyethylenimine ethoxylated,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 3, pp. 510–514, 2014.
- [116] H. H. Kim *et al.*, “Inverted quantum dot light emitting diodes using polyethylenimine ethoxylated modified ZnO,” *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 8968, 2015.
- [117] Y. H. Kim, T. H. Han, H. Cho, S. Y. Min, C. L. Lee, and T. W. Lee, “Polyethylene imine as an ideal interlayer for highly efficient inverted polymer light-emitting diodes,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 24, pp. 3808–3814, 2014.
- [118] H. C. Weerasinghe, N. Rolston, D. Vak, A. D. Scully, and R. H. Dauskardt, “A stability study of roll-to-roll processed organic photovoltaic modules containing a polymeric electron-selective layer,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 152, pp. 133–140, 2016.

- [119] J. C. Zhang, Y. L. Jiang, G. D. Zhu, G. P. Ru, and B. Z. Li, “Direct observation of dipole influence induced by a spin coated organic interfacial layer on effective schottky barrier height modulation of Hg/Si contact,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 35, no. 2, pp. 262–264, 2014.
- [120] W.-Y. Jin, R. T. Ginting, S.-H. Jin, and J.-W. Kang, “Highly Stable and Efficient Inverted Organic Solar Cells Based on Low-Temperature Solution-Processed PEIE and ZnO Bilayers,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 00, pp. 1–8, 2016.
- [121] S. Höfle, A. Schienle, C. Bernhard, M. Bruns, U. Lemmer, and A. Colmann, “Solution processed, white emitting tandem organic light-emitting diodes with inverted device architecture,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 30, pp. 5155–5159, 2014.
- [122] X. Min *et al.*, “Polyethylenimine aqueous solution: A low-cost and environmentally friendly formulation to produce low-work-function electrodes for efficient easy-to-fabricate organic solar cells,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 24, pp. 22628–22633, 2014.
- [123] J. Chen *et al.*, “Solution-processable small molecules as efficient universal bipolar host for blue, green and red phosphorescent inverted OLEDs,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 11, p. 5164, 2012.
- [124] C. Tao *et al.*, “Performance improvement of inverted polymer solar cells with different top electrodes by introducing a MoO₃ buffer layer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 19, pp. 3–6, 2008.
- [125] S. Chambon, L. Derue, M. Lahaye, B. Pavageau, L. Hirsch, and G. Wantz, “MoO₃ thickness, thermal annealing and solvent annealing effects on inverted and direct polymer photovoltaic solar cells,” *Materials (Basel)*, vol. 5, no. 12, pp. 2521–2536, 2012.
- [126] Z. Yin, Q. Zheng, S. C. Chen, and D. Cai, “Interface control of semiconducting metal oxide layers for efficient and stable inverted polymer solar cells with open-circuit voltages over 1.0 Volt,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 18, pp. 9015–9025, 2013.
- [127] J. Meyer, S. Hamwi, T. Bulow, H. H. Johannes, T. Riedl, and W. Kowalsky, “Highly efficient simplified organic light emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 11, p. 113506, 2007.
- [128] F. Wang, X. Qiao, T. Xiong, and D. Ma, “The role of molybdenum oxide as anode interfacial modification in the improvement of efficiency and stability in organic light-emitting diodes,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 9, no. 6, pp. 985–993, 2008.
- [129] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, and Y. Yang, “Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 7, p. 73508, 2006.
- [130] D. Y. Kim *et al.*, “The effect of molybdenum oxide interlayer on organic photovoltaic cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 9, pp. 17–20, 2009.
- [131] T. S. Sian and G. B. Reddy, “Optical, structural and photoelectron spectroscopic studies on amorphous and crystalline molybdenum oxide thin films,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 82, no. 3, pp. 375–386, 2004.
- [132] K. Kanai *et al.*, “Electronic structure of anode interface with molybdenum oxide buffer layer,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 11, no. 2, pp. 188–194, 2010.

- [133] S. Chen, J. R. Manders, S.-W. Tsang, and F. So, “Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells,” *J. Mater. Chem.*, pp. 24202–24212, 2012.
- [134] B. Tian, G. Williams, D. Ban, and H. Aziz, “Transparent organic light-emitting devices using a MoO₃/Ag/ MoO₃ cathode,” *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 10, 2011.
- [135] T. Tong *et al.*, “Adhesion in organic electronic structures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 8, 2009.
- [136] R. Phatak, T. Y. Tsui, and H. Aziz, “Dependence of dark spot growth on cathode/organic interfacial adhesion in organic light emitting devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 5, 2012.
- [137] Q. Wang, G. Williams, T. Tsui, and H. Aziz, “Photochemical deterioration of the organic/metal contacts in organic optoelectronic devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 6, pp. 0–7, 2012.
- [138] W. Greenbank *et al.*, “Improved mechanical adhesion and electronic stability of organic solar cells with thermal ageing: the role of diffusion at the hole extraction interface,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, pp. 2911–2919, 2017.
- [139] S. Scholz, D. Kondakov, B. Lüssem, and K. Leo, “Degradation mechanisms and reactions in organic light-emitting devices,” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 16, pp. 8449–8503, 2015.
- [140] R. Meerheim, K. Walzer, M. Pfeiffer, and K. Leo, “Ultrastable and efficient red organic light emitting diodes with doped transport layers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 6, pp. 2004–2007, 2006.
- [141] F. Löser *et al.*, “Improvement of device efficiency in PIN-OLEDs by controlling the charge carrier balance and intrinsic outcoupling methods,” *J. Photonics Energy*, vol. 2, no. 1, p. 021207, 2012.
- [142] J. Liu *et al.*, “Highly Efficient and Stable Electron Injection Layer for Inverted Organic Light-Emitting Diodes,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 12, pp. 6438–6443, 2015.
- [143] S. Stolz, Y. Zhang, U. Lemmer, G. Hernandez-Sosa, and H. Aziz, “Degradation Mechanisms in Organic Light-Emitting Diodes with Polyethylenimine as a Solution-Processed Electron Injection Layer,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, pp. 2776–2785, 2017.
- [144] Y. Zhang, M. M. a Abdelmalek, Q. Wang, and H. Aziz, “Degradation mechanism in simplified phosphorescent organic light-emitting devices utilizing one material for hole transport and emitter host,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 6, pp. 6–10, 2013.
- [145] H. Fukagawa, T. Shimizu, H. Hanashima, Y. Osada, M. Suzuki, and H. Fujikake, “Highly efficient and stable red phosphorescent organic light-emitting diodes using platinum complexes,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 37, pp. 5099–5103, 2012.
- [146] H. Fukagawa *et al.*, “Effects of Electron Injection Layer on Storage and Operational Stability of Air-Stable OLEDs,” *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, vol. 46, no. 1, pp. 696–699, 2015.
- [147] H. Fukagawa *et al.*, “Demonstration of Highly Efficient and Air-Stable OLED Utilizing Novel Heavy-Doping Technique.,” *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, vol. 558, no. V1, pp. 790–793, 2016.

- [148] J. Peng *et al.*, “A facile solution-processed alumina film as an efficient electron-injection layer for inverted organic light-emitting diodes,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 5, p. 864, 2014.

Chapitre II

Elaboration des OLEDs et méthodes
expérimentales

Table des matières

CHAPITRE II. ELABORATION DES OLEDs ET METHODES EXPERIMENTALES	73
2.1. STRUCTURES ET MATERIAUX UTILISES A L'IMS	73
2.1.1. <i>Substrats et leur préparation</i>	74
2.1.2. <i>Dépôt des couches interfaciales par enduction</i>	77
2.1.3. <i>Dépôt de la couche émissive par enduction</i>	82
2.1.4. <i>Dépôt de l'électrode supérieure par évaporation sous vide</i>	87
2.1.5. <i>Encapsulation</i>	87
2.2. STRUCTURES ET MATERIAUX UTILISES AU LETI	87
2.2.1. <i>Méthodes de fabrication</i>	88
2.2.2. <i>Les différentes structures</i>	89
2.2.3. <i>Encapsulation par ALD</i>	90
2.3. METHODES DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES ET DES OLEDs	91
2.3.1. <i>Caractérisations d'une électrode</i>	91
2.3.2. <i>Caractérisations IVL et durées de vie</i>	95
2.3.3. <i>TOF-SIMS</i>	98
2.4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	99
2.5. BIBLIOGRAPHIE.....	99

Chapitre II. Elaboration des OLEDs et méthodes expérimentales

Ce chapitre est divisé en 3 grandes parties. La première présente les méthodes de fabrication de dispositifs électroluminescents organiques utilisées au laboratoire de l'IMS et les matériaux utilisés. La seconde partie présente les structures d'OLEDs réalisées au CEA-LETI et les techniques de fabrication utilisées. Dans la dernière partie, nous expliquerons les différentes caractérisations que nous avons réalisées que ce soit sur des couches minces ou sur des OLEDs complètes.

2.1. Structures et matériaux utilisés à l'IMS

Les structures des OLEDs étudiées à l'IMS sont présentées Fig. II-1. L'objectif est de développer des structures inverses qui soient aussi performantes que les OLEDs directes. Nous avons réalisé les deux types de structure et comparé les performances des structures inverses à celles des OLEDs directes considérées comme références. Dans les deux types d'architectures, le substrat utilisé et l'électrode inférieure doivent être transparents puisque l'objectif est de réaliser des OLEDs avec émission par le bas. Nous avons choisi d'utiliser un substrat de verre et une électrode d'ITO dans un premier temps. Lorsque l'optimisation des OLEDs en structure inverse (iOLEDs) a été réussie, nous avons remplacé l'électrode d'ITO par une couche d'AZO ou de SnO₂. Concernant les OLEDs directes, nous avons choisi de reprendre une structure très étudiée dans l'état de l'art et notamment dans la publication étudiant le matériau émissif que nous allons par la suite utiliser, le PFO-MEH-PPV (poly[(9,9-dioctyl-2,7-divinylène-fluorenylène)-alt-co-{2-méthoxy-5-(2-éthylhexyloxy)-1,4-phénylène}]) [1]. La couche injectrice de trous est le PEDOT:PSS, très employé à la fois pour les OLEDs et pour les cellules solaires, et l'électrode supérieure est une bicouche de calcium-aluminium (Ca-Al), aussi étudiée depuis de nombreuses années. Les structures inverses ont été conçues en partant de la même électrode inférieure et du même matériau émissif que les OLEDs directes et il a fallu ensuite trouver les couches capables d'injecter efficacement les électrons dans la LUMO du matériau émissif et celles capables d'injecter les trous dans la HOMO de la couche émissive. Différentes structures ont donc été réalisées et la structure finale est représentée Fig. II-1. Quatre OLEDs sont obtenues sur un seul substrat verre/ITO (Fig. II-2). Dans cette partie, nous allons revenir en détails sur chaque matériau utilisé, le choix de deux polymères émissifs et les deux techniques de dépôt utilisées, l'enduction à la tournette (ou spin-coating) et l'évaporation thermique sous vide.

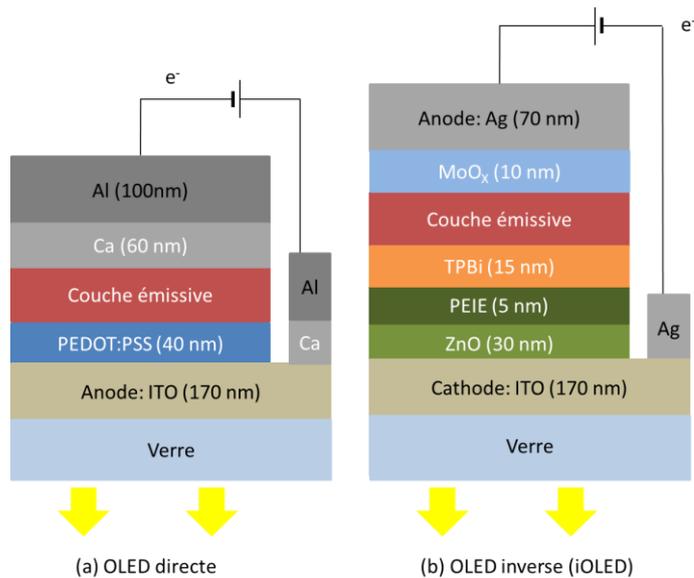


Fig. II-1. Architectures des OLEDs étudiées au laboratoire de l'IMS.

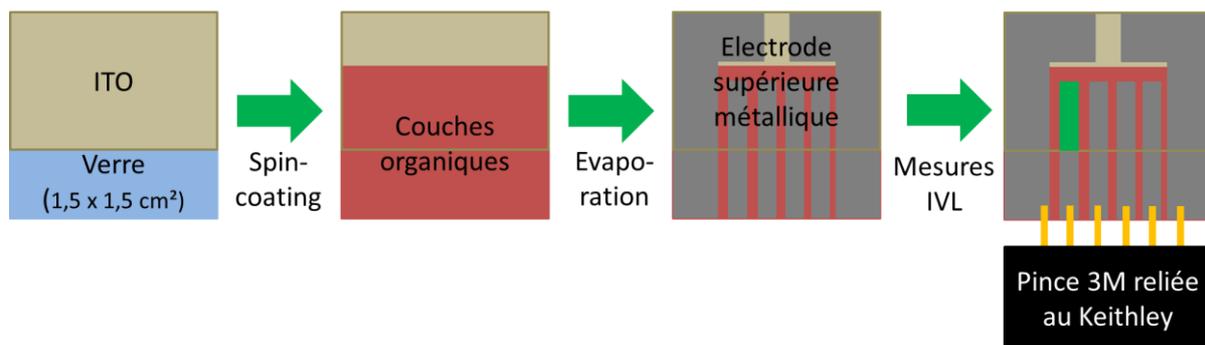


Fig. II-2. Schéma de fabrication de quatre OLEDs en partant d'un substrat verre/ITO.

2.1.1. Substrats et leur préparation

Trois types d'électrodes transparentes ont été utilisés au cours de cette thèse : l'ITO, l'AZO et le SnO₂. Quel que soit le matériau utilisé, nous avons gravé l'électrode sur 1/3 de la surface, comme montré Fig. II-2. Les substrats d'ITO sont gravés par leur fournisseur, *Visiontek*. L'épaisseur du verre est de 0,7 mm, et celle de l'ITO de 170 nm.

Les dépôts d'AZO et de SnO₂ ont été réalisés par ALD (*Atomic Layer Deposition*). La technique d'ALD repose sur le principe de la CVD pulsée (*Chemical Vapor Deposition*) et permet de déposer des couches minces dont l'épaisseur peut être contrôlée à l'échelle de l'atome. Plusieurs précurseurs (en général deux) sont injectés dans l'enceinte sous vide primaire (0,2 mbars) où a été installé le substrat. Un précurseur est adsorbé à la surface du substrat : en un point donné, un seul atome peut être adsorbé. Une monocouche est alors formée, puis le deuxième précurseur peut être envoyé et réagir avec la monocouche. Des gaz neutres tels que l'azote peuvent aussi être envoyés afin d'éliminer les résidus des deux

précurseurs ne formant pas la monocouche. Le nombre de cycles effectués dépend de l'épaisseur de la couche souhaitée. La température est aussi un paramètre important qui influe sur les propriétés électro-optiques de la couche formée. Plus la température du substrat est élevée pendant le dépôt, plus la conductivité électrique de l'électrode déposée est importante. Néanmoins, cette augmentation de conductivité s'accompagne d'une diminution de la transmittance optique. Contrairement aux techniques de dépôt utilisant un plasma, l'ALD thermique ne génère que très peu d'impuretés et donc peu de défauts sont créés.

Pour cette étude, les lames d'AZO ont été fabriquées au CEA-LETI. Deux lots ont été réalisés sur deux wafers distincts à quelques semaines d'intervalle avec l'ALD *Fiji* de l'entreprise *Ultratech/CNT* (anciennement *Cambridge Nanotech*). Cet équipement est situé en salle blanche dans une boîte à gants sous azote. Un wafer de verre de 200 mm a été introduit dans l'enceinte ALD. L'eau, le TMA (Tri-Méthyle d'Aluminium) et le di-éthyle de zinc sont les précurseurs utilisés. 1000 cycles à 150°C ont été nécessaires pour obtenir une couche d'AZO de 165 nm d'épaisseur. Après le dépôt, le wafer a été découpé en substrats de 1,5 cm de côté et rangés dans une boîte *Gel-Pak*, pour le stockage et le transport de Grenoble à Bordeaux. La Fig. II- 4 montre l'homogénéité en épaisseur d'une couche d'AZO d'environ 10 nm d'épaisseur. Afin de réaliser cette cartographie, l'épaisseur sur le wafer de 200 mm a été mesurée en de nombreux points par éllipsométrie avec un système automatisé de *Nanometrics*.



Fig. II- 3. Equipement ALD du CEA-LETI.

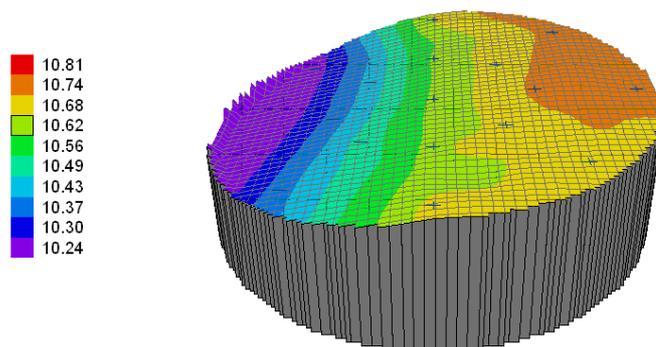


Fig. II- 4. Cartographie réalisée sur une couche d'AZO déposée sur un wafer de 200 mm. L'épaisseur a été mesurée en de nombreux points par un ellipsomètre automatisé au CEA LETI, Nanometrics. L'épaisseur moyenne est 10,62 nm.

Les substrats de SnO₂ ont été fabriqués au sein du laboratoire du CINAM à Marseille, grâce à un ALD *Fiji*, situé hors salle blanche mais intégré à une boîte à gants sous azote. Maïssa Barr, alors doctorante et encadrée par Lionel Santinacci, a effectué le dépôt de ces couches par ALD sur deux wafers de verre à quelques semaines d'intervalle. Les précurseurs utilisés ont été le TDMA-Sn (tétrakis-diméthyle d'amine-étain) et le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), rendant le SnO₂ non stœchiométrique et conducteur. 500 cycles ont été effectués à 150°C donnant lieu à une couche de SnO₂ de 90 nm d'épaisseur. Le wafer a aussi été découpé en substrats 1,5 × 1,5 cm². Les gravures des substrats AZO et SnO₂ ont été réalisées à l'IMS via la technique décrite dans le chapitre 4, 4.3.2., afin d'obtenir le même design que les substrats ITO.

Il est important de préciser que les couches d'AZO et de SnO₂ n'ayant pas été fabriquées dans la même enceinte ALD et dans des conditions expérimentales différentes (hors salle blanche pour la couche de SnO₂), les wafers obtenus ne sont pas de même qualité. Les deux systèmes d'ALD du CEA-LETI permettent l'obtention d'une couche très homogène en épaisseur et en conductivité sur toute la surface du wafer. Un suivi du nombre de particules dans l'enceinte est effectué très régulièrement évitant une éventuelle contamination dans les couches déposées. Aucun défaut n'est donc visible. En revanche, les couches de SnO₂ déposées montrent de grandes disparités dans la mesure de la conductivité, notamment sur les bords du wafer et nous avons pu observer des défauts dans la couche dus à la présence de poussières avant le dépôt. Nous reviendrons dans le chapitre 4 sur ces points-là.

Les trois types de substrats ont été nettoyés avant utilisation. Ce nettoyage consiste à effectuer trois bains ultrasoniques successifs d'acétone, d'éthanol et d'isopropanol pendant 10 min. Ensuite, les lames sont séchées par un pistolet d'air. L'étape finale consiste à effectuer un traitement UV-Ozone de lames pendant 15 min afin d'éliminer toute trace de contamination organique éventuelle et de rendre la surface de l'électrode hydrophile. Les couches sont déposées immédiatement après ce passage à l'UV-Ozone.

2.1.2. Dépôt des couches interfaciales par enduction

Les couches interfaciales ont été déposées à la tournette (ou spin-coating). Cette technique de dépôt fait partie des procédés dits « voie liquide ». Quelques gouttes sont déposées sur le substrat maintenu sur un porte-substrat par aspiration. Le système tourne ensuite, selon des paramètres définis (vitesse, accélération et durée), permettant la formation d'une couche plus ou moins épaisse et plus ou moins sèche selon les paramètres choisis. Un recuit peut être nécessaire par la suite afin d'évacuer les traces de solvant. Cette technique est très utilisée en laboratoire car elle est rapide à mettre en place, simple à paramétrer et compatible avec des substrats de petite taille. Cependant, elle a de nombreux inconvénients : le dépôt à la tournette entraîne une perte importante de matériaux, la majorité de la solution étant expulsée lors de la rotation. Cette technique n'est adaptée ni pour des substrats de grande taille ni pour des substrats souples ni aux procédés de production continue à grande vitesse tel que la méthode rouleau à rouleau (*roll-to-roll*) utilisés dans l'industrie imprimée.

Dans cette étude, tous les dépôts des couches interfaciales présentées ci-dessous ont été réalisés à l'air. Les matériaux sont en effet stables à l'air et dissous dans des solutions aqueuses. La lumière émise par les OLEDs devant traverser le substrat, il est donc crucial que toutes les couches interfaciales présentées ci-après soient transparentes.

Dépôt du PEDOT:PSS pour les OLEDs directes:

La première couche déposée dans la structure directe est une couche injectrice de trous. Nous avons choisi d'utiliser le PEDOT:PSS car c'est un matériau très utilisé dans la littérature pour les architectures directes que ce soient les OLEDs ou les cellules solaires organiques. Les structures des deux polymères sont illustrées Fig. II- 5. La solution de PEDOT:PSS utilisée est *Clevios PH* de *Heraeus*. Ces matériaux étant hydrophobes, le PEDOT:PSS se présente en fait sous forme d'une dispersion dans l'eau qui nécessite d'être filtrée avant utilisation par un filtre RC (Cellulose Régénérée) de 0,45 μm . Un volume de 100 μL est ensuite prélevé par micropipette et déposé sur toute la surface du substrat. Un film de 41 ± 9 nm est obtenu en réglant les paramètres de la tournette comme suit : 4000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 60 s. Un recuit de 10 min à 120°C est ensuite appliqué afin d'éliminer toute trace d'eau et de densifier la couche.

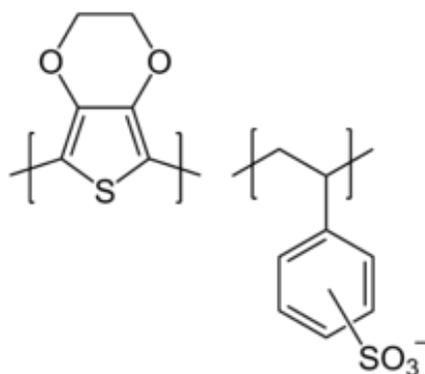


Fig. II- 5. Structures du polymère PEDOT à gauche et du polymère PSS à droite.

Dépôt de la couche de ZnO pour les iOLEDs :

La couche de ZnO est déposée à partir d'une solution sol-gel dont la formulation a été mise au point au laboratoire de l'IMS avant le début de ces travaux de thèse. Elle est très utilisée pour les cellules solaires organiques mais n'avait jamais été testée pour des architectures d'iOLEDs. De la poudre d'acétate de zinc (ZnAc, *Sigma-Aldrich*) est d'abord mélangée à de l'éthanol absolu afin d'obtenir une concentration de 0,15 M. Puis de l'éthanolamine est ajouté avec un ratio molaire de 0,15 par rapport au ZnAc. Ce second solvant est nécessaire afin d'amorcer la dissolution et obtenir une qualité de sol-gel satisfaisante. La solution est ensuite conservée sous agitation magnétique pendant 2 h à 45°C puis conservée à température ambiante. L'épaisseur de cette couche varie en fonction de la vitesse de tournette comme montré Fig. II- 6. Un recuit est ensuite effectué à 180°C pendant 1 h afin de former le film sol-gel.

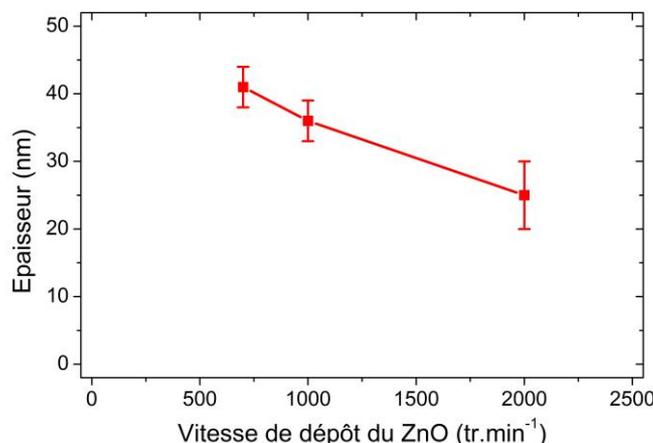


Fig. II- 6. Equivalence vitesse de dépôt-épaisseur mesurée par profilométrie mécanique des couches de ZnO sol-gel.

En début de thèse, la couche obtenue était relativement homogène. Mais certainement suite à un dysfonctionnement du spin-coater, l'aspiration permettant de maintenir le substrat s'est renforcée et la couche formée présente une croix en son centre. Ce problème est connu dans la microélectronique qui utilise massivement le dépôt à la tournette et est attribué à la différence de température entre le porte-substrat métallique et le substrat en verre. Lorsque l'OLED est allumée, la croix est très visible. Dans le même temps, Florence Archet, doctorante à l'IMS, a rencontré le même problème pour des cellules solaires organiques. Elle a ainsi développé un nouveau porte-substrat qui superposé au premier, permet de maintenir le substrat non plus par aspiration mais par une tenue mécanique sur les côtés comme montré Fig. II-7. Cette pièce a été réalisée à l'atelier de l'IMS par Serge Destor. Nous avons choisi de la faire en *Téflon*® pour qu'elle résiste aux solvants.



Fig. II-7. Porte-substrat en téflon développé par Florence Archet (à droite).

Dépôt de la couche de PEIE :

La littérature décrit l'importance de déposer de très fines couches de PEIE inférieures à 10 nm, dont la structure est représentée Fig. II- 8. Nous avons décidé de reprendre le protocole décrit par Zhou *et al.* [2], à savoir réaliser une solution de PEIE diluée à 0,5 wt% dans l'EGME et de la déposer à la tournette à la vitesse de 5000 tr.min⁻¹. Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de la couche de PEIE, nous avons choisi de faire varier la concentration de la solution autour de 0,5 wt% et de conserver la vitesse de dépôt. Le PEIE est fourni par *Sigma-Aldrich* sous forme de solution aqueuse (35-40 wt%). Il n'est pas fiable de prélever de petits volumes de cette solution par micropipette du fait de sa forte viscosité. Nous avons donc utilisé une balance afin de peser les quelques gouttes prélevées puis adapté la quantité de solvant nécessaire pour obtenir la concentration souhaitée. La solution est ensuite agitée au moins 12 h à température ambiante. Avant de l'utiliser, elle est filtrée via un filtre PTFE (polytétrafluoroéthylène) de 0,45 µm puis déposée à 5000 tr.min⁻¹ pendant 60s. Un recuit de 10 min à 120°C est ensuite effectué. Par la suite, nous allons montrer que la concentration optimale est 0,5 wt%, comme dans le protocole de Zhou *et al.* [2]. L'épaisseur de la couche obtenue à partir de cette solution a été mesurée par ellipsométrie au laboratoire de l'ISM (Institut des Sciences Moléculaires) de Bordeaux et a pour valeur 5 nm.

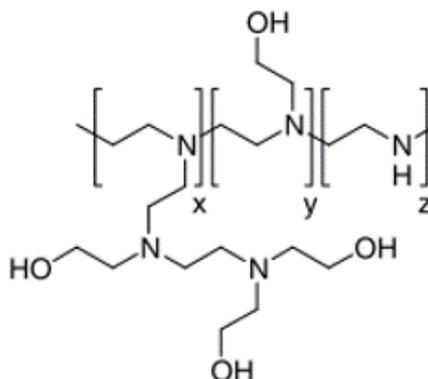


Fig. II- 8. Structure du polymère PEIE.

Dépôt de la couche de TPBi :

Nous allons montrer dans le chapitre 3 la nécessité d'utiliser un bloqueur de trou entre la couche de PEIE et la couche émissive. Pour cela, nous devons choisir un matériau capable de bloquer les trous, sans gêner l'injection des électrons. Il doit aussi être transparent et pouvoir être déposé par voie liquide, sans dissoudre les couches inférieures (ZnO, PEIE) et sans être lui-même dissous par les solvants de la couche émissive, dans notre cas, le toluène. Nous avons choisi de nous orienter vers le TPBi (2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phényl-1-H-benzimidazole). Cette petite molécule, dont la structure est montrée Fig. II- 9, peut être déposée soit par évaporation soit par voie liquide.

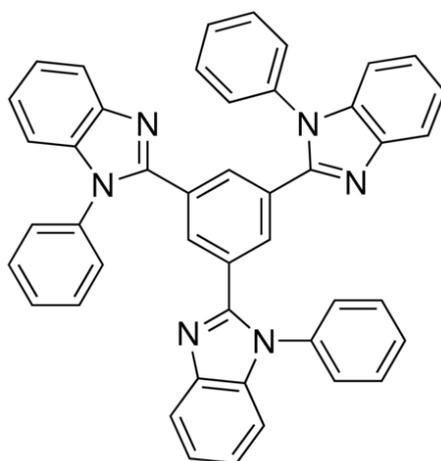


Fig. II- 9. Structure de la petite molécule de TPBi, utilisée comme HBL.

Par évaporation, Tao *et al.* ont montré qu'une simple couche de cette molécule suffisait à remplacer le couple évaporé BCP/AlQ₃ souvent utilisé [3]. Ce dernier est indissociable si l'objectif est à la fois d'injecter efficacement des électrons et bloquer les trous. En effet, le BCP a un niveau HOMO assez bas (-7 eV) pour bloquer les trous provenant de la HOMO du matériau émissif mais le niveau de sa LUMO (-3,5 eV) ne suffit pas pour injecter les électrons (Fig. II- 10). Il est donc associé au transporteur d'électrons AlQ₃ (HOMO: -5,8 eV, LUMO : -3 eV) qui ne pourrait pas bloquer les trous mais autorise une injection efficace des électrons. Tao *et al.* ont donc montré qu'une couche de TPBi évaporée pouvait effectivement avoir les deux rôles car ses niveaux HOMO et LUMO (-6,7 eV/-2,7 eV) sont adaptés [3].

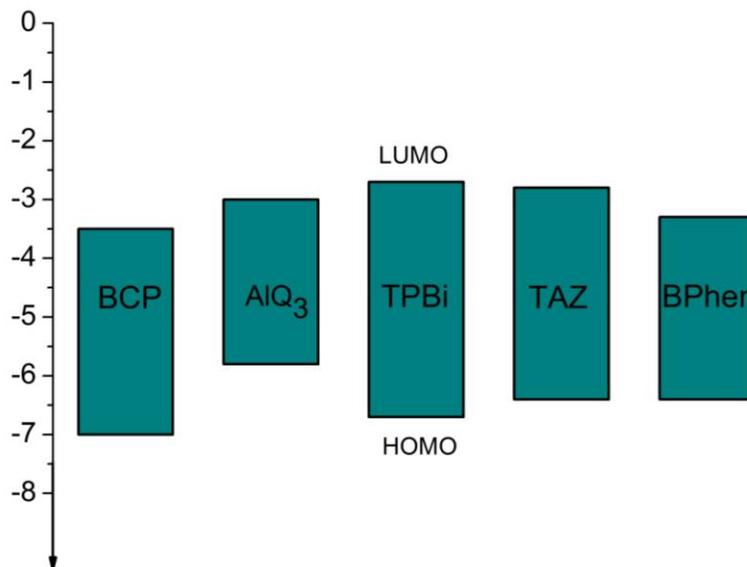


Fig. II- 10. Niveaux HOMO et LUMO des matériaux induisant un comportement EIL, HBL ou les deux.

Concernant le TPBi déposé par voie liquide, Liu *et al.* l'ont comparé à deux autres matériaux bloqueurs de trous dans une structure d'OLED directe : le TAZ (3-(4-biphényl)-4-phényl-5-(4-tert-butylphényl)-1,2,4-triazole) et le BPhen (4,7-diphényl-1,10-phénanthroline) [4]. Ces trois matériaux peuvent être déposés par voie liquide. La couche émissive étudiée par Liu *et al.* est composée d'un mélange de plusieurs matériaux dont les niveaux LUMO sont compris entre 2,2 eV et 2,4 eV : Ir(mppy)₃ (*tris*[2-(*p*-tolyl)pyridine]iridium (III)), TPD (*N,N'*-bis(3-méthylphényl)-*N,N'*-bis(phényl)-benzidine), PBD (2-(4-biphényl)-5-(4-tert-butylphényl)-1,3,4-oxadiazole) et PVK (poly(vinylcarbazole)) avec le ratio 6:9:24:61. Dans ces travaux, le TPBi est le matériau le plus avantageux car son niveau LUMO est plus bas que celui du TAZ et du BPhen, respectivement 2,7 eV contre 2,8 et 3,3 eV. Il est donc plus proche des niveaux LUMO des matériaux émissifs cités précédemment, permettant au TPBi d'injecter plus efficacement les électrons. Quant au niveau HOMO des trois matériaux, il est plus élevé pour le TPBi, 6,7 eV contre 6,4 eV pour les deux autres, créant ainsi une plus grande barrière énergétique avec la HOMO des matériaux émissifs, situées entre 5,5 et 6,2 eV. Dans ces travaux, l'ajout de TPBi conduit donc aux meilleures performances. Par ailleurs, une étude sur la température du recuit du TPBi a été menée contrairement aux deux autres matériaux. Dans notre cas, le SY a un niveau LUMO proche de 3 eV et un niveau HOMO à 5,4 eV, donc les trois matériaux cités dans ces travaux pourraient convenir pour injecter efficacement les électrons. Nous avons décidé d'intégrer le TPBi en tant que couche bloqueuse de trous dans la structure de nos iOLEDs en raison de son niveau HOMO plus important et de l'étude sur le recuit déjà réalisée.

Dans ces travaux, le solvant utilisé pour diluer le TPBi est le méthanol. Travaillant en structure directe, le TPBi est déposé sur la couche émissive et la majorité des matériaux émissifs ne sont pas solubles dans ce solvant. Dans le cadre de cette thèse, nous travaillons en structure inverse. Nous avons donc pensé à remplacer le méthanol par un autre solvant, l'éthanol. A priori, le ZnO, une fois recuit, et le PEIE, adsorbé à la surface du ZnO, ne

devraient pas être dissous lors du dépôt du TPBi mais ce point-là sera vérifié dans le chapitre 3.

La poudre de TPBi a été achetée chez *Sigma-Aldrich*. Le TPBi est utilisé en couche assez fine, de l'ordre de 15-20 nm. Une solution très diluée a été réalisée, $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$, tout d'abord avec du méthanol, puis de l'éthanol. Comme il est difficile de peser avec précision 0,1 ou 0,2 mg, nous avons choisi de réaliser des solutions de 20 mL de façon à peser des masses de 2 mg. La solution est ensuite chauffée à 80°C pendant 12h puis stockée sous agitation magnétique à température ambiante. Différentes vitesses de spin-coating et différents recuits ont été testés et seront décrits dans le paragraphe 3.3.

Après le dépôt de la couche de PEDOT:PSS, ZnO, PEIE ou TPBi, une partie de la couche est retirée comme illustrée Fig. II-2 dans l'introduction de la partie 2.1. Cela permet de reporter le contact de l'ITO sur le bord du substrat pour prendre tous les contacts en même temps avec une pince 3M comme montré Fig. II-2. Cette étape est réalisée avant le recuit grâce à un coton-tige légèrement imbibé du solvant adéquat. Il en sera de même après le dépôt de la couche émissive, que nous allons à présent décrire.

2.1.3. Dépôt de la couche émissive par enduction

Deux polymères émissifs ont été utilisés dans ces travaux. Ils sont tous les deux des dérivés du PPV. Ils sont déposés à la tournette en boîte à gants sous azote. Les solutions et les matériaux en poudre sont également conservés en boîte à gants.

Dépôt du SOL2496 :

Le premier est le poly[(9,9-dioctyl-2,7-divinylènefluorenylène)-alt-co-{2-méthoxy-5-(2-éthylhexyloxy)-1,4-phénylène}] (ou PFO-MEH-PPV) dont la structure est représentée Fig. II-11. Ce polymère a été acheté chez *Solaris Chem Inc.*, sous le nom de SOL2496. Mais une autre société, *American Dye Source Inc.*, le commercialise sous le nom d'ADS108GE. C'est sous ce dernier nom qu'en 2008, Khalifa *et al.* ont publié l'étude de ce polymère en structure directe qu'ils ont réalisée au laboratoire de l'IMS [1]. Ils ont notamment optimisé l'épaisseur de la couche de SOL2496 dans une structure ITO/PEDOT:PSS/SOL2496/LiF/Al et l'épaisseur optimale a été déterminée à 80 nm. Lorsque ces travaux de thèse ont débuté, ce polymère était déjà disponible au laboratoire et ayant déjà été optimisé, nous avons naturellement commencé à travailler avec celui-ci.

Pour fabriquer les OLEDs directes, nous avons utilisé une solution de SOL2496 diluée dans la cyclohexanone à 10 mg.mL^{-1} . Pour obtenir un film de 80 nm, cette solution a été déposée à la tournette à 1000 tr.min^{-1} pendant 60s. Le premier objectif concernant la fabrication des structures inverses est de déterminer quelle est l'épaisseur optimale de SOL2496. Pour cela, nous avons besoin de connaître l'évolution de l'épaisseur du film de SOL2496 selon les paramètres de dépôt. Nous avons donc dans un premier temps dissous le SOL2496 selon deux concentrations (10 et 20 mg.mL^{-1}) dans la cyclohexanone pour former les solutions EML1 et EML2. La Fig. II- 12 montre l'épaisseur de film mesurée par

profilomètre mécanique selon la vitesse de dépôt appliquée. Il est nécessaire d'utiliser les deux solutions pour obtenir une gamme large en épaisseur. Nous avons testé 7 épaisseurs de couches, allant de 40 à 200 nm. Nous verrons dans le chapitre 3 que l'épaisseur de SOL2496 donnant lieu aux iOLEDs les plus performantes est autour de 180 nm, soit la solution EML2 (20 mg.mL⁻¹) déposée à 2000 tr.min⁻¹.

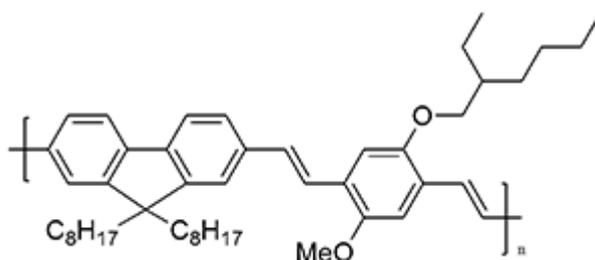


Fig. II- 11. Structure du polymère émissif SOL2496.

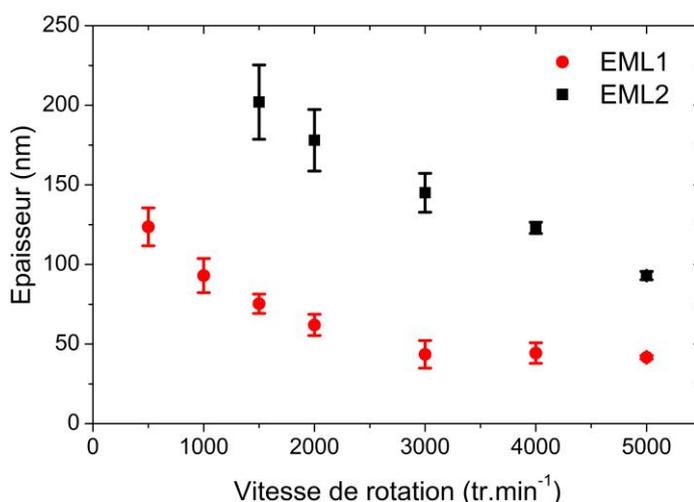


Fig. II- 12. Epaisseur de film obtenue de SOL2496 sur ITO/ZnO selon la vitesse de rotation et selon la solution utilisée (EML1 : 10mg.mL⁻¹ ; EML2 : 20 mg.mL⁻¹).

Dépôt du SuperYellow (SY) :

Afin d'obtenir des OLEDs plus performantes, nous avons rapidement décidé de remplacer le SOL2496 par le Super Yellow (SY). Il est commercialisé par Merck sous le nom PDY-132. Sa structure est représentée Fig. II-13. Selon Merck, une structure directe avec une couche de 80 nm de SY a pour performance 12 cd.A⁻¹. Ainsi, nous avons choisi ce polymère car ses performances sont relativement élevées pour un matériau fluorescent et de plus, il est très utilisé dans la littérature depuis de nombreuses années, principalement dans des structures d'OLEDs directes [5]–[16] dont les performances oscillent entre 6 et 14 cd.A⁻¹, suivant la structure utilisée. Ces données sont résumées dans le tableau en annexe 2. Ce polymère pouvant être utilisé dans des structures simples, telles que ITO/HIL/EML/EIL/cathode, il a notamment été utilisé dans des études visant à remplacer le PEDOT:PSS où à le doper, que ce

soit avec de l'oxyde de vanadium [9], [15], l'oxyde de tungsten [11] ou des matériaux réticulables [12]. Le SY a aussi été utilisé dans les LECs (*Light-emitting Electrochemical Cells*) [17]–[20] et les LEFETS (*Light-Emitting Field-Effect Transistors* ou OLETs) [14]–[16]. Bolink *et al.* ont montré en 2009 qu'il était aussi possible de fabriquer une iOLED à 8 cd.A^{-1} à partir du SY en l'incluant dans la structure ITO/ZnO/Cs₂CO₃/SY/MoO_x/Ag [24]. Ce n'est que récemment que d'autres articles ont étudié le SY en iOLED [25]–[27]. Par ailleurs, le SY a principalement été déposé à la tournette dans ces études mais il a aussi été montré qu'il était possible de déposer ce polymère par des méthodes pré-industrielles. Par exemple, Tseng *et al.* ont obtenu des OLEDs directes à 9 cd.A^{-1} en déposant le SY par induction à racle (ou doctor blade coating) [6] et Gilisen *et al.* $9,71 \text{ lm.W}^{-1}$ en déposant le SY par spray-coating, toujours en structure directe [16].

Nous pouvons donc trouver dans la littérature de nombreuses façons de mettre en œuvre le SY, néanmoins le principal solvant utilisé reste le toluène [8], [13], [15], [17], [18], [20], [23], [25], [27], [28]. Mais quelques rares études utilisent d'autres solvants, tels que le chlorobenzène [12], [24], [29], l'o-DCB [16] et le p-xylène [7]. En ce qui concerne l'épaisseur du SY généralement déposée, elle est située entre 60 et 80 nm dans les structures directes et 70 nm [25], [26] ou 80 nm [24] pour les structures inverses. Seuls Kim *et al.* ont fait le choix de déposer une couche très épaisse de SY, 230 nm pour des iOLEDs [27].

Le solvant utilisé ainsi que la concentration choisie sont très importants car des problèmes dus à la masse moléculaire élevée du SY peuvent survenir. Ainsi Snedden *et al.* ont expliqué les problèmes de gélification rencontrés lors de l'utilisation du SY [7]. Dans leur étude, une solution de SY ($3,05 \text{ mg.mL}^{-1}$ dans du p-xylène) a été chauffée pendant 30 min à 80°C puis laissée à température ambiante pendant 24h sous agitation continue. Ils ont alors constaté que la solution se présentait sous forme de gel, mais que le processus était réversible, puisqu'après chauffage à 80°C , la solution redevenait liquide et pouvait être déposée.

Avant de fabriquer des OLEDs, que ce soit directes ou inverses, nous avons donc étudié différents solvants pour diluer le SY : l'o-xylène, la cyclo-hexanone, le toluène et l'o-DCB (ortho-dichlorobenzène). Ce dernier présente l'avantage de dissoudre généralement plus facilement les composés organiques et est souvent utilisé comme référence mais c'est un solvant halogéné non autorisé dans l'industrie.

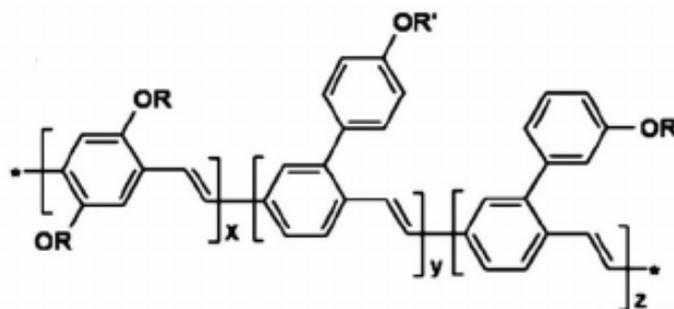


Fig. II-13. Structure du polymère émissif Super Yellow.

L'objectif ici est de trouver le solvant adéquat pour diluer le SY et former des couches comprises entre 50 et 100 nm, l'optimal devant se trouver entre 60 et 80 nm. Au cours des expériences, nous avons noté qu'il était difficile d'étaler une solution sur le substrat selon le solvant et la concentration utilisés. Le Tableau II-1 présente la qualité de l'étalement selon le solvant et la concentration utilisés. Pour toutes les solutions préparées, plus la concentration est élevée, moins la solution s'étale facilement sur le substrat, que ce soit sur ITO, verre, PEDOT:PSS ou ZnO. Un traitement de surface du substrat comme l'UV-O₃ n'améliore pas l'étalement. Le problème provient de la masse moléculaire élevée du SY, qui augmente la viscosité de la solution avec la concentration et entraîne ainsi un mauvais étalement.

o-xylène et cyclohexanone: les solutions de SY dans l'*o*-xylène et dans la cyclohexanone à 5 mg.mL⁻¹ s'étalent aussi bien sur le PEDOT :PSS que le ZnO et permettent de déposer des couches de SY entre 50 et 100 nm. L'objectif est donc atteint pour ces deux solvants mais nous verrons dans le chapitre 3 que les performances des OLEDs directes et inverses restent faibles. Il a donc fallu optimiser le dépôt du SY dans le toluène et dans l'*o*-DCB.

Toluène : Une solution de SY dans le toluène à 3 mg.mL⁻¹ s'étale facilement. Mais elle donne lieu à des couches trop fines : une vitesse de rotation de 1000 tr.min⁻¹ forme une couche de 60 ± 5 nm de SY. Il n'est pas recommandé de diminuer la vitesse de spin-coating en dessous de 1000 tr.min⁻¹ car des inhomogénéités peuvent apparaître au sein de la couche. Il est donc nécessaire d'utiliser une solution de SY à 5 mg.mL⁻¹ dans le toluène pour faire varier l'épaisseur de la couche autour de 70-80 nm. Mais l'étalement de la solution sur le substrat devient difficile. L'astuce a consisté à chauffer la solution à 80°C pendant 15min avant le dépôt à la tournette de façon à réduire sa viscosité.

o-DCB : Une solution de SY dans l'*o*-DCB à 3 mg.mL⁻¹ s'étale facilement mais donne aussi lieu à des couches trop fines. Augmenter la concentration de la solution à 5mg.mL⁻¹ dégrade la qualité de l'étalement sans pour autant obtenir des films de plus de 70 nm. Une solution concentrée à 7,5 mg.mL⁻¹ est donc nécessaire et est chauffée à 80°C avant le dépôt afin d'améliorer l'étalement.

L'étape de chauffe à 80°C pendant 15 min a donc été réalisée pour tous les dépôts de SY présentés dans ces travaux et les épaisseurs en fonction de la vitesse de dépôt ont été calibrées en incluant cette étape.

Tableau II-1. Etude de l'étalement du SY selon le solvant et la concentration utilisés.

Solution SOL2496 utilisée	Concentration de la solution (mg.mL ⁻¹)	Qualité de l'étalement
o-xylène	5	+
o-xylène	7,5	--
cyclo-hexanone	5	+
toluène	3	+++
toluène	5	--
o-DCB	3	++
o-DCB	5	-
o-DCB	7,5	-

La Fig. II- 14 montre les courbes épaisseurs de la couche de SY en fonction de la vitesse de spin-coating et de la solution utilisée (solvant et concentration). Cette optimisation a été réalisée sur substrat d'ITO/PEDOT:PSS (a) et sur substrat d'ITO/ZnO afin de réaliser respectivement des OLEDs directes et inverses. Concernant la solution de toluène sur ITO/ZnO, une plus large gamme d'épaisseurs a été testée. Ces résultats seront présentés dans le chapitre 3. Nous montrerons que le mode opératoire donnant les OLEDs les plus performantes est le suivant : une solution de 5 mg.mL⁻¹ de SY dans la toluène est agitée pendant 15 min à 80°C pour amorcer la dissolution, puis à 50°C pendant une nuit complète sous agitation en boîte à gants. 15 minutes avant le dépôt, elle est remise à 80°C puis déposée aux vitesses de 3000 tr.min⁻¹ sur ITO/PEDOT:PSS (OLEDs directes) et 2000 tr.min⁻¹ sur ITO/ZnO (iOLEDs). Dans les deux cas, cela donne une couche d'environ 80 nm.

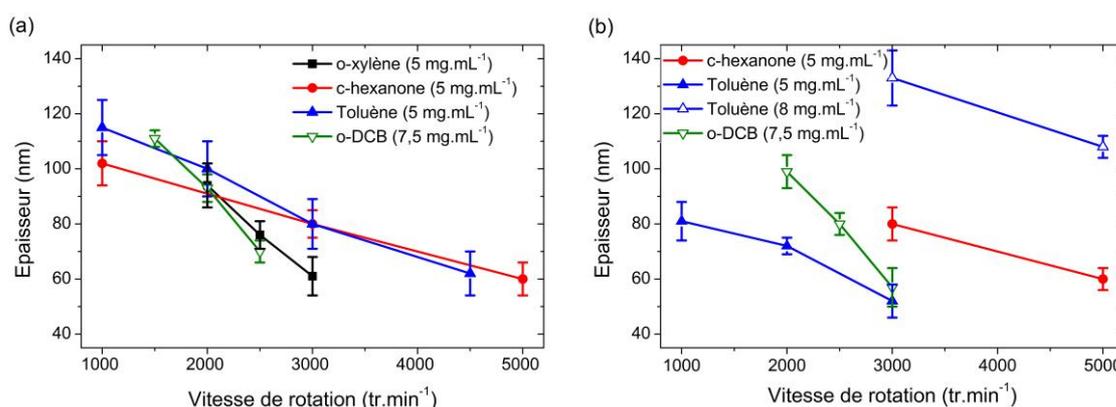


Fig. II- 14. Calibration de l'épaisseur de SY déposée en fonction de la vitesse de spin-coating sur substrat d'ITO/PEDOT:PSS (a) et sur substrat d'ITO/ZnO (b).

La couche émissive ayant été déposée, les échantillons sont ensuite transférés via un sas dans une boîte à gants dite sèche, par opposition à la boîte à gants de chimie, contenant des solvants. Les électrodes supérieures peuvent alors être évaporées.

2.1.4. Dépôt de l'électrode supérieure par évaporation sous vide

Les électrodes supérieures métalliques sont déposées par évaporation thermique sous vide secondaire ($< 4.10^{-6}$ mbar). L'évaporateur, *MB20G* de *Mbraun*, est situé aussi en boîte à gants. Le matériau à évaporer est placé dans un creuset en tungstène qui est chauffé par effet Joule. L'épaisseur déposée est mesurée in situ par une balance à quartz piézoélectrique. Les électrodes sont évaporées à travers un masque qui permet de définir quatre OLEDs dont chacune a une surface émissive de $10,5 \text{ mm}^2$.

Dépôt de la cathode métallique (OLEDs directes) :

Une première couche de 60 nm de calcium (Ca, *Neyco*) est déposée afin de favoriser l'injection des électrons puis s'ensuit le dépôt de 100 nm d'aluminium (Al, *Neyco*) qui permet de protéger la couche de Ca de l'oxydation.

Dépôt de l'anode métallique (iOLEDs) :

Une première couche de 10 nm de MoO_x (*Neyco*) puis une couche de 70 nm d'argent (Ag, *Neyco*) sont déposées.

Pour effectuer les caractérisations IVL, les OLEDs fabriquées sont ensuite transférées dans une autre boîte à gants non connectée à celle-ci. Une boîte de transfert est alors utilisée afin d'éviter un contact à l'air.

2.1.5. Encapsulation

L'encapsulation des dispositifs fabriqués n'a pas toujours été nécessaire. En effet, le matériel nécessaire pour mesurer les caractéristiques IVL des OLEDs se situe dans une boîte à gants sous atmosphère azotée. Il n'est donc pas nécessaire d'encapsuler les OLEDs. En revanche, nous avons réalisé des mesures transitoires d'électroluminescence à température ambiante hors boîte à gants, dans ce cas-là, nous avons encapsulé les OLEDs par la méthode suivante : des capots de verre $1,5 \times 1 \text{ cm}^2$ ont été nettoyés par un bain d'acétone puis isopropanol à l'ultrason. Les capots ont ensuite été intégrés en boîte à gants où ils ont subi un recuit de 2h à 120°C afin d'éliminer toute trace de solvant et d'eau. Cette étape est importante car une fois le capot déposé sur l'OLED et collé, les traces d'eau non chassées sont enfermées dans l'encapsulation et engendrent la détérioration de l'OLED. Une fois que les capots de verre sont à température ambiante, quelques gouttes de colle *NOA* sont déposées puis le capot de verre pressé sur l'OLED. L'OLED est ensuite placé 2 min dans un four UV afin de permettre la réticulation de la colle.

2.2. Structures et matériaux utilisés au LETI

De nombreux travaux ont été menés antérieurement à cette thèse, permettant de développer un mode opératoire systématique dans la fabrication des OLEDs au LETI, que ce soit dans la préparation des substrats, le dépôt des couches des OLEDs ou l'encapsulation. Dans le cadre de cette thèse, notre objectif est d'étudier l'influence d'une fine couche de

MoO_x dans une architecture d'OLED déjà optimisée auparavant, que ce soit en structure directe ou inverse. Dans cette partie, nous allons présenter le mode opératoire que nous avons appliqué et les outils utilisés pour cela.

2.2.1. Méthodes de fabrication

Le procédé de fabrication des OLEDs directes et inverses a lieu entièrement en salle blanche. Le substrat utilisé est le même pour les deux types de structure. L'objectif étant de travailler sur des OLEDs avec émission par le haut, il doit être opaque et réfléchissant. Il est constitué d'un wafer de silicium de 200 mm sur laquelle a été déposée l'électrode, servant d'anode dans les structures directes et de cathode dans les structures inverses. Il s'agit d'un empilement standard de la microélectronique. Un alliage constitué de 0,5% de Cu dans Al (Cu:Al) est déposé par PVD. Il est recouvert d'une couche fine de TiN (nitrure de titane) afin d'éviter l'oxydation de l'électrode en AlCu. Un masque a été utilisé pendant ces deux dépôts permettant la réalisation de 75 OLEDs. Ces étapes de fabrication sont réalisées par un sous-traitant, la société *Altis*. Après leur réception dans la salle blanche du LETI, les plaques subissent toutes le même traitement afin d'homogénéiser chaque surface : elles sont passées en étuve sous vide à 200°C pendant 12h pour évacuer l'humidité présente puis un plasma argon de 60s est réalisé sous vide secondaire pour nettoyer et passiver la surface de l'électrode inférieure. Contrairement au plasma oxygène qui oxyderait la couche de TiN, le plasma Ar reste doux et n'engendre aucune gravure de métal ni de résine et est connu pour éliminer les contaminations organiques.

Les couches organiques peuvent alors être déposées par évaporation thermique sous vide. Pour cela, le CEA LETI dispose de deux équipements de dépôt adaptés aux wafers 200 mm. Dans le cadre de ma thèse, nous avons fabriqué des plaques via les deux bâtis mais les plaques présentées dans le chapitre 5 ont toutes été fabriquées à partir du bâti *Sunicel Plus 200*, provenant de la société *Sunic System Ltd* et dont une photographie est montrée Fig. II-15. Il comprend une chambre pour le plasma Ar et plusieurs chambres de dépôt spécifiques dans lesquelles sont répartis les différents types de matériaux à évaporer, comme schématisé Fig. II-16. Ce bâti présente l'avantage d'éviter les contaminations et la plaque est gardée sous vide après avoir été traitée au plasma Ar. Il n'y a donc pas de remise à l'air. L'entrée se fait par une porte donnant sur l'atmosphère ambiante de la salle blanche, ce qui permet des chargements rapides depuis l'étuve, située à côté. Une fois les OLEDs évaporées, la sortie se fait directement dans la boîte à gants liée au cluster. Les déplacements de wafers entre les différentes chambres de dépôt, l'entrée et la sortie se fait par un bras-robot situé au centre des chambres.

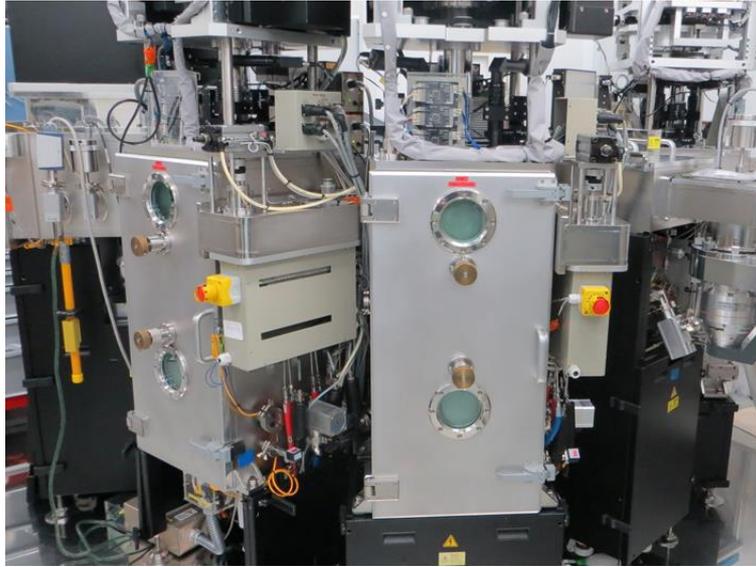


Fig. II-15. Arrière du bâti d'évaporation Sunicel Plus 200 de Sunic System Ltd.

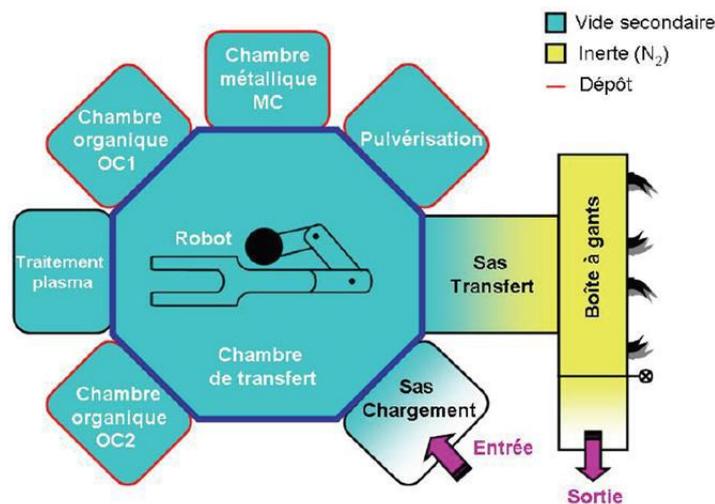


Fig. II-16. Schéma du bâti d'évaporation Sunicel Plus 200 de Sunic system Ltd.

2.2.2. Les différentes structures

Les structures des OLEDs directes et inverses sont présentées Fig. II-17. Elles sont construites à partir de couches de même épaisseur et même matériaux mais assemblées dans un ordre inversé. Ces deux structures résultent d'une longue étude antérieure menée par le CEA LETI. L'épaisseur de chaque couche organique a été étudiée afin d'augmenter l'efficacité électrique de la structure mais l'épaisseur totale des couches organiques a aussi été optimisée afin de mener à une efficacité optique optimale. L'électrode supérieure doit être semi-transparente puisque les OLEDs émettent la lumière par le haut. Il n'est cependant pas possible d'utiliser de l'ITO. Bien qu'il présente l'avantage d'une haute transmittance dans le

domaine du visible, le dépôt par pulvérisation cathodique détruit les couches organiques sous-jacentes. Des travaux antérieurs à cette thèse (thèse de Julien Boizot) ont été réalisés spécifiquement sur l'électrode supérieure en structure directe notamment en faisant varier le choix des matériaux métalliques (Ca, Al) et l'épaisseur déposée. Des simulations et des expériences ont été menées. Il s'avère qu'une couche de 15 nm d'argent donne lieu aux performances les plus élevées. Cette épaisseur permet de conserver une bonne conductivité de l'électrode qui est alors semi-transparente. Une couche de 1 nm de MoO_x a été déposée côté cathode sur la moitié du substrat grâce à un masque adapté couvrant la moitié de la surface. Cela permet d'avoir des OLEDs avec et sans MoO_x sur une même plaque, autrement dit avec les mêmes conditions expérimentales subies. Enfin, les OLEDs ont été encapsulées via un procédé que nous allons décrire ci-dessous.

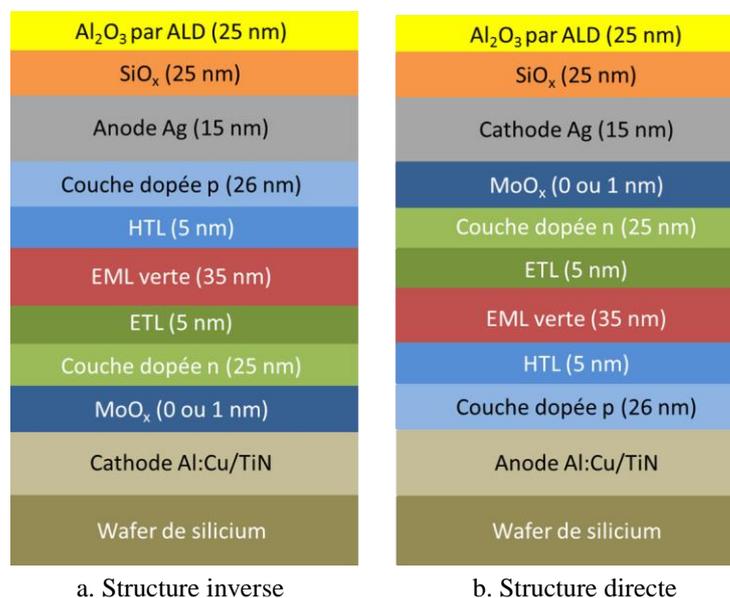


Fig. II-17. Architecture des OLEDs fabriquées au LETI par évaporation et encapsulées par ALD.

2.2.3. Encapsulation par ALD

Après l'évaporation des différentes couches, le wafer est transféré vers une autre boîte à gants en utilisant une boîte de transfert qui permet de protéger le wafer de l'air ambiant. L'électrode supérieure d'argent est en effet trop fine pour protéger les matériaux organiques. Le CEA LETI a développé et breveté un système d'encapsulation de multicouches minces déposés par ALD[30], [31]. Dans ces travaux, 25 nm d'alumine (Al_2O_3) ont été déposés par ALD. Les deux précurseurs utilisés sont l'eau et le TMA (tri-méthyle d'aluminium) et 250 monocouches sont déposées pour obtenir la bonne épaisseur.

A présent, nous allons expliquer les différentes caractérisations que nous avons effectuées, ce que ce soient sur des OLEDs ou couches minces fabriquées à l'IMS ou au CEA-LETI.

2.3. Méthodes de caractérisation des couches minces et des OLEDs

Cette partie a pour objectifs de présenter les différentes méthodes et appareils utilisés afin de caractériser les composants ou couches minces fabriqués. Dans un premier temps, nous présenterons les différents outils utilisés pour quantifier la qualité des électrodes fabriquées. Ensuite, nous montrerons comment les performances et les durées de vie des OLEDs ont été mesurées. Puis nous reviendrons sur les mesures TOF-SIMS réalisées au CEA-LETI qui nous permettent de visionner l'organisation des couches.

2.3.1. Caractérisations d'une électrode

Afin de caractériser les électrodes transparentes étudiées dans ces travaux, nous avons caractérisé leurs propriétés électriques (mesures de conductivité électrique, densité et mobilité des porteurs de charges), optiques (mesure de la transmittance optique) et structurales (rugosité). Les premiers travaux de cette thèse ayant pour objectif de fabriquer une cathode à faible travail de sortie, nous avons tout d'abord mesuré ce paramètre par sonde de Kelvin, présenté ci-après.

Sonde de Kelvin :

Les travaux de sortie des électrodes ont été mesurés par sonde de Kelvin à l'air [32], [33]. Le montage expérimental est montré Fig. II-18. Il est contenu dans une cage à Faraday afin d'éviter les perturbations électromagnétiques extérieures. Il est composé d'une électrode d'or vibrante reliée à l'électrode à caractériser par un circuit électrique. Ce dernier comprend une source de tension et un ampèremètre. Lorsque l'électrode d'or est approchée de l'électrode à caractériser, il se forme un condensateur dont le diélectrique est l'air. La capacité de ce condensateur varie périodiquement avec les oscillations de l'électrode d'or, induisant un courant alternatif dans le système. Les deux électrodes possédant des travaux de sortie différents, un transfert d'électrons a lieu du matériau possédant le travail de sortie le plus faible à celui dont le travail de sortie est le plus élevé. Cela crée une différence de potentiel électrostatique, appelé potentiel de Volta. Une tension est alors appliquée, afin de compenser le champ électrique lié au potentiel de Volta. A partir de la valeur de cette tension (U) et d'un calibrage préalable avec un échantillon HOPG (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) ($WF=4,475$ eV [34]), nous pouvons calculer le travail de sortie de l'électrode à caractériser :

$$WF = WF_{HOPG} + U \quad \text{Eq. II- 1}$$

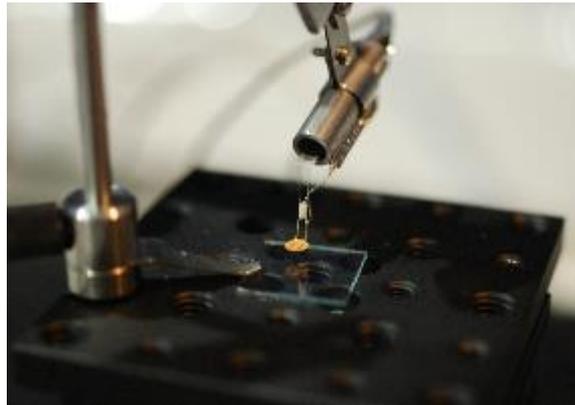


Fig. II-18. Montage de la sonde de Kelvin au laboratoire de l'IMS.

Facteur de mérite :

Pour quantifier la qualité d'une électrode transparente, un facteur de mérite est généralement utilisé. Il prend en compte la transmittance de l'électrode, qui doit être supérieure à 80%, et la résistance surfacique R_{\square} de cette électrode, qui doit être la plus faible possible. Pour calculer le facteur de mérite, plusieurs méthodes ont été proposées dans la littérature [35]. La première a été développée par Haacke en 1976 pour les couches minces dont la transmittance est inférieure ou égale à 90% [35]. Nous ne pouvons donc pas l'employer. Nous nous sommes tournés vers l'équation du régime volumique ci-dessous, adaptée d'une étude optoélectronique de films fins supraconducteurs [36] :

$$T(\%) = \left(1 + \frac{188,5}{R_{\square}} \times \frac{\sigma_{op}}{\sigma_{DC}}\right)^{-2} \quad \text{Eq. II- 2}$$

Où σ_{op} et σ_{DC} correspondent aux conductivités optique (conductivité électrique aux hautes fréquences) et électrique. Le facteur de mérite, correspondant au rapport de la conductivité électrique sur la conductivité optique s'exprime donc :

$$\frac{\sigma_{DC}}{\sigma_{op}} = \frac{188,5}{R_{\square} \times \left(T^{-\frac{1}{2}} - 1\right)} \quad \text{Eq. II- 3}$$

Où la transmittance est conventionnellement prise pour une longueur d'onde de 550 nm. Généralement, il est difficile d'obtenir une électrode ayant une haute transmittance et une faible résistivité. L'objectif est de trouver un compromis entre les deux, afin d'avoir un facteur de mérite convenable.

La transmittance a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible-proche IR (*Safas* modèle UV mc²) entre 300 et 1100 nm avec un pas de 2 nm. La résistivité des électrodes a été mesurée selon deux méthodes : par la méthode des 4 pointes à l'IMS et par la méthode de Van der Pauw au CEA-LETI.

Méthode des 4 pointes :

Quatre pointes métalliques alignées et équidistantes sont placées au centre de l'échantillon. Un courant est envoyé par un *Keithley 2400* entre les pointes situées aux deux extrémités (1 et 4 sur la Fig. II- 19 (a)). La tension est mesurée par le même *Keithley* entre les pointes 2 et 3. La résistance entre les pointes 2 et 3 peut être déterminée en divisant la tension mesurée par l'intensité appliquée. Dans le cas présent, l'épaisseur de l'électrode est négligeable par rapport à ses dimensions latérales. L'électrode peut donc être considérée comme « infinie » et les équipotentielles forment des cylindres (cas d'une couche mince) centrés sur la pointe 1 et dont le rayon est compris entre les pointes 2 et 3. Pour connaître la résistance surfacique R_{\square} , il faut intégrer les résistances infinitésimales :

$$dR = \rho \times \frac{dr}{\pi \times r^2} \quad \text{Eq. II- 4}$$

Les pointes étant équidistantes, la résistance surfacique R_{\square} exprimée en Ω/\square peut être calculée comme suit :

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \times \frac{U}{I} \quad \text{Eq. II- 5}$$

La résistivité moyenne ρ exprimée en $\Omega.cm$ est déterminée en multipliant R_{\square} par l'épaisseur de l'électrode.

Méthode de Van der Pauw :

Cette méthode s'applique pour des échantillons dont l'épaisseur est faible par rapport aux dimensions latérales. Quatre pointes métalliques sont déposées de façon symétrique au bord de l'échantillon. Contrairement à la méthode des 4 pointes, elles ne sont pas alignées comme montré Fig. II- 19 (b). Un courant est appliqué entre deux pointes consécutives (1 et 2) alors que la tension est mesurée entre les deux autres pointes (3 et 4). La résistance R_1 peut être calculée en divisant la tension U_{34} par l'intensité I_{12} . Comme l'électrode peut ne pas être strictement carrée, les résistances $R_2=V_{41}/I_{23}$, $R_3=V_{12}/I_{34}$ et $R_4=V_{23}/I_{41}$ sont aussi mesurées. La résistivité de l'électrode est ensuite calculée selon :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \bar{R} \times e \times F \left(\frac{R_1}{R_2} \right) \quad \text{Eq. II- 6}$$

Où \bar{R} est la moyenne des quatre résistances, e l'épaisseur de l'électrode, et F un facteur de correction compris entre 0 et 1 qui prend en compte l'aspect asymétrique éventuel de l'échantillon. Dans le cas des électrodes carrées étudiées, F est égal à 1.

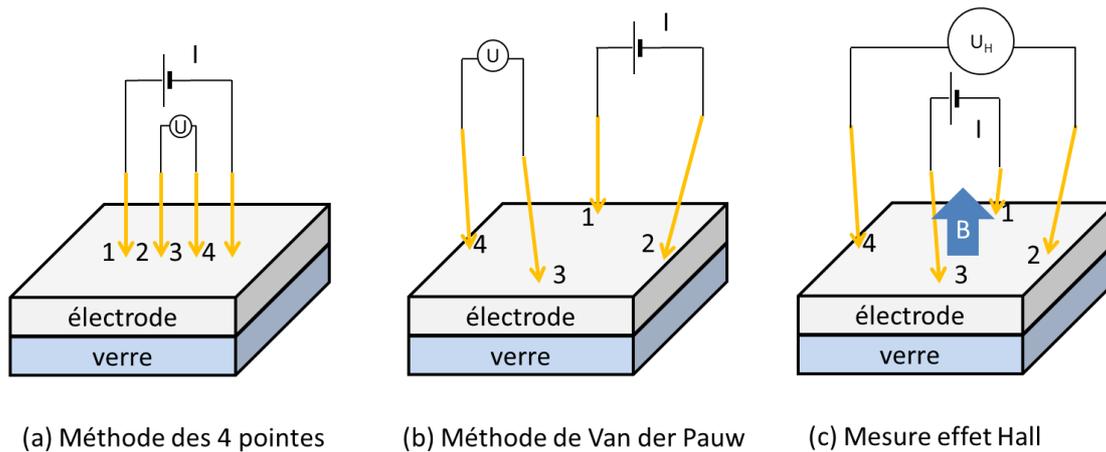


Fig. II- 19. Mesure de la résistivité d'une électrode par la méthode des 4 pointes (a) ou la méthode de Van der Pauw (b). Mesure effet Hall (c).

Mesures effet Hall :

L'objectif des mesures par effet Hall est de déterminer la concentration des porteurs de charges et leur mobilité au sein d'un matériau conducteur. Benoit Dugrenil, doctorant CIFRE à CEA-Microoled, a réalisé ces mesures (ainsi que celles de Van der Pauw) au CEA-LETI sur les trois électrodes étudiées : ITO, AZO et SnO₂. La mesure de résistivité par la méthode de Van der Pauw et les mesures effet Hall ont été réalisés en même temps car le même dispositif est utilisé. Dans le cas de l'effet Hall, l'électrode est placée dans un champ magnétique perpendiculaire au courant, qui est appliqué cette fois-ci entre les points 1 et 3 Fig. II- 19 (c). En présence du champ magnétique, la force de Lorentz dévie la trajectoire des électrons. Leur accumulation d'un côté crée la tension de Hall U_H entre les pointes 2 et 4. Les porteurs de charges sont déviés dans un sens ou dans l'autre en fonction de leur signe.

D'un point de vue pratique, on mesure la différence de potentiel U_H qui apparaît entre les électrodes 2 et 4, appelée tension de Hall ainsi que le courant I et le champ magnétique B .

Comme les électrodes peuvent être légèrement asymétriques, la mesure doit être ensuite réalisée en faisant traverser le courant entre les pointes 2 et 4 ou en inversant le sens du courant entre les pointes 1 et 3, ce que nous avons choisi de faire.

Nous avons vu les techniques de caractérisation électriques et optiques effectuées dans ces travaux sur les différentes électrodes. Nous avons utilisé une dernière technique afin de déterminer l'état de surface des couches étudiées.

Microscopie à force atomique (AFM) :

Cette technique a permis de caractériser la surface des électrodes à l'échelle nanométrique. Pour cela, un levier muni d'une pointe est approché de très près de la surface à caractériser, créant des forces atomiques entre le bout de la pointe et la surface du substrat. Cela entraîne une déflexion du levier dont l'amplitude est mesurée grâce à un laser focalisé sur le levier. Parmi les différents modes de mesures, celui utilisé dans cette thèse est appelé « tapping ». La pointe vient frôler la surface de l'échantillon par intermittence grâce à la vibration du levier,

excité par un bimorphe piézoélectrique à sa fréquence de résonance et à une amplitude choisie.

Microscopie électronique à balayage par transmission (STEM) :

Cette technique permet de caractériser l'épaisseur des couches dans des systèmes multicouches, la morphologie des matériaux en coupe et leur structure (amorphe ou cristalline). Un faisceau d'électrons est envoyé sur l'échantillon à étudier. Ceux-ci interagissant avec la matière de l'échantillon, l'image électronique obtenue puis transformée en image optique dépend des caractéristiques de la couche citées préalablement. L'analyse par STEM permet d'obtenir des images dont la résolution peut atteindre 0,1 nm.

2.3.2. Caractérisations IVL et durées de vie

Caractérisations IVL :

La caractérisation des OLEDs a pour objectif de mesurer le courant et la luminance selon la tension appliquée à l'OLED : nous obtenons alors deux courbes, IV(courant-tension) et LV (luminance-tension).

Les OLEDs fabriquées à l'IMS ont été caractérisées dans un boîtier noir hermétique afin de ne laisser passer aucune lumière. Seul un trou a été percé permettant le passage de la photodiode en silicium (S2281-01 de Hamamatsu) et maintenue à une distance fixe de l'OLED. Cette photodiode est reliée à un amplificateur transimpédance (C9329 de Hamamatsu) qui va convertir proportionnellement le photocourant en tension comprise entre 0 et 8V. Cette dernière est mesurée par un Keithley Sourcemeter 4200. Le signal de sortie est proportionnel à l'éclairement émis par l'OLED. Afin d'obtenir les valeurs de luminance à partir du signal de sortie de la photodiode, nous devons utiliser un luminancemètre pour calibrer le système. Nous fixons l'OLED à une certaine tension et mesurons tout d'abord le signal de sortie de la photodiode. Puis la luminance correspondante est mesurée par le luminancemètre. Nous obtenons ainsi un facteur correctif entre les deux valeurs. Nous répétons cette étape de calibration pour plusieurs tensions afin d'améliorer la précision de la mesure. Ensuite, toutes les valeurs sont multipliées par le facteur correctif afin de tracer la luminance en fonction de la tension appliquée à l'OLED.

Nous avons mesuré les caractéristiques IVL des plaques du LETI rapidement au CEA LETI afin de vérifier que les OLEDs fonctionnaient puis plus de mesures ont été réalisées à l'IMS afin de pouvoir comparer les résultats. Comme ce sont des wafers 200 mm en émission par le haut, nous ne pouvons pas utiliser le boîtier de mesure utilisé pour les OLEDs fabriquées à l'IMS. Nous avons réutilisé le système développé au CEA LETI que nous pouvons voir Fig. II-21: il s'agit d'un support en forme de plateau pouvant accueillir le wafer et comportant à son extrémité un levier. Au bout de ce levier sont fixées des pointes pour la prise de contact. Quatre OLEDs peuvent être connectées en même temps car huit pinces sont présentes. Cependant, comme nous utilisons le système de photodiode connectée au Keithley via un amplificateur, nous avons mesuré une seule OLED à la fois. Ce système de pinces s'est

révélé pratique dans le cadre de l'étude de vieillissement des plaques LETI, puisque nous avons pu lancer plusieurs vieillissements à la fois.

Durées de vie :

Nous avons mené une étude de dégradation des OLEDs fabriquées au LETI et détaillées dans le chapitre 5. Pour cela, nous avons construit quatre bancs de durée de vie à partir de plaques électroniques dont l'une a été photographiée Fig. II- 20. Une tension est injectée grâce aux câbles situés en (a) reliés à un générateur de tension E qui alimente les quatre bancs via une connexion en parallèle, comme montré Fig. II-21. Le circuit est ensuite constitué d'un régulateur de tension linéaire LM317, montré en (b) (686-9717, *Radiospare*) qui possède une entrée V_{in} (connectée au générateur de tension via (a)), une sortie V_{out} et une patte d'ajustement ADJ, connectées à un potentiomètre P. Cette résistance variable est intégrée dans le circuit en (c). La sortie du régulateur de tension linéaire est ensuite connectée à une des deux électrodes de l'OLED et l'autre électrode de l'OLED au générateur de tension via les câbles (d). Le circuit électrique est représenté Fig. II- 20. Une tension est définie sur l'unique générateur de tension puis grâce aux quatre potentiomètres installés sur chaque banc, nous pouvons régler indépendamment la densité de courant que nous souhaitons appliquer à chaque iOLED. Les mesures de tension et luminance ne sont pas automatiques. Nous devons régulièrement les mesurer via le multimètre connectés aux câbles (e) Fig. II- 20 et au luminancemètre déjà utilisé auparavant pour calibrer la photodiode dans les mesures IVL. En début de vieillissement, les mesures se font toutes les heures pendant un jour puis une ou deux fois par jour suffisent. Bien que les mesures se fassent manuellement, ces bancs de durée de vie sont avantageux car ils permettent la dégradation de quatre OLEDs simultanément sans réquisitionner beaucoup de matériel. Il est important de noter que les bancs de durée de vie ont été placés dans une salle noire isolée pour éviter toute perturbation extérieure.

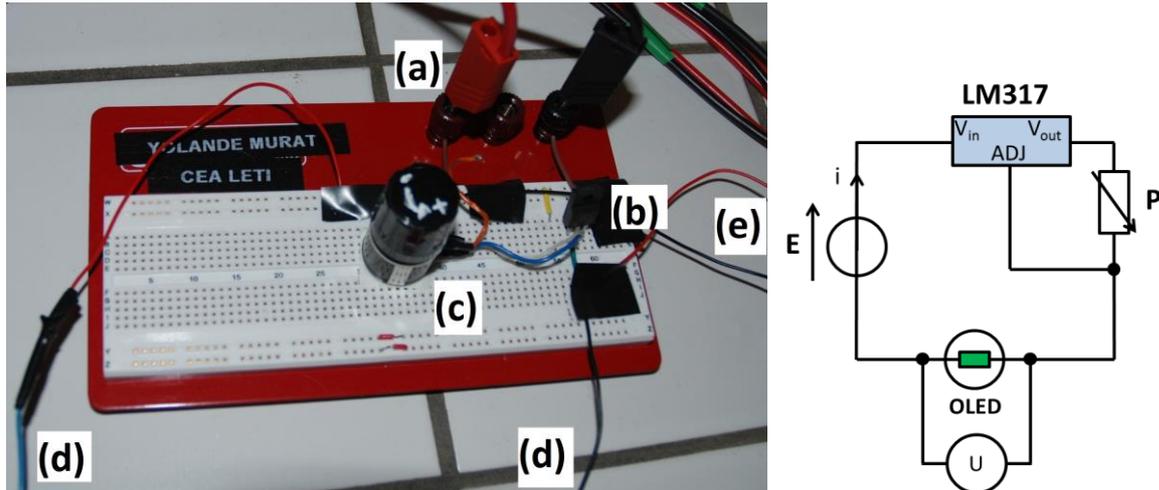


Fig. II- 20. Banc de durée de vie construit à partir d'une plaque électronique et son schéma électrique correspondant: (a) entrée et sortie reliées au générateur de tension E , (b) régulateur de tension linéaire LM317, (c) potentiomètre P permettant de régler le courant qui va traverser l'OLED, (d) connections aux deux électrodes de l'OLED étudiée, (e) câbles connectés parallèlement au circuit permettant de mesurer la tension U tout le long du vieillissement.

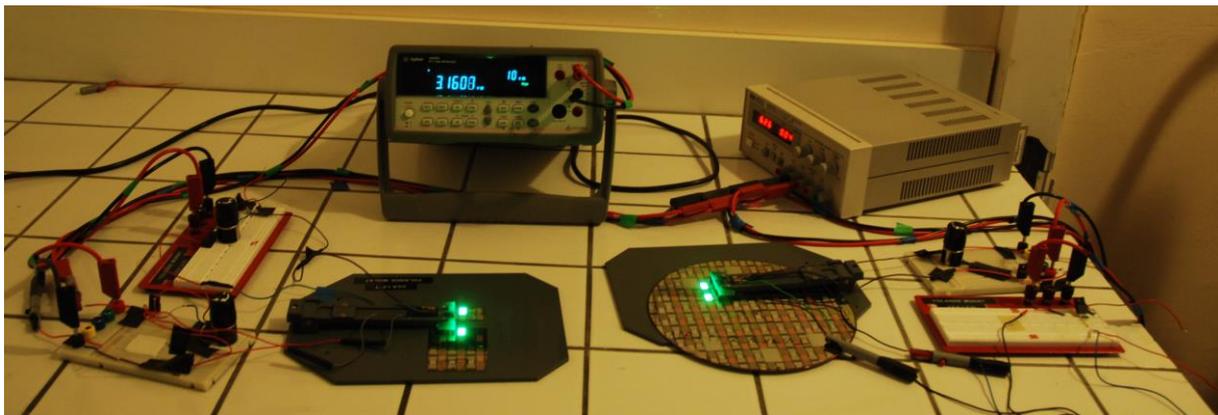


Fig. II-21. Bancs de durée de vie manuels connectés à quatre OLEDs, à un seul générateur de tension et à un tensiomètre.

A partir des valeurs de tension, courant et luminance, les rendements énergétique et quantique des OLEDs peuvent être quantifiés.

Le rendement énergétique est appelé plus couramment efficacité lumineuse et s'exprime en $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$. Il correspond au rapport de la puissance lumineuse émise par la puissance électrique dépensée :

$$\eta_e = \frac{L \times \pi \times S}{U \times I} \quad \text{Eq. II- 7}$$

où L est la luminance, S la surface émissive de l'OLED, U la tension appliquée et I le courant traversant l'OLED.

Quant au rendement quantique, il correspond au rapport du nombre de photons émis par le nombre de charges injectées. Il est important de noter qu'une certaine partie des photons générés ne sont pas émis vers l'extérieur de l'OLED car ils peuvent être réabsorbés ou

réfléchis le long des couches minces et du substrat. C'est pourquoi nous distinguons le rendement interne et le rendement externe, couramment appelé efficacité en courant. Ce dernier est le rapport du nombre de photons émis vers l'extérieur par le nombre de charges injectées :

$$\eta_q = \frac{L \times S}{I} \quad \text{Eq. II- 8}$$

Il s'exprime en cd.A^{-1} .

Il est difficile d'estimer le rendement interne car il dépend des propriétés optiques de l'OLED telle que l'indice de réfraction des couches ou la dimension et le type de substrat. Les couches organiques ayant un indice de réfraction autour de 1,6, il est généralement admis que le rendement externe correspond à 20% du rendement interne.

2.3.3. TOF-SIMS

Afin d'analyser les profils de composition des couches, notamment le PEIE et le TPBi (chapitre 4, 4.1.), nous avons utilisé la technique de TOF-SIMS (Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol). Cette technique utilise un faisceau d'ions primaires pulsé qui pulvérise et ionise les espèces présentes à la surface. Les ions résultants, appelés secondaires, sont accélérés par un spectromètre de masse à temps de vol qui les analyse en masse. En effet, le temps de parcours des ions secondaires est proportionnel à la racine carrée de leurs masses. Une source pulsée d'ions primaires Bi^{3+} (30 keV, 25 pA) a été utilisée pour abraser la surface de l'échantillon étudié. Le TOF-SIMS utilisé présente la particularité de posséder une source d'ions à clusters gazeux, permettant d'obtenir des fragments moléculaires entiers. Nous avons utilisé des clusters d'ions argon. Pour tracer des profils de concentration, il faut alterner les séquences d'abrasion (par faisceau d'ions qui est différent de celui utilisé pour la mesure) et d'acquisition. L'acquisition de profils de composition en profondeur est une opération qui peut durer de quelques minutes à une heure, selon la profondeur à sonder et la résolution recherchée. Pour chaque point de mesure, un spectre de masse complet est enregistré. Par ailleurs, des images peuvent être réalisées en TOF-SIMS. Cette technique est performante car elle donne des informations moléculaires très spécifiques à très haute sensibilité (ppm) avec une résolution latérale de l'ordre du micromètre et une résolution en profondeur jusqu'à l'échelle nanométrique. En revanche, c'est une technique d'analyse destructive, entraînant l'endommagement des surfaces analysées au cours du profil en profondeur. L'instrument TOF-SIMS fonctionne sous ultra vide.

Nous avons choisi d'utiliser cette technique car la dégradation des échantillons n'a pas d'importance dans notre cas. Généralement, nous avons étudié des structures d'OLEDs non complètes. De plus, ces analyses font parties d'un projet mené par un groupe de recherche au CEA-LETI : le doctorant Eric Langer et son encadrant Jean-Paul Barnes ont pour objectif de développer la technique TOF-SIMS pour l'analyse en surface de couche organique.

L'instrument utilisé appelé FIB TOF-SIMS GCIB est un TOF-SIMS 5 du fournisseur *IonTOF GmbH*. Il est décrit en détails dans la thèse de Tanguy Terlier [37], anciennement

doctorant au CEA-LETI. Nous verrons dans le chapitre 4 (4.1.) les résultats obtenus à partir des mesures TOF-SIMS.

2.4. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons expliqué les différentes techniques mises en œuvre pour fabriquer les OLEDs directes et inverses, que ce soit à l'IMS ou au LETI ainsi que les matériaux utilisés. Nous avons aussi détaillé les techniques de caractérisation mis en œuvre sur les dispositifs complets. Nous avons aussi réalisé des études sur des électrodes simples ou des structures non complètes afin de mieux comprendre le fonctionnement des OLEDs et ainsi améliorer leurs performances. Nous allons à présent détailler les résultats obtenus et les améliorations réalisées sur les dispositifs fabriqués à l'IMS.

2.5. Bibliographie

- [1] M. Ben Khalifa, G. Wantz, J. P. Parneix, and L. Hirsch, "Multilayer fluorescent polymer light emitting diode with low voltage and high efficiency." *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 41, pp. 29–32, 2008.
- [2] Y. Zhou *et al.*, "A universal method to produce low-work function electrodes for organic electronics," *Science*, vol. 336, no. 6079, pp. 327–32, Apr. 2012.
- [3] Y. Tao, Q. Wang, C. Yang, C. Zhong, J. Qin, and D. Ma, "Multifunctional triphenylamine/oxadiazole hybrid as host and exciton-blocking material: High efficiency green phosphorescent OLEDs using easily available and common materials," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 17, pp. 2923–2929, 2010.
- [4] Z.-Y. Liu *et al.*, "Solution-processed small molecular electron transport layer for multilayer polymer light-emitting diodes," *Synth. Met.*, vol. 161, no. 5–6, pp. 426–430, 2011.
- [5] X. Gong *et al.*, "High-performance polymer light-emitting diodes fabricated with a polymer hole injection layer High-performance polymer light-emitting diodes fabricated with a polymer hole injection layer," vol. 183, no. 2003, pp. 1–4, 2003.
- [6] S. R. Tseng, H. F. Meng, K. C. Lee, and S. F. Horng, "Multilayer polymer light-emitting diodes by blade coating method," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 15, pp. 1–5, 2008.
- [7] E. W. Snedden, L. a. Cury, K. N. Bourdakos, and a. P. Monkman, "High photoluminescence quantum yield due to intramolecular energy transfer in the Super Yellow conjugated copolymer," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 490, no. 1–3, pp. 76–79, 2010.
- [8] H. Youn and M. Yang, "Solution processed polymer light-emitting diodes utilizing a ZnO/organic ionic interlayer with Al cathode," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 24, pp. 2–5, 2010.
- [9] H. Lee, Y. K. Kim, and C. Lee, "P-111: Improved Performances in Phosphorescent Organic Light-emitting Diodes using Solution-processed Vanadium Pentoxide as a Hole Injection Layer," *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, vol. 43, no. 1, pp. 1477–1480, 2012.
- [10] G. a. H. Wetzelaer, a. Najafi, R. J. P. Kist, M. Kuik, and P. W. M. Blom, "Efficient electron injection from solution-processed cesium stearate interlayers in organic light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 5, p. 053301, 2013.

- [11] J. H. Youn *et al.*, “Improving the lifetime of a polymer light-emitting diode by introducing solution processed tungsten-oxide,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, pp. 3250–3254, 2013.
- [12] S. J. Cha, S. N. Cho, W. H. Lee, H. S. Chung, I. N. Kang, and M. C. Suh, “Thermally cross-linkable hole transport polymers for solution-based organic light-emitting diodes,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 35, no. 8, pp. 807–812, 2014.
- [13] D. Costenaro, F. Carniato, G. Gatti, and C. Bisio, “Organo-modified ZnO nanoparticles : tuning of the optical properties for PLED device fabrication,” *New J. Chem.*, vol. 38, pp. 6205–6211, 2014.
- [14] C. Y. Bin Ng *et al.*, “High efficiency solution processed fluorescent yellow organic light-emitting diode through fluorinated alcohol treatment at the emissive layer/cathode interface,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 1, p. 015106, 2014.
- [15] J. Kim, A. Kanwat, H. M. Kim, and J. Jang, “Solution processed polymer light emitting diode with vanadium-oxide doped PEDOT:PSS,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 212, no. 3, pp. 640–645, 2015.
- [16] K. Gilissen *et al.*, “Ultrasonic spray coating as deposition technique for the light-emitting layer in polymer LEDs,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 20, pp. 31–35, 2015.
- [17] L. Edman, M. a. Summers, S. K. Buratto, and A. J. Heeger, “Polymer light-emitting electrochemical cells: Doping, luminescence, and mobility,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 11, pp. 1–7, 2004.
- [18] Y. Shao, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, “Long-lifetime polymer light-emitting electrochemical cells,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 3, pp. 365–370, 2007.
- [19] Z. Yu, M. Wang, G. Lei, J. Liu, L. Li, and Q. Pei, “Stabilizing the dynamic p-i-n junction in polymer light-emitting electrochemical cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, no. 5, pp. 367–372, 2011.
- [20] A. Sandström, A. Asadpoordarvish, J. Enevold, and L. Edman, “Spraying light: Ambient-air fabrication of large-area emissive devices on complex-shaped surfaces,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 29, pp. 4975–4980, 2014.
- [21] J. S. Swensen, C. Soci, and A. J. Heeger, “Light emission from an ambipolar semiconducting polymer field-effect transistor,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 25, pp. 1–3, 2005.
- [22] E. B. Namdas *et al.*, “High performance light emitting transistors High performance light emitting transistors,” vol. 183304, no. 2008, pp. 2006–2009, 2016.
- [23] K. Tandy, M. Ullah, P. L. Burn, P. Meredith, and E. B. Namdas, “Unlocking the full potential of light emitting field-effect transistors by engineering charge injection layers,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 14, no. 11, pp. 2953–2961, 2013.
- [24] H. J. Bolink, E. Coronado, J. Orozco, and M. Sessolo, “Efficient polymer light-emitting diode using air-stable metal oxides as electrodes,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 1, pp. 79–82, 2009.
- [25] S. Höfle, A. Schienle, M. Bruns, U. Lemmer, and A. Colmann, “Enhanced electron injection into inverted polymer light-emitting diodes by combined solution-processed zinc oxide/polyethylenimine interlayers,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 17, pp. 2750–2754, 2014.

- [26] S. Höfle, A. Schienle, C. Bernhard, M. Bruns, U. Lemmer, and A. Colmann, “Solution processed, white emitting tandem organic light-emitting diodes with inverted device architecture,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 30, pp. 5155–5159, 2014.
- [27] Y. H. Kim, T. H. Han, H. Cho, S. Y. Min, C. L. Lee, and T. W. Lee, “Polyethylene imine as an ideal interlayer for highly efficient inverted polymer light-emitting diodes,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 24, pp. 3808–3814, 2014.
- [28] H. Lee, Y. Kwon, and C. Lee, “Improved performances in organic and polymer light-emitting diodes using solution-processed vanadium pentoxide as a hole injection layer,” *J. Soc. Inf. Disp.*, vol. 20, no. 12, pp. 640–645, 2012.
- [29] S. Gambino, A. K. Bansal, and I. D. W. Samuel, “Comparison of hole mobility in thick and thin films of a conjugated polymer,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 11, no. 3, pp. 467–471, 2010.
- [30] T. Maindron, J. Y. Simon, E. Viasnoff, and D. Lafond, “Stability of 8-hydroxyquinoline aluminum films encapsulated by a single Al₂O₃ barrier deposited by low temperature atomic layer deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 23, pp. 6876–6881, 2012.
- [31] T. Maindron *et al.*, “Investigation of Al₂O₃ barrier film properties made by atomic layer deposition onto fluorescent tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium molecular films,” *Thin Solid Films*, vol. 548, pp. 517–525, 2013.
- [32] M. Nonnenmacher, M. P. O’Boyle, and H. K. Wickramasinghe, “Kelvin probe force microscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, no. 25, pp. 2921–2923, 1991.
- [33] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, and S. Lee, “Kelvin probe force microscopy and its application,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 66, no. 1, pp. 1–27, 2011.
- [34] W. N. Hansen and G. J. Hansen, “Standard reference surfaces for work function measurements in air,” *Surf. Sci.*, vol. 481, no. 1–3, pp. 172–184, 2001.
- [35] G. Haacke, “New figure of merit for transparent conductors,” *J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 9, pp. 4086–4089, 1976.
- [36] R. E. Glover and M. Tinkham, “Conductivity of superconducting films for photon energies between 0.3 and 40kTc,” *Phys. Rev.*, vol. 108, no. 2, pp. 243–256, 1957.
- [37] T. Terlier, “Analyse par ToF-SIMS de matériaux organiques pour les applications en électronique organique,” 2015.

Chapitre III

Développement d'une iOLED fabriquée par
voie liquide

Table des matières

CHAPITRE III. DEVELOPPEMENT D'UNE IOLED FABRIQUEE PAR VOIE LIQUIDE.....	105
3.1. ETUDE D'UNE CATHODE A FAIBLE TRAVAIL DE SORTIE	105
3.1.1. Diminution du travail de sortie	105
3.1.2. Transparence de l'électrode	107
3.1.3. Résistance surfacique et facteur de mérite	108
3.1.4. Diminution de la rugosité	109
3.2. IOLED PERFORMANTE A BASE D'UN POLYMER EMISSIF	111
3.2.1. Optimisation de l'EIL.....	111
3.2.2. Optimisation de la couche émissive à base de Super Yellow.....	115
3.3. MESURES DES MOBILITES DANS LE SY.....	118
3.3.1. Détermination du porteur de charge majoritaire dans le SY :.....	118
3.3.2. Mesures transitoires d'électroluminescence (EL)	119
3.4. NECESSITE D'UN BLOQUEUR DE TROU DANS LA STRUCTURE INVERSE	122
3.4.1. Modélisation sur Setfos	123
3.4.2. Vérification des propriétés de l'électrode.....	126
3.4.3. Composants électroluminescents	128
3.5. MESURES TRANSITOIRES A DIFFERENTES TEMPERATURES	132
3.6. CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	139
3.7. BIBLIOGRAPHIE.....	139

Chapitre III. Développement d'une iOLED fabriquée par voie liquide

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la fabrication d'une OLED inverse par voie liquide. Nous avons vu dans les chapitres précédents que le premier frein technologique à résoudre concerne le travail de sortie de la cathode, qui doit être faible afin que les électrons puissent être injectés dans la LUMO du matériau émissif. Une fois cette étape réalisée, une structure inverse peut être construite à partir de cette cathode. Pour cela, deux matériaux émissifs ont été utilisés et optimisés afin d'atteindre les performances des OLEDs directes utilisant ces mêmes matériaux émissifs. Des couches interfaciales ont également été étudiées afin d'injecter ou de bloquer les charges et ainsi d'augmenter les performances des OLEDs.

3.1. Etude d'une cathode à faible travail de sortie

L'objectif de ce premier travail est d'étudier les propriétés physiques de la nouvelle électrode construite à partir de l'ITO et du PEIE déposé par voie liquide. L'évolution du travail de sortie, de la résistance surfacique et de la transparence ont donc été étudiés suivant l'épaisseur de la couche de PEIE déposée et les recuits appliqués.

3.1.1. Diminution du travail de sortie

La mesure du travail de sortie de chaque électrode a été réalisée par sonde de Kelvin à l'air. Pour chaque paramètre, trois substrats ont été fabriqués. La moyenne et les écart-types associés seront ainsi présentés dans chaque figure de la section qui suit.

Dans un premier temps, l'influence de la couche de ZnO déposée sur ITO a été étudiée selon deux paramètres, l'épaisseur et la durée du recuit appliquée. L'épaisseur de la couche de ZnO déposée a été modifiée via les paramètres de spin-coating utilisés. La Fig. III-1 ci-dessous montre que le travail de sortie diminue de 0,5 eV avec l'ajout de ZnO sur l'ITO. En revanche, peu de variations sont observées selon l'épaisseur de la couche déposée et la durée du recuit réalisé. Le travail de sortie de la cathode ITO/ZnO est encore trop élevé pour injecter efficacement les électrons dans la LUMO des matériaux émissifs. Des dispositifs électroluminescents ont été fabriqués et ont conduits à de faibles performances, confirmant cette conclusion. Ils seront présentés dans la section 3.2. Il est donc nécessaire de diminuer le travail de sortie, notamment par l'application du polymère PEIE présenté dans le chapitre 1 partie 1.3.3.

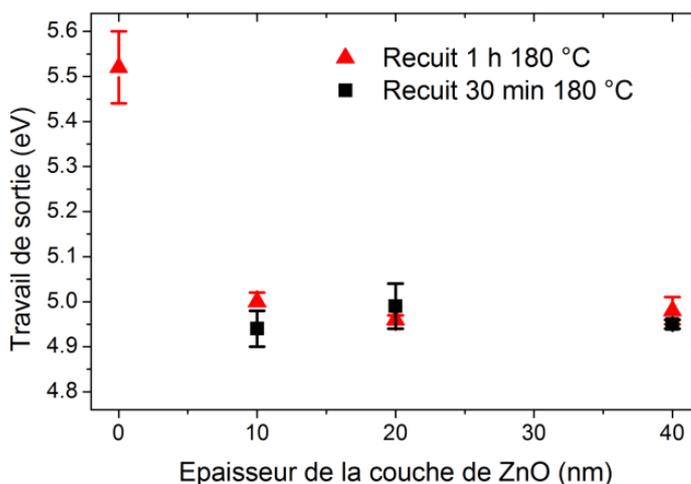


Fig. III-1. Evolution du travail de sortie en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnO et du recuit appliqué sur substrat ITO.

La couche de PEIE a été déposée sur ITO et sur ITO/ZnO, selon plusieurs épaisseurs. Pour cela, les paramètres de spin-coating ont été conservés en modifiant la concentration de la solution de PEIE, entre 0,2 wt% et 0,5 wt% avec l'EGME comme solvant. La Fig. III-2 montre que pour des concentrations de PEIE de 0,4 ou 0,5 wt%, le travail de sortie diminue de 1 eV, valeur trouvée dans la littérature [1]. L'épaisseur du PEIE a été mesurée par ellipsométrie¹. Une concentration de 0,5 wt% correspond à 5 nm de PEIE. Par ailleurs, la Fig. III-2 montre que pour une épaisseur suffisante de PEIE, correspondant à une solution dont la concentration est au moins de 0,4 w%, le travail de sortie de la cathode avec PEIE est le même que ce soit sur ITO ou sur ITO/ZnO. Cependant, il sera montré dans la section 3.2.1. que des iOLEDs fabriquées seulement à partir d'ITO/PEIE ne fonctionnent pas, comme décrit par ailleurs dans la littérature par Höfle *et al.* [2] : cela est probablement dû au quenching non radiatif des excitons au voisinage de la couche d'ITO.

¹ Avec l'aide de Yan-Fang Chen, alors doctorant à l'ISM.

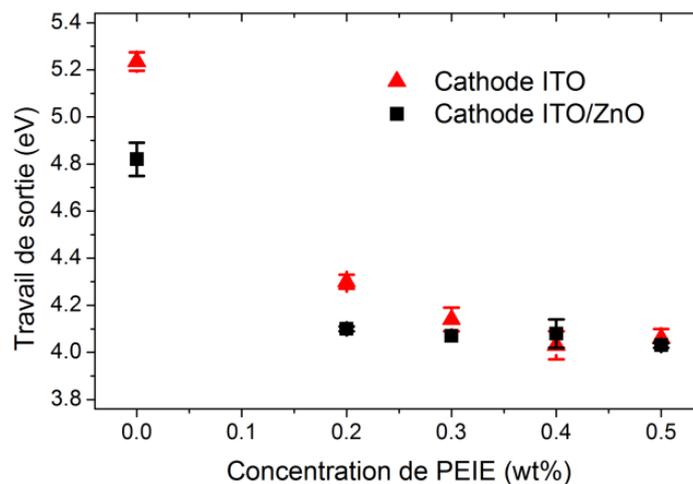


Fig. III-2. Travail de sortie mesuré pour deux types de cathodes selon la concentration de PEIE.

3.1.2. Transparence de l'électrode

L'ITO est très utilisé comme matériau d'électrode pour les OLEDs et les cellules solaires car sa transmission est de plus de 90% dans toute la gamme du visible, laissant donc passer la majeure partie de la lumière. Lorsque de nouvelles couches sont ajoutées avant la couche émissive, il convient de vérifier que les nouveaux matériaux déposés absorbent peu la lumière, afin de ne pas diminuer les performances optiques du dispositif. Quatre échantillons ont donc été analysés au spectromètre UV-visible : ITO simple, ITO/ZnO (30 nm), ITO/PEIE (5 nm) et ITO/ZnO/PEIE. Dans ces travaux deux matériaux émissifs ont été utilisés, le SOL2496 et le Super Yellow dont le pic d'émission se situe respectivement à 550 nm (vert) et 580 nm (jaune). Les spectres d'électroluminescence présentés Fig. III-3 montrent la position de ces pics. Ainsi, dans le cadre de ces travaux, il est primordial de considérer la transparence de l'électrode autour de ces deux longueurs d'onde. Mais les électrodes développées dans cette thèse peuvent aussi être utilisées pour d'autres applications, que ce soit pour des OLEDs émettant à d'autres longueurs d'onde, des OLEDs blanches ou pour des matériaux photovoltaïques. Il convient donc de s'intéresser à toute la gamme du visible, comme présenté en Fig. III-4. Cette dernière montre que l'ITO laisse passer plus de 88% de lumière quelque soit la longueur d'onde dans le domaine du visible. Et la transmittance de l'ITO atteint la valeur de 94% autour de 550 nm. Lorsqu'une couche de ZnO est déposée, nous observons que la transmittance augmente globalement excepté entre 500 et 600 nm, où une diminution est notée, mais toujours inférieure à 2%. Comme attendu, une couche de 5 nm de PEIE n'affecte pas la transparence de l'électrode.

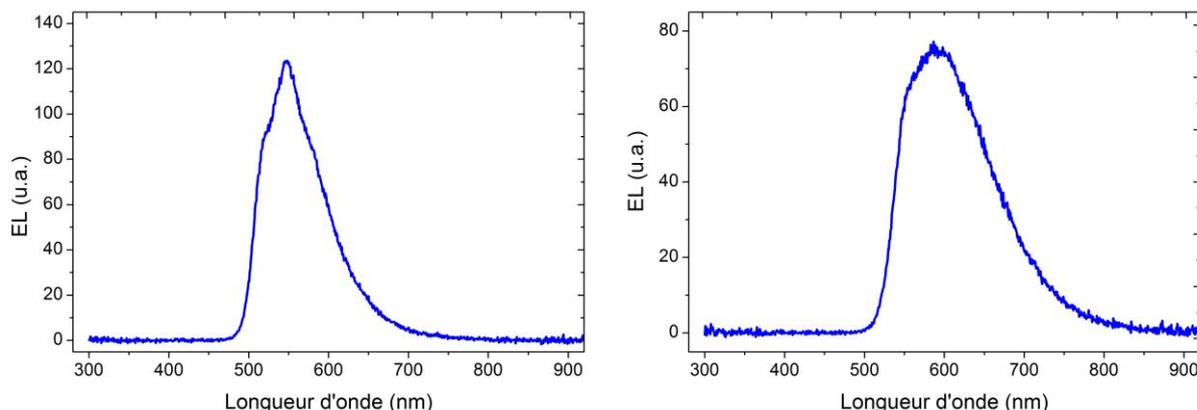


Fig. III-3. Spectres d'électroluminescence des polymères SOL2496 (à gauche) et du Super Yellow (à droite) à 5 V.

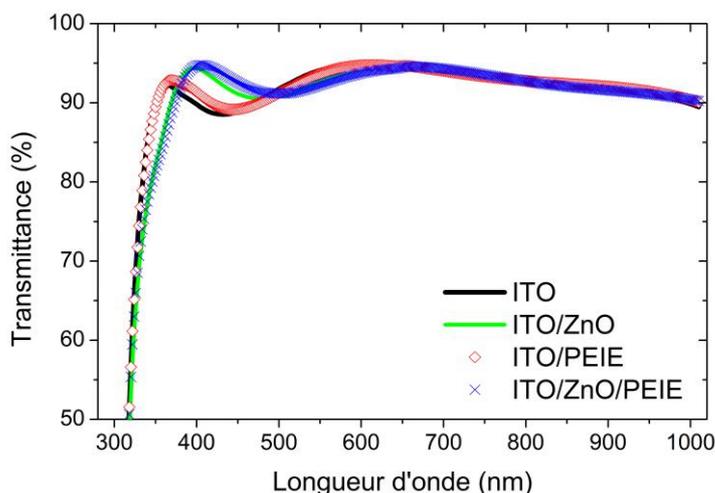


Fig. III-4. Transmittance de l'ITO et de différentes couches déposées formant une nouvelle cathode.

Ainsi, l'ajout de couches sur l'ITO a permis de diminuer son travail de sortie sans diminuer de façon prononcée la transmittance de l'électrode. La résistance surfacique des quatre électrodes doit aussi être vérifiée.

3.1.3. Résistance surfacique et facteur de mérite

La résistance surfacique a été mesurée par un système 4 pointes pour quatre électrodes : ITO, ITO/ZnO, ITO/PEIE et ITO/ZnO/PEIE. A partir de la transmittance et de la résistance surfacique, le facteur de mérite a pu être calculé pour chaque électrode. Conventionnellement, la transmittance choisie pour calculer ensuite le facteur de mérite est fixée à 550 nm. Cette valeur étant proche des pics d'émission du SOL2496 et du Super Yellow, les transmittances et les facteurs de mérite ne varient que très légèrement. Seules les valeurs à 550 nm sont donc présentées dans le Tableau III-1. Le facteur de mérite de l'ITO est élevé, 601 ± 35 . Nous retrouvons la valeur fournie par notre fournisseur (*Visiointek*), qui est de 600, avec un R_{\square} à $10 \Omega/\square$ et une transmittance de 94% à 550 nm. Cela signifie que les propriétés opto-électroniques de l'ITO sont bien équilibrées, faisant de l'ITO une électrode de référence. C'est pourquoi ce

matériau est très utilisé dans le domaine de l'électronique organique. Lors de l'ajout des couches de PEIE ou de ZnO, le facteur de mérite à 550 nm diminue, notamment en présence de ZnO. Cela est majoritairement dû à la légère diminution de la transmittance à 550 nm. Mais les valeurs obtenues, toutes supérieures à 448, restent assez élevées.

Tableau III-1. Propriétés optoélectroniques des électrodes développées à partir de l'ITO par voie liquide.

Electrode	R_{\square} (Ω/\square)	T(%) à 550 nm	Facteur de mérite à 550 nm
ITO	10,2 ± 0.60	94,12	601 ± 35
ITO/ZnO	10,49 ± 0.56	92,68	464 ± 25
ITO/PEIE	10,38 ± 0.76	93,68	547 ± 10.5
ITO/ZnO/PEIE	10,23 ± 0.47	92,26	448 ± 21

3.1.4. Diminution de la rugosité

Une étude de la morphologie de la surface des différentes électrodes précédentes a été menée via l'AFM afin de déterminer la rugosité de la surface. En effet, ce paramètre est important car lorsqu'il est faible, il permet un meilleur contact entre l'électrode et la couche émissive, améliorant l'injection de charges [3]. Wei *et al.* [4] ont montré que le rinçage du PEIE par différents solvants tels que l'éthanol et l'EGME améliorait les performances du dispositif, + 21% pour l'efficacité en courant avec l'EGME. Le travail de sortie diminuant que très légèrement, passant de 3,50 à 3,35, ces performances améliorées ont été attribuées à la rugosité de la surface de la couche de PEIE, qui une fois rincée à l'EGME, passait de 4,12 à 2,65. Il paraît donc important dans ces travaux de vérifier la rugosité pour chaque couche déposée.

Ci-dessous, en Fig. III- 5, sont montrées les images AFM obtenues pour 4 types de cathode : ITO seul, ITO/ZnO, ITO/PEIE et ITO/ZnO/PEIE. Le dépôt du ZnO sur l'ITO permet de bien recouvrir les grains de l'ITO mais créent de nouveaux défauts, des sortes de vallées représentées en couleur plus sombre et des crêtes en couleur plus claire. Une couche de 5 nm de PEIE est suffisante pour recouvrir les aspérités de l'ITO. En revanche, déposer la même couche de PEIE sur ITO/ZnO ne permet pas de totalement recouvrir les crêtes observées précédemment mais elles sont légèrement lissées.

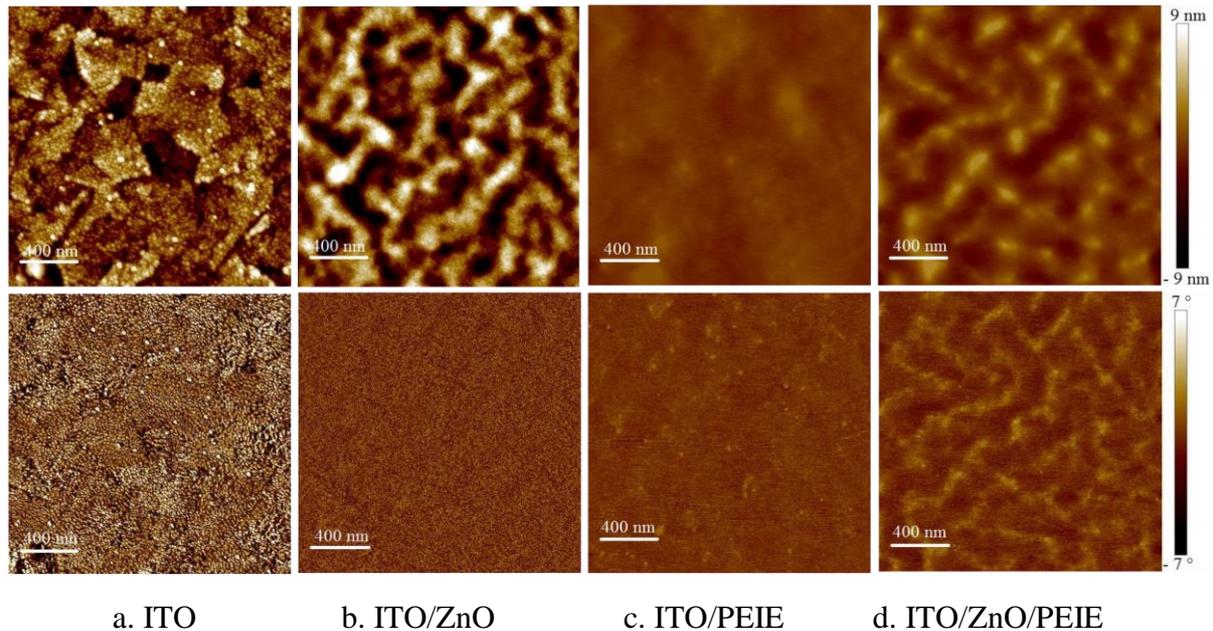


Fig. III- 5. Images AFM montrant l'amplitude (en haut) et la phase (en bas) pour 4 types de cathode.

Le Tableau III-2 montre les rugosités calculées à partir des images AFM ci-dessus. L'ITO présente une rugosité quadratique (R_q) de 3,11 nm, ce qui est en accord avec la littérature [5], [6]. Lorsqu'une couche de ZnO de 30 nm est ajoutée, la rugosité augmente légèrement, atteignant 3,8 nm. En revanche, lorsqu'une couche de PEIE est déposée sur ITO seul ou ITO/ZnO, nous constatons que la rugosité de la couche diminue jusqu'à 0,46 et 1,16 nm respectivement. Cependant, les différences obtenues sont relativement faibles, et l'amélioration des iOLEDs avec PEIE ne sont pas imputées à la diminution de la rugosité.

Tableau III-2. Rugosités R_q , R_a et R_{max} mesurées par AFM pour différentes électrodes.

Electrode	R_q (nm)	R_a (nm)
ITO	3,11	2,45
ITO/ZnO	3,8	3,06
ITO/PEIE	0,46	0,35
ITO/ZnO/PEIE	1,16	0,91

En conclusion, toutes les électrodes présentées précédemment ont une rugosité R_q inférieure à 4 nm, ce qui est assez faible dans le domaine de l'électronique organique et qui permet ensuite de déposer une couche émissive avec un bon contact avec les couches inférieures.

Ce premier travail a permis de développer deux cathodes qui semblent adaptées à des iOLEDs : ITO/PEIE et ITO/ZnO/PEIE. En effet, leur travail de sortie est faible. Leur résistance surfacique et leur transparence sont comparables à celles de l'ITO. Il est nécessaire à présent de les intégrer à un dispositif électroluminescent et d'optimiser les différentes couches le composant afin d'obtenir des iOLEDs performantes.

3.2. iOLED performante à base d'un polymère émissif

Dans cette partie, nous nous appliquons à intégrer la cathode étudiée précédemment dans un dispositif électroluminescent. Chaque couche est optimisée en terme d'épaisseur et de recuit éventuel afin d'augmenter les performances des iOLEDs et d'atteindre les performances des OLEDs directes. Dans un premier temps, nous avons travaillé avec le polymère SOL2496, auparavant déjà étudié à l'IMS dans des structures directes et ayant fait l'objet d'une publication [7]. Ce polymère donne lieu à des performances relativement faibles ($3,6 \text{ cd.A}^{-1}$). Nous sommes donc rapidement passés à l'étude d'un autre polymère émissif, le Super Yellow (SPY132 de Merck).

3.2.1. Optimisation de l'EIL

En étudiant le polymère SOL2496 dans une structure directe, Khalifa *et al.* ont montré que les performances des OLEDs dépendaient fortement de l'épaisseur du SOL2496 [7]. Celle-ci doit être comprise entre 80 et 100 nm pour une structure ITO/PEDOT:PSS/SOL2496/LiF/Al et permet d'atteindre $1,6 \text{ lm.W}^{-1}$. Il est donc important d'optimiser en premier lieu l'épaisseur de la couche de SOL2496 en structure inverse.

Deux solutions de SOL2496, EML1 et EML2, ont été fabriquées afin de pouvoir déposer des couches de SOL2496 dont l'épaisseur varie entre 43 et 202 nm, comme décrit dans le chapitre 2, section 2.1.3. Ces solutions ont été déposées sur deux types d'EIL : ITO/ZnO et ITO/ZnO/PEIE dont la solution de PEIE est concentrée à 0,2 wt%. La Fig. III-6 montre que les efficacités en courant et lumineuse augmentent avec l'épaisseur de la couche de SOL2496 jusqu'à 178 nm puis diminuent à nouveau. Sur ITO/ZnO, une couche de 178 nm de SOL2496 permet d'atteindre $0,71 \pm 0,15 \text{ cd.A}^{-1}$ et $0,42 \pm 0,09 \text{ lm.W}^{-1}$. Ces valeurs restent éloignées des performances des OLEDs directes, à $1,6 \text{ lm.W}^{-1}$, car l'injection d'électrons est faible à cause du travail de sortie encore trop élevé de ITO/ZnO comme étudié 3.1.1. Lorsqu'une couche de PEIE à 0,2 wt% est ajoutée sur la structure ITO/ZnO, les performances augmentent considérablement : en effet, pour une épaisseur de 178 nm de SOL2496, l'efficacité en courant passe à $2,46 \pm 0,2 \text{ cd.A}^{-1}$ et l'efficacité lumineuse à $2,21 \pm 0,17 \text{ lm.W}^{-1}$. L'épaisseur optimale de SOL2496 est donc autour de 180 nm en structure inverse alors qu'en structure directe, l'épaisseur optimale est de 80 nm. Nous pouvons donc noter l'importance d'optimiser la couche émissive dans les deux types de structure. Par ailleurs, l'ajout de PEIE a permis d'améliorer les performances des iOLEDs et de dépasser celles de la structure directe présentée auparavant ($2,21 \text{ lm.W}^{-1}$ contre $1,6 \text{ lm.W}^{-1}$ respectivement). Dans la publication datant de 2008, Khalifa *et al.* ont optimisé l'OLED directe en ajoutant une couche de 40 nm de PVK entre les couches de PEDOT:PSS et de SOL2496 (100 nm). Les performances atteignaient alors $3,6 \text{ cd.A}^{-1}$ et $3,1 \text{ lm.W}^{-1}$ et [7] au lieu de $1,6 \text{ lm.W}^{-1}$. Or, nous venons de montrer que les iOLEDs réalisées ont des performances de $2,46 \text{ cd.A}^{-1}$. Nous avons donc par la suite optimisé la couche de PEIE dans l'iOLED afin d'augmenter les performances et d'atteindre $3,6 \text{ cd.A}^{-1}$, comme les directes avec PVK.

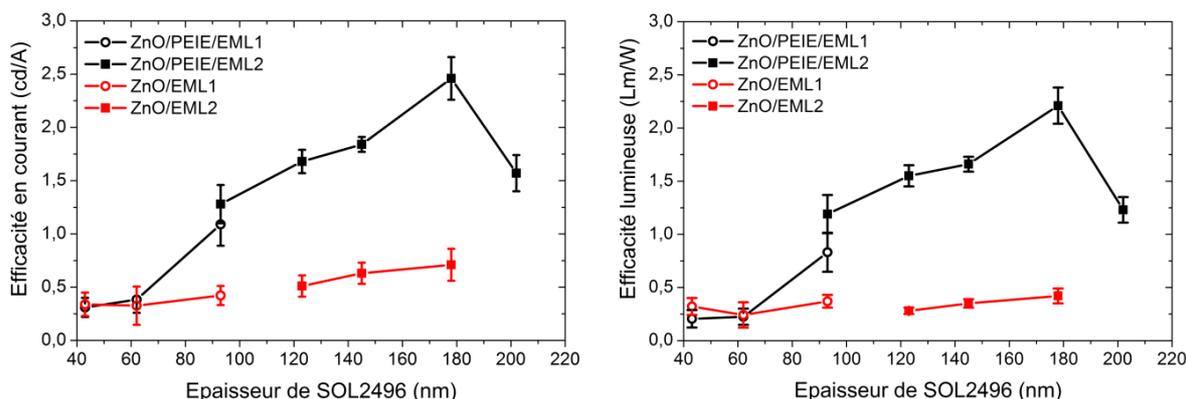


Fig. III-6. Efficacité en courant (à gauche) et lumineuse (à droite) en fonction de l'épaisseur de la couche de SOL2496 sur deux structures ITO/ZnO et ITO/ZnO/PEIE 0,2 wt%. EML1 est une solution de SOL2496 à 10 mg.mL^{-1} et EML2 à 20 mg.mL^{-1} .

Pour cela, plusieurs solutions de PEIE ont été fabriquées à des concentrations comprises entre 0,2 wt% et 0,8 wt% puis déposées à la tournette à 5000 tr.min^{-1} pendant 60s dans une structure ITO/ZnO/PEIE/SOL2496/MoO_x/Ag. Une référence sans PEIE a aussi été réalisée. L'épaisseur de la couche de SOL2496 a été choisie à 178 nm comme optimisée auparavant. Deux lots d'OLEDs ont été réalisés (lot 1 et lot 2). La Fig. III-7 montre l'évolution des efficacités maximales en courant et lumineuse selon la concentration de PEIE pour les deux lots. Les deux courbes représentées ont la forme d'une cloche, indiquant que la concentration optimale du PEIE a été trouvée et est bien définie. Elle correspond à 0,5 wt% et permet d'atteindre $3,33 \pm 0,25 \text{ cd.A}^{-1}$ et $2,14 \pm 0,22 \text{ lm.W}^{-1}$. L'efficacité en courant maximale des iOLEDs est relativement proche de celle des OLEDs directes ($3,6 \text{ cd.A}^{-1}$) mais en revanche, l'efficacité lumineuse reste assez faible ($2,14$ contre $3,1 \text{ lm.W}^{-1}$) montrant des tensions de fonctionnement plus élevées pour les structures inverses.

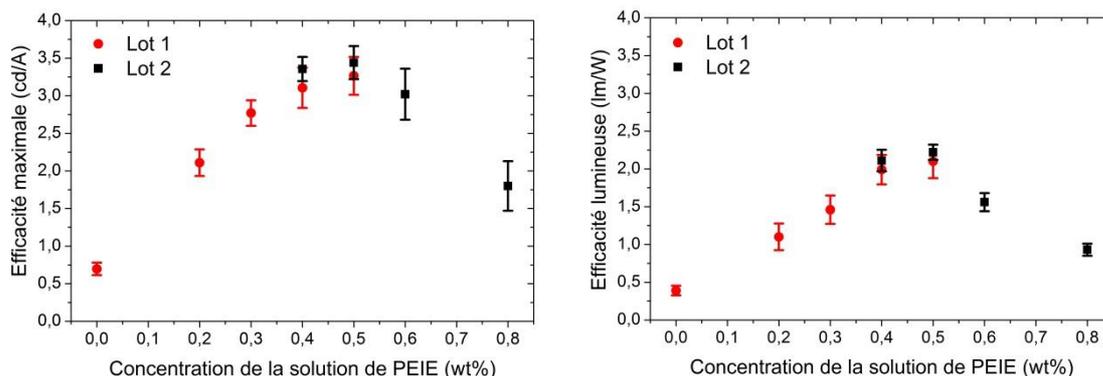


Fig. III-7. Evolution des efficacités en courant et lumineuse maximales selon la concentration de la solution de PEIE dans la structure ITO/ZnO/PEIE/SOL2496 (178 nm)/MoO_x/Ag.

Ce dernier point a été étudié plus en profondeur notamment en comparant les valeurs de tension de seuil, à 100 et à 1000 cd.m^{-2} pour chaque structure d'OLEDs : les OLEDs directes incluant du PVK étudiées par Khalifa *et al.* [7] et les iOLEDs que j'ai développées, comprenant des couches de ZnO et PEIE à différentes épaisseurs. Les densités de courant à

100 et 1000 cd.m^{-2} ont aussi été comparées et les résultats sont représentés Fig. III-8. Les valeurs pour les OLEDs directes ont été tirées de l'article de Khalifa *et al.* [7] et sont représentées en pointillés. La tension de seuil des iOLEDs avec seulement la couche de ZnO pour EIL est plus faible que celle des OLEDs directes, respectivement $2,21 \pm 0,14$ V et 2,38 V. Lorsqu'une fine couche de PEIE est ajoutée, la tension de seuil augmente de façon notable et se stabilise légèrement au-dessus de 3 V pour les solutions de PEIE les plus concentrées ($3,07 \pm 0,05$ V pour 0,5 wt% de PEIE). La tension à 100 cd.m^{-2} pour les OLEDs directes et les iOLEDs avec ZnO sont relativement les mêmes, mais la tension augmente à nouveau lors de l'ajout de PEIE. En revanche, au lieu de se stabiliser comme la tension de seuil, elle diminue pour les fortes concentrations de PEIE, se rapprochant de la valeur des OLEDs directes et iOLEDs avec ZnO, respectivement $3,42 \pm 0,04$ V, 3,12 V et $3,08 \pm 0,07$ V. Il en est de même pour les tensions à 1000 cd.m^{-2} . De même les densités de courant à 100 et 1000 cd.m^{-2} sont considérablement plus élevées pour les iOLEDs par rapport aux OLEDs directes mais 5 nm de PEIE (0,5 wt%) permet de réduire les densités de courant. En revanche, elles restent assez éloignées des valeurs des OLEDs directes. La Fig. III-9 représente les caractéristiques IVL et l'efficacité en courant selon la luminance pour une iOLED ZnO et une iOLED ZnO/PEIE. La luminance est exprimée en échelle logarithmique afin de mettre en évidence la tension de seuil. Celle-ci est bien décalée vers de plus fortes tensions lors de l'ajout du PEIE, en revanche la luminance croît beaucoup plus rapidement vers une valeur maximale plus élevée que dans le cas du ZnO seul, expliquant les meilleures performances observées. Ainsi, bien que l'ajout de PEIE décale fortement la tension de seuil, les tensions de fonctionnement ne sont que légèrement plus élevées à celles des OLEDs directes.

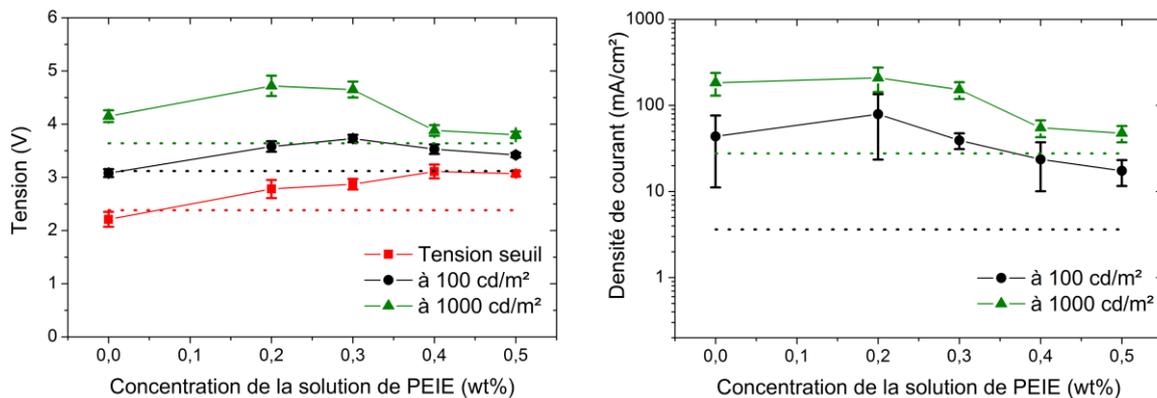


Fig. III-8. Evolution de la tension de seuil, à 100 et 1000 cd.m^{-2} en fonction de la concentration de PEIE dans les iOLEDs (à gauche). Evolution de la densité de courant à 100 et 1000 cd.m^{-2} en fonction de la concentration de PEIE dans les iOLEDs (à droite). Les pointillés dans les deux graphes représentent les valeurs pour les OLEDs directes avec PVK étudiées par Khalifa *et al.* [7].

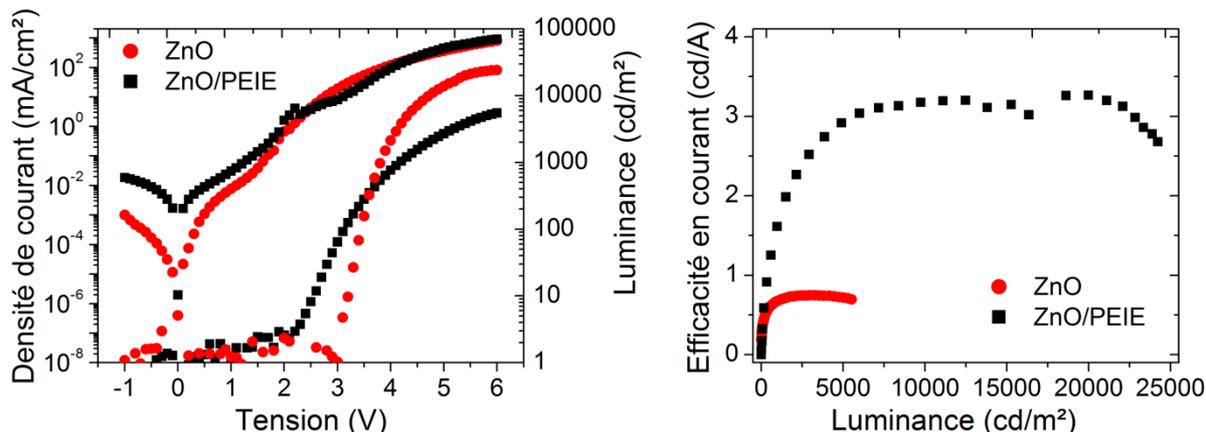


Fig. III-9. Caractéristiques IVL et efficacité en courant selon la luminance pour deux structures d'iOLEDs : ZnO et ZnO/PEIE 0,5 wt%.

Certains travaux sur le PEIE ou le PEI ont montré qu'un rinçage de la couche après dépôt et recuit permettait d'améliorer les performances des iOLEDs ou cellules solaires [4], [8], [9]. Déposer de l'éthanol à la tournette permet notamment d'éliminer le PEIE non physisorbé à la surface de la cathode. Nous avons donc appliqué ce traitement aux couches de PEIE et comparé les résultats. Par ailleurs, nous avons aussi effectué un léger recuit à la couche de SOL2496 après dépôt : pendant une heure les substrats ont été chauffés à 50°C dans la boîte à gants. Ce traitement permet notamment d'éliminer le solvant qui pourrait rester dans la couche émissive. Le Tableau III-3 récapitule les efficacités en courant maximales observées selon les traitements appliqués. Nous constatons que le rinçage du PEIE augmente l'efficacité maximale de 0,05 cd.A⁻¹ pour la structure sans recuit de l'EML et la diminue de 0,15 cd.A⁻¹ lorsque la couche émissive a été recuite. Nous pouvons en conclure que le rinçage du PEIE a peu d'impact pour cette structure d'iOLEDs. Concernant le recuit de la couche de SOL2496, il semble qu'il ait un impact négatif sur les performances des iOLEDs : en effet l'efficacité augmente très légèrement sur la structure ITO/ZnO, + 0,07 cd.A⁻¹, mais en revanche, sur les autres structures, nous constatons une diminution assez forte lorsque la couche émissive est recuite, - 0,20 cd.A⁻¹ sur ITO/ZnO/PEIE et - 0,40 cd.A⁻¹ sur ITO/ZnO/PEIE rincé. Ces résultats nous ont donc montré qu'il était inutile, voire néfaste, d'effectuer un rinçage de la couche de PEIE et un recuit de la couche de SOL2496.

Tableau III-3. Evolution de l'efficacité en courant maximale selon divers traitements appliqués après dépôt des couches.

Structure	Efficacité en courant maximale ($\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$)	
	Sans recuit de SOL2496	Recuit de SOL2496 (50°C 1h)
ITO/ZnO	0,65 ± 0,12	0,72 ± 0,16
ITO/ZnO/PEIE 0,5 wt%	3,34 ± 0,16	3,14 ± 0,09
ITO/ZnO/PEIE 0,5 wt% rincé	3,39 ± 0,15	2,99 ± 0,20

Cette partie nous a permis d'optimiser les couches EIL : déposer 5 nm de PEIE (0,5 wt%) et 178 nm de SOL2496 nous a permis d'obtenir les meilleures performances pour les iOLEDs, proches des performances des OLEDs directes. Cependant, le polymère émissif utilisé reste peu performant, nous avons donc choisi d'utiliser un autre polymère émissif, le Super Yellow, en l'implémentant simplement dans la structure développée ci-dessus.

3.2.2. Optimisation de la couche émissive à base de Super Yellow

Dans cette partie, le SOL2496 est remplacé par le polymère Super Yellow de Merck. Comme décrit dans la partie 2.1.3., les performances attendues en structure directe sont aux alentours de $12 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ en utilisant la structure simple ITO/PEDOT:PSS/SY/Ca/Al. L'épaisseur optimale du SY en structure directe et inverse devrait se situer entre 60 et 80 nm selon les articles répertoriés dans la partie 2.1.3. Nous avons vu dans la partie précédente qu'il était primordial d'optimiser l'épaisseur de la couche émissive dans les deux types de structure, directe et inverse, car l'épaisseur optimale peut considérablement varier d'une structure à l'autre.

La Fig. III-10 montre l'évolution de l'efficacité en courant maximale pour des OLEDs directes et inverses selon différents paramètres appliqués au dépôt de la couche de SY. Les iOLEDs ont été fabriquées à partir de ZnO/PEIE 0,5 wt% comme développé précédemment. Quatre solvants ont été testés, l'o-xylène, la cyclohexanone, le toluène et l'o-DCB. L'épaisseur des couches déposées a été variée entre 50 et 130 nm. Nous pouvons constater que l'o-xylène et la cyclohexanone ne sont pas des solvants adaptés car les efficacités maximales obtenues selon différents paramètres sont inférieures à $6 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ pour les OLEDs directes et à $0,5 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ pour les iOLEDs. L'o-DCB donne lieu à des OLEDs directes presque aussi performantes qu'avec le toluène, respectivement $12 \pm 1,6 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ et $13,2 \pm 0,4 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ mais à des épaisseurs différentes : 111 nm contre 80 nm. Une quantité plus importante de SY est donc nécessaire pour obtenir les mêmes performances, ce qui peut représenter un surcoût de matériau non négligeable lorsque les couches sont déposées sur de plus larges surfaces. De plus, en structure inverse, les iOLEDs ont des efficacités plus faibles lorsqu'elles sont fabriquées à partir de l'o-DCB au lieu du toluène. Par ailleurs, l'o-DCB est un solvant chloré non industrialisable. Il n'a donc pas été retenu comme solvant et nous avons travaillé

uniquement avec du toluène par la suite. La Fig. III-10 montre que l'épaisseur optimale de SY dilué dans le toluène est située autour de 80 nm pour les deux types de structures. Nous retrouvons donc les résultats dans la littérature. L'efficacité maximale des OLEDs directes atteint $13,2 \pm 0,4 \text{ cd.A}^{-1}$ et les iOLEDs $15,04 \pm 1,1 \text{ cd.A}^{-1}$. Les iOLEDs montrent donc de meilleures performances.

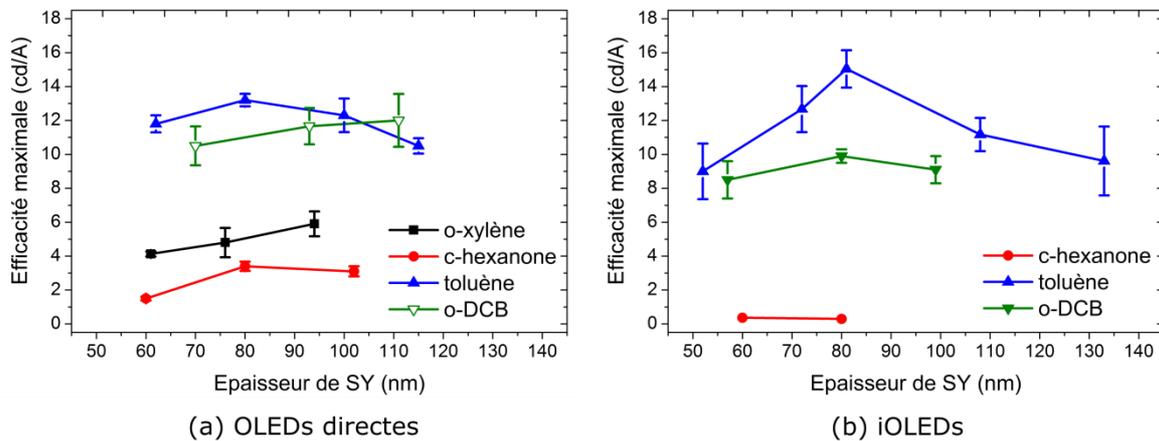


Fig. III-10. Efficacités en courant maximale selon différents solvant utilisés dans la couche de SY et son épaisseur dans des structures directes (a) et des structures inverses ZnO/PEIE (b).

Un lot d'OLEDs directes et inverses a été réalisé le même jour à partir de la même solution de SY. La Fig. III-11 montre les caractéristiques IVL et efficacité en courant-luminance pour trois types d'OLEDs dont l'épaisseur optimale de SY a été définie auparavant et est de 80 nm : une OLED directe et deux iOLEDs dont l'EIL est soit uniquement une couche de ZnO soit la bicouche ZnO/PEIE. Nous pouvons noter que la tension de seuil de l'OLED directe est relativement faible, 2,1 V. Quant aux structures inverses, elle augmente atteignant 2,4 V pour l'iOLED ZnO/PEIE et 2,6 V pour l'iOLED ZnO. La luminance de l'OLED directe croît très rapidement et dépasse $30\,000 \text{ cd.m}^{-2}$ au-delà de 7 V. L'iOLED avec seulement le ZnO comme EIL montre de faibles valeurs de luminance, avec comme luminance maximale $4\,400 \text{ cd.m}^{-2}$ à 8 V. Cependant, la courbe de densité de courant en fonction de la tension est assez similaire à celle de l'OLED directe, avec un léger décalage vers des tensions plus élevées. Cela montre que l'iOLED a une structure déséquilibrée, seul l'un des deux porteurs de charge est injecté efficacement dans la structure, créant cette densité de courant assez élevée. Mais étant donné le faible taux d'injection de l'autre porteur de charge, peu de recombinaisons sont possibles donnant lieu à une faible luminance. Fig. III-11 montre qu'alors de faibles efficacités en courant sont obtenues, la valeur maximale avoisinant 1 cd.A^{-1} . Nous pouvons supposer que ce sont les trous qui sont bien injectés via la couche MoO_x et que peu d'électrons sont injectés à cause de la barrière énergétique élevée entre le ZnO et la LUMO du SY. L'ajout de PEIE sur ZnO permet d'améliorer la croissance de la luminance selon la tension, et d'augmenter la luminance maximale qui est de $13\,300 \text{ cd.A}^{-1}$ à 8,8 V. La densité de courant est fortement réduite aux tensions de fonctionnement. Ainsi l'efficacité maximale en courant augmente drastiquement et atteint la valeur de $15,5 \text{ cd.A}^{-1}$, dépassant l'efficacité maximale de l'OLED directe, $13,1 \text{ cd.A}^{-1}$. Le PEIE permet donc

d'injecter efficacement les électrons dans la couche de SY et donne lieu à des efficacités légèrement supérieures aux OLEDs directes. Cependant, nous observons que l'efficacité en courant décroît très rapidement lorsque la luminance augmente alors que l'OLED directe conserve une efficacité supérieure à $10 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ à $30\,000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$. Cela est dû à la plus faible croissance de la luminance lorsque la tension augmente. Par ailleurs, la luminance maximale observée reste très inférieure à celles de l'OLED directe. Le Tableau III- 4 montre les résultats obtenues à partir d'un lot d'OLEDs réalisées (12 OLEDs de chaque structure) et la même conclusion est observée.

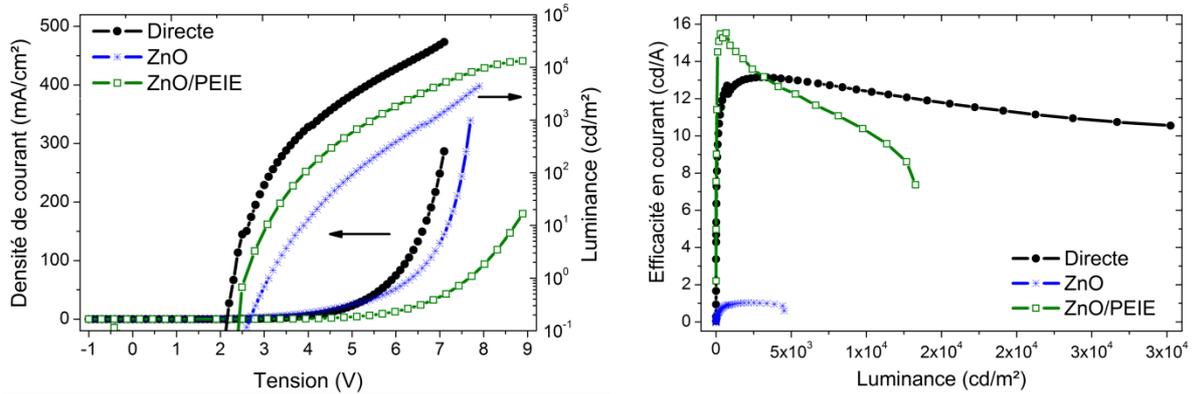


Fig. III-11. Caractéristiques IVL et efficacité en courant-luminance pour une OLED directe et deux iOLEDs ayant pour EIL ZnO et ZnO/PEIE.

Tableau III- 4. Performances des OLEDs directes et inverses réalisées à partir de SY.

Type d'OLEDs	Efficacité maximale		Luminance maximale ($\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$)
	En courant ($\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$)	Lumineuse ($\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$)	
OLED directe	$12,8 \pm 0,5$	$8,5 \pm 0,4$	$28\,000 \pm 1400$
ZnO	$0,8 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	3900 ± 1300
ZnO/PEIE	$15,6 \pm 0,4$	$9,4 \pm 0,5$	$13\,100 \pm 700$

Ainsi il a été montré dans cette partie que l'efficacité en courant des iOLEDs ZnO/PEIE diminue très rapidement lorsque la luminance augmente car cette dernière ne croît pas aussi rapidement que dans la structure directe lorsque la tension augmente. Cela signifie que le nombre de photons émis, dépendant du nombre d'excitons créés à partir de la rencontre entre trous et électrons, n'augmente pas assez rapidement. Cela peut être dû au fait que certains trous ne rencontrent pas les électrons dans la zone de recombinaison. Afin de mieux comprendre la structure, il est important de savoir où est située la zone de recombinaison et donc de connaître les mobilités des trous et des électrons dans la couche émissive de SY. Si les trous sont plus mobiles que les électrons, la zone de recombinaison se trouvera à l'interface ZnO/SY ou PEIE/SY. Inversement, si ce sont les électrons qui ont la mobilité la plus élevée, la zone de recombinaison se situera à l'interface SY/MoO_x. Pour cela, des mesures transitoires d'électroluminescence ont été réalisées.

3.3. Mesures des mobilités dans le SY

L'objectif de cette partie est de déterminer expérimentalement la mobilité des porteurs de charges dans la couche émissive en structures directe et inverse afin d'expliquer éventuellement les performances observées précédemment et réaliser par la suite une modélisation de la structure inverse 3.4.1. Pour cela, nous avons réalisé des mesures transitoires d'électroluminescence (EL) qui permettent de mesurer le temps que met l'OLED à s'allumer et de calculer ainsi la mobilité des porteurs de charges majoritaires dans la couche émissive. Il est donc nécessaire de connaître dans un premier temps quel est le porteur majoritaire dans le SY. Pour cela, des dispositifs tout-trou et tout-électron (ou *hole-only* et *electron-only*) ont été fabriqués.

3.3.1. Détermination du porteur de charge majoritaire dans le SY :

Le dispositif tout-trou est : ITO/PEDOT:PSS/SY/MoO_x/Ag et le dispositif tout-électron : ITO/ZnO/PEIE/SY/Ca/Al. Les couches sont déposées selon le mode opératoire utilisé dans les OLEDs réalisées précédemment. Seules les couches supérieures (injectrices des porteurs de charges et électrode) diffèrent des OLEDs directes et inverses afin d'injecter un seul type de porteur de charge dans le dispositif et bloquer l'autre type. Fig. III-12 représente la densité de courant en fonction de la tension appliquée pour différents dispositifs. Nous constatons que les dispositifs tout-électron montrent des densités de courant plutôt faibles à tension élevée alors que celles des dispositifs tout-trou sont similaires à celles des OLEDs directes et aux iOLEDs. Par conséquent, le transport des électrons influe peu sur le courant macroscopique. Nous pouvons en déduire que les trous sont les porteurs de charge majoritaires dans le SY. Cette conclusion rejoint le fait que généralement les polymères dérivés du PPV tel que le SY sont plutôt des transporteurs de trous que d'électrons [10]. Les articles traitant de ce sujet sur PPV et SY montrent aussi que la mobilité des trous est comprise entre 5.10^{-8} et 6.10^{-7} cm².V.s⁻¹ alors que celle des électrons est inférieure de un à quatre ordres de grandeur [11]–[13].

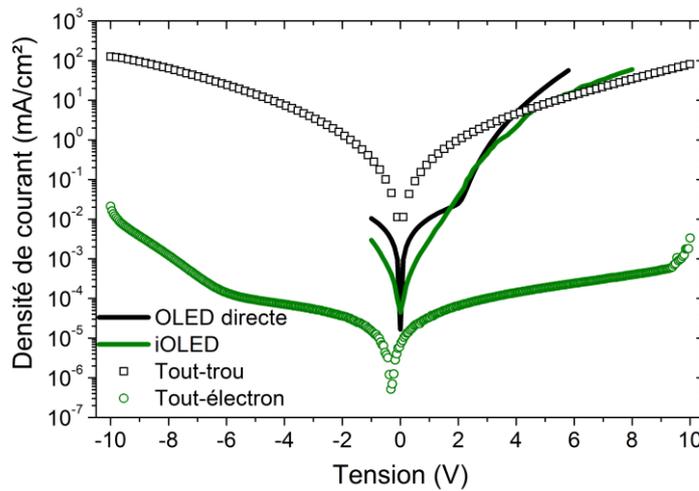


Fig. III-12. Caractéristiques IV pour quatre dispositifs : OLED directe, iOLED, tout-trou et tout-électron.

3.3.2. Mesures transitoires d'électroluminescence (EL)

L'objectif des mesures transitoires d'électroluminescence (EL) est de mesurer le temps que met l'OLED à s'allumer. Connaissant l'épaisseur de chaque couche, la mobilité des porteurs de charge majoritaires peut être ensuite calculée, dans le cas du SY, les trous.

Principe des mesures transitoires d'EL:

Un créneau de tension est appliqué à l'OLED. Le temps que met l'OLED à s'allumer est mesuré, ce qui correspond à la création du premier exciton. Autrement dit, nous mesurons le temps que met le porteur de charge majoritaire à traverser la couche de SY pour rencontrer le porteur de charge minoritaire dans la zone de recombinaison, créant ainsi le premier exciton. Ce temps-là est appelé temps de retard et noté t_d . Barth et al. ont réalisé ce type de mesure sur une couche de AlQ₃ et la Fig. II- 1 montre le créneau de tension appliqué et la courbe d'EL obtenue et la mesure de t_d [14]. Connaissant l'épaisseur de la couche émissive (ici, le SY), nous pouvons en déduire la mobilité des porteurs de charges grâce à la relation suivante[14] :

$$\mu = \frac{L^2}{t_d \times (V - V_{bi})} \quad \text{Eq. III- 1}$$

Où μ correspond à la mobilité des porteurs de charge majoritaire, L l'épaisseur de la couche de SY, V la tension appliquée et V_{bi} la différence entre les travaux de sortie de l'anode et de la cathode. Les mobilités des porteurs de charges dépendent de la tension appliquée au dispositif. Deux régimes peuvent être observés : à tension faible, un régime linéaire où la mobilité augmente avec la tension, puis à partir d'une certaine tension, la mobilité devient indépendante de la tension appliquée. Ces deux régimes sont montrés Fig. II- 1 : la mobilité obtenue à partir des mesures d'EL transitoire (triangle renversé) est d'abord dépendante puis indépendante du champ électrique appliqué au dispositif [14].

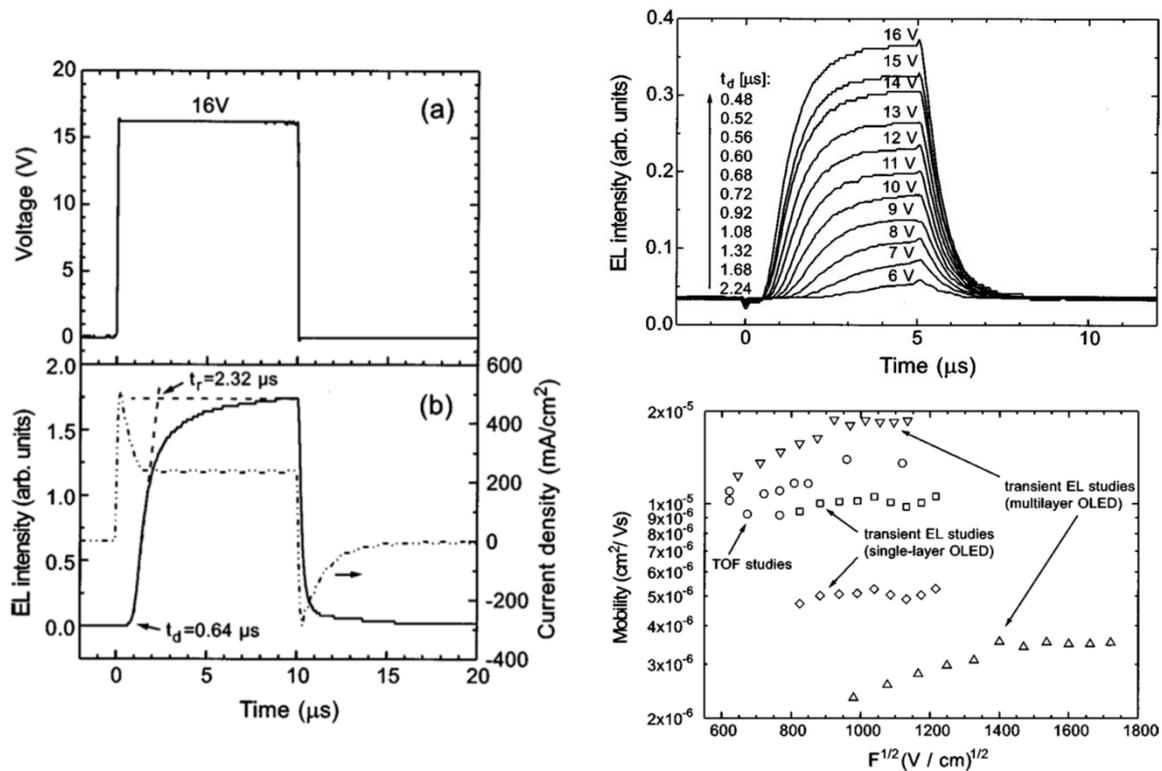


Fig. II- 1. Reproduction des mesures d'EL transitoire réalisées par Barth et al. sur une couche de AlQ_3 [14].

Montage expérimental mis en place au cours de cette thèse :

Les mesures d'électroluminescence transitoires (EL) ont été réalisées en utilisant un générateur de fonctions (*Keithley 3390*) pour générer un signal carré de tension. Une photodiode (*Hamamatsu, S2281-01*) a été placée de façon rapprochée de l'échantillon et a été reliée à un oscilloscope (*Tektronix DPO4104B-L*) afin de capturer le signal d'électroluminescence transitoire. Le montage expérimental est illustré Fig. II- 2. L'échantillon a été placé dans une boîte noire et maintenu par une pince *3M*. Les plaques du LETI ont aussi été mesurées mais sans boîte noire. Toutes les mesures ont donc été réalisées dans une salle sans fenêtre et dans le noir complet. Ce point-là est très important car il permet d'améliorer la limite de détection. Ces mesures se font à l'air libre, l'encapsulation des échantillons de l'IMS était nécessaire. Les paramètres de mesure utilisés sont les suivants : le temps d'un créneau a été réglé pour durer $5 \mu s$, la fréquence de répétition 1 kHz et le signal d'EL a été moyenné sur 512 cycles.

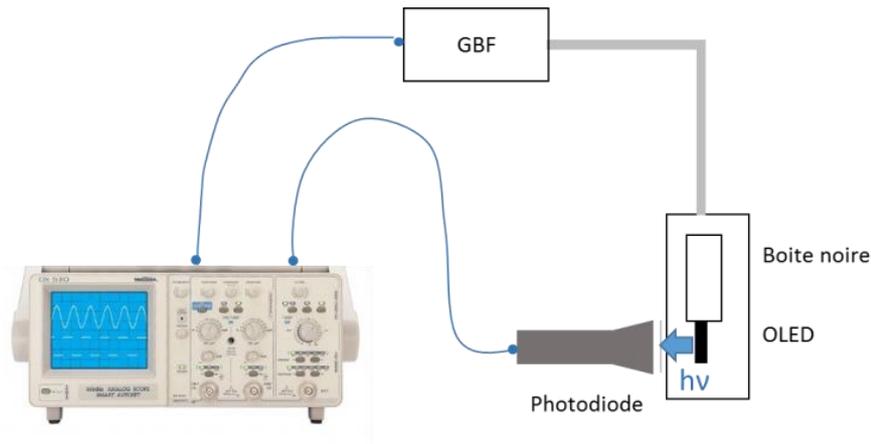


Fig. II- 2. Schéma du montage expérimental des mesures transitoires d'EL.

Détermination de la mobilité du porteur de charge majoritaire dans le SY :

Du fait que nous sachions que les trous sont les porteurs de charge majoritaires dans le SY, la mobilité calculée à partir des mesures transitoires d'EL correspond à la mobilité des trous et non pas à celles des électrons. Nous l'avons calculé pour 12 OLEDs de chaque type (directe et inverse). La moyenne et l'écart-type sont montrés Fig. III- 13. En encart de la Fig. III- 13 est représentée l'évolution de la mobilité en fonction de la racine carrée du champ électrique pour une OLED directe particulière. Nous observons les deux types de régime, d'abord le régime linéaire puis le régime indépendant. Ces observations ont été notées pour toutes les OLEDs étudiées, que ce soit les OLEDs directes ou les iOLEDs. Pour $F^{1/2} < 910 \text{ V}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-1/2}$ pour les OLEDs directes, et pour $F^{1/2} < 1250 \text{ V}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-1/2}$ pour les iOLEDs, le **régime est linéaire** et μ_h dépend du champ électrique appliqué au dispositif. Pour des champs électriques plus élevées, la mobilité devient **indépendante du champ électrique**. Pour les OLEDs directes, la mobilité des trous à régime indépendant correspond à $4,02 \pm 0,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et pour les iOLEDs, elle est plus faible, $1,95 \pm 0,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette différence, relativement faible, peut être expliquée par les couches d'interface. Dans le cas des OLEDs directes, l'injection des trous est réalisée par la couche de PEDOT:PSS, alors que pour les iOLEDs, par la couche de MoO_x. Ces couches sont déposées par deux types de procédés, à la tournette dans le cas du PEDOT:PSS et par évaporation pour le MoO_x. Par ailleurs, le dépôt du SY n'est pas réalisé sur le même type de couche, PEDOT:PSS pour les OLEDs directes, et ZnO/PEIE pour les iOLEDs. Ces différences peuvent entraîner des modifications structurales et morphologiques de la couche de SY et de l'interface HTL/SY, qui peuvent modifier le transport des trous dans le SY et l'injection des trous à l'interface. Harding *et al.* ont aussi étudié la mobilité des trous dans le SY en structure directe et ont montré que les couches interfaciales, même si leur HOMO était proche de celle du SY, avaient une influence sur l'injection des trous et leur mobilité [15].

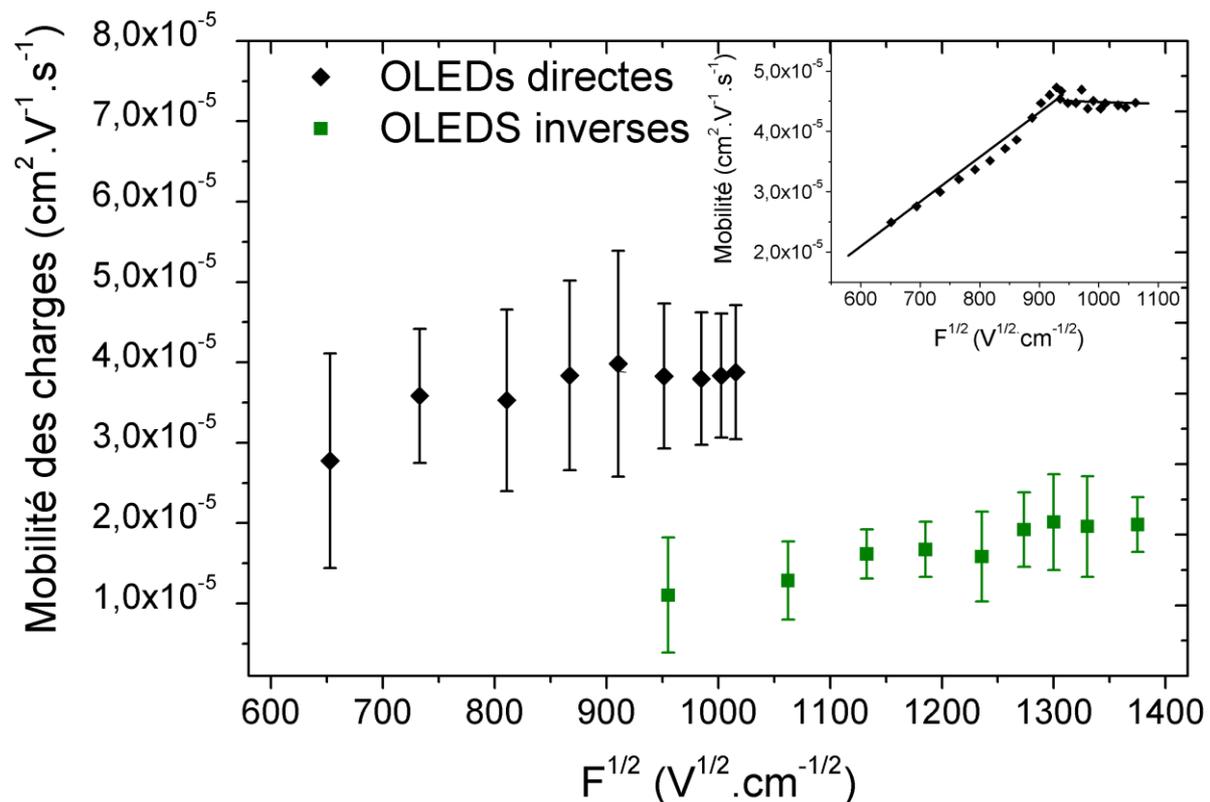


Fig. III- 13. Mobilités des porteurs de charge dans le SY moyennée sur 12 échantillons pour des OLEDs directes et inverses. En encart, mobilités des porteurs de charges pour une OLED directe particulière, montrant les deux types de régime selon le champ électrique appliqué.

Dans cette partie, nous avons pu montrer que les trous étaient plus mobiles que les électrons. La zone de recombinaison se trouve donc à l'interface ZnO/SY ou PEIE/SY. Pour revenir à la problématique de 3.2.2. , à savoir la faible croissance de la luminance lorsque la tension augmente dans les structures inverses, nous pouvons expliquer ce phénomène par le fait que les trous ne sont pas bloqués à l'interface de ZnO/SY ou PEIE/SY. Malgré l'augmentation de la tension et donc du nombre de porteurs de charge injectés, le nombre d'excitons créés n'augmente pas assez car certains trous sont transportés jusqu'au PEIE ou ZnO et ne sont donc plus présents pour une éventuelle recombinaison avec les électrons arrivant à l'interface ZnO/SY. Cette hypothèse va être confirmée par une modélisation électronique et cette problématique va être résolue en ajoutant un bloqueur de trous à cette interface.

3.4. Nécessité d'un bloqueur de trou dans la structure inverse

Nous avons pu observer dans la partie précédente que les trous n'étant pas bloqués à l'interface ZnO/SY ou PEIE/SY, la luminance restait limitée et l'efficacité diminuait drastiquement. Nous avons choisi d'utiliser le TPBi comme bloqueur de trous, en raison des avantages de ce matériau présentés partie 2.1.2. Nous avons tout d'abord montré par modélisation que le nombre d'excitons créés dans la zone de recombinaison augmentait

lorsque le TPBi était inclus dans la structure inverse. Puis nous avons vérifié que le dépôt du TPBi ne modifiait pas les propriétés de la cathode développée en 3.1. et nous avons ensuite étudié des iOLEDs avec ce matériau.

Les articles utilisant le SY en structure inverse ne mentionnent pas la nécessité d'utiliser un bloqueur de trous. Höfle *et al.* ont étudié la structure ITO/ZnO/PEI/SY/MoO_x/Al et ont montré que la tension de seuil est la même pour les structures inverse et directe et la luminance croît même plus rapidement pour les iOLEDs [2]. Par ailleurs, l'efficacité en courant de leurs dispositifs croît avec la luminance puis se stabilise légèrement au-dessus de 20 cd.A⁻¹. Certes, la Fig. III- 14 ne montre cette évolution que jusqu'à 6000 cd.m⁻² et nous ne connaissons pas la luminance maximale atteinte. Mais notre structure sans TPBi voit son efficacité chutée bien avant d'atteindre 6000 cd.m⁻². Les deux iOLEDs diffèrent par l'EIL : nous utilisons le PEIE alors que Höfle *et al.* utilisent le PEI. Ce point semble donc important. Kim *et al.* ont justement étudié et comparé ces deux EIL ainsi que le Cs₂CO₃, déposés sur ITO/ZnO dans une structure inverse [16]. Ils en ont déduit que le PEI pouvait bloquer les trous plus efficacement que le PEIE, ce qui pourrait expliquer la nécessité d'un bloqueur de trous dans notre structure et pas dans celle développée par Höfle *et al.*

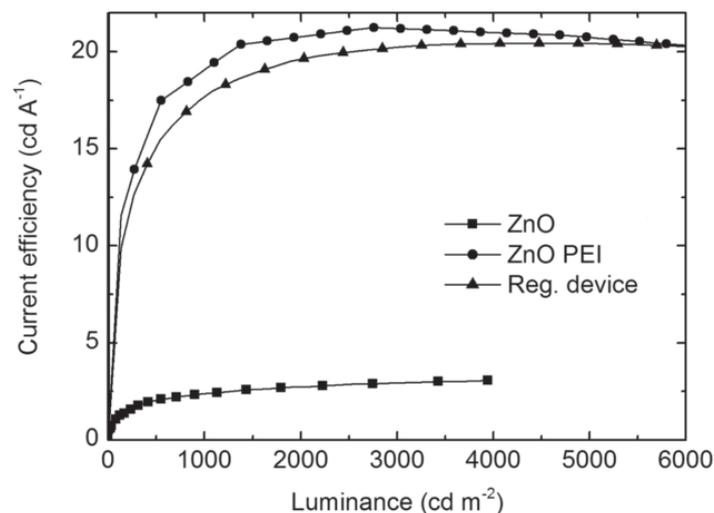


Fig. III- 14. Efficacité en courant des OLEDs inverses ZnO, ZnO/PEI et d'une OLED directe (Reg. Device) à partir de SY. Adapté de [2].

3.4.1. Modélisation sur Setfos

Une modélisation via le logiciel *Setfos* de l'entreprise *Fluxim* a été réalisée en collaboration avec Sophie Fasquel, Maître de Conférences. Ce logiciel permet de simuler des OLEDs électriquement et optiquement, de l'injection des charges jusqu'à l'extraction de la lumière émise. Dans le cadre de nos travaux, seule une modélisation électrique a été réalisée, afin de démontrer la nécessité d'un bloqueur de trous dans la structure inverse.

La version 4.2.2 du logiciel *Setfos* est basée sur un modèle physique décrit par plusieurs équations. Dans cette partie, seule les équations pour les électrons seront présentées mais les

trous évoluent suivant la même physique. L'équation de continuité permet de décrire le gain et la perte des électrons tels que :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\text{div}(\vec{j}_n)}{q} + G - R \quad \text{Eq. III- 2}$$

Où n représente la concentration en électrons, j_n le courant d'électrons, G le taux de génération, R le taux de recombinaison et q la charge élémentaire. Le taux de génération représente la création d'une paire électron-trou provenant de l'absorption de la lumière. Le taux de recombinaison prend en compte les recombinaisons de type Langevin et les recombinaisons assistées par les pièges.

Il existe plusieurs moyens de décrire le transport dans les semi-conducteurs organiques mais le plus utilisé reste l'approche dérive-diffusion où le courant d'électrons dépend du champ électrique et de la diffusion des électrons selon :

$$\frac{\vec{j}_n}{q} = -\mu_n \times n \times \vec{E} - D_n \times \overrightarrow{\text{grad}}(n) \quad \text{Eq. III- 3}$$

Où μ_n représente la mobilité des électrons, D_n le coefficient de diffusion des électrons et E le champ électrique. Afin de connaître ce dernier, l'équation de Poisson est utilisée :

$$\text{div}(\vec{E}) = \frac{-\rho}{\varepsilon} \quad \text{Eq. III- 4}$$

Où ρ représente la charge volumique et ε la constante diélectrique du matériau. Quant à D_n , il dépend de la mobilité des électrons selon la relation d'Einstein :

$$D_n = \frac{k \times T}{e} \times \mu_n \quad \text{Eq. III- 5}$$

La mobilité des porteurs de charges, que ce soit électrons ou trous, est relativement faible dans les semi-conducteurs organiques. Elle suit généralement la loi empirique de Pool-Frenkel :

$$\mu_n = \mu_{0,n} \times \exp(\gamma_n \times \sqrt{E}) \quad \text{Eq. III- 6}$$

Où $\mu_{0,n}$ représente la mobilité des électrons à champ nul. Dans le cadre de cette modélisation, nous avons simplifié le modèle en définissant la mobilité des électrons indépendante du champ électrique, c'est-à-dire : $\mu_n = \mu_{0,n}$, que ce soit dans la couche de SY ou dans celle de TPBi. Il en est de même pour les trous. De plus, nous avons considéré qu'il n'y avait pas de recombinaisons de type Langevin et pas de piégeages, donc $R=0$. Le taux de génération a été fixé à 0,25, puisque le matériau émissif est de type fluorescent. La densité d'états a été fixée par défaut, $N_0=10^{21}$.

Pour cette modélisation, nous avons besoin de renseigner de nombreux paramètres regroupés dans le Tableau III-5. Plusieurs approximations ont été réalisées. En ce qui concerne la cathode ITO/ZnO/PEIE, nous avons simplifié la structure en considérant une électrode constituée d'un seul matériau et ayant pour WF celui de la structure ITO/ZnO/PEIE. Le matériau MoO_x possède la particularité d'injecter des trous en dopant le SY ou le HTL en

contact avec lui, comme décrit dans la partie 1.3.4. Nous ne l'avons pas inclus dans la structure en notant la valeur de ses BC et BV mais considéré que 10 nm de SY en contact avec l'Ag était dopé, permettant l'injection de trous. Cependant, la structure correspondante sera notée MoO_x/Ag pour plus de clarté. Le taux de dopage a été varié entre 1.10¹⁷ et 1.10¹⁹ cm⁻³ afin de d'étudier son influence dans la structure.

Tableau III-5. Paramètres de modélisation choisis dans le logiciel Setfos.

Structure	épaisseur	WF ou HOMO/LUMO	Notes
Cathode (ITO/ZnO/PEIE)	150 nm	-3,2 eV	Contact ohmique
TPBi	15 nm	-2,9/-5,8 eV	$\mu_n=\mu_h=1.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$
SY	50 nm	-3,0/-5,4 eV	$\mu_n= 1.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ $\mu_h= 1.10^{-5} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$
SY dopé (=MoO_x)	10 nm	-3,0/-5,4 eV	Dopage variant entre 1.10 ¹⁷ et 1.10 ¹⁹ cm ⁻³ .
Ag	70 nm	-4,73 eV	Contact thermoionique

La Fig. III-15 représente le nombre d'excitons créés dans la couche émissive selon la tension appliquée au dispositif. Le taux de dopage de la couche de 10 nm de SY représentant le MoO_x a été fixé à 2.10¹⁷ cm⁻³. Pour chaque structure, il est évident qu'un plus grand nombre de porteurs de charge injectés induit un plus grand nombre d'excitons créés. En revanche, nous pouvons noter que la référence, sans HBL mais aussi sans MoO_x, ne voit son nombre d'excitons qu'augmenter très légèrement. A 10 V, sa valeur n'est que de 2,1x10¹¹. Lorsque la couche de MoO_x est ajoutée, le nombre d'excitons augmente, atteignant 1,1x10¹² à 10 V. Cela montre bien l'efficacité de la couche MoO_x pour injecter les trous dans le SY. Lorsqu'une couche de TPBi est ajoutée, que ce soit sur une structure avec ou sans MoO_x, le nombre d'excitons croit considérablement : sans MoO_x il atteint la valeur de 5,3 x10¹² et avec MoO_x, 7,2 x10¹². Cette forte augmentation souligne le déséquilibre au sein de la structure si les trous ne sont pas bloqués à l'interface PEIE/SY. Il est noté qu'une structure sans MoO_x mais avec TPBi a un nombre d'excitons créés dans la couche de SY élevé. Il serait donc plus important d'intégrer un bloqueur de trous qu'un injecteur de trous comme le MoO_x. Cependant, ce résultat repose sur des approximations étant donné le nombre d'hypothèses et de paramètres non connus, notamment le dopage du SY par le MoO_x sur 10 nm. Par ailleurs, si nous avons modélisé une structure avec PEI au lieu du PEIE, la cathode modélisée aurait peu changée car nous ne nous basons que sur son WF et nous serions donc arrivés au même résultat, à savoir qu'il est nécessaire d'ajouter un bloqueur de trous. Or, selon Höfle *et al.* et Kim *et al.*, le PEI bloque plus efficacement les trous que le PEIE et un bloqueur de trou n'est pas nécessaire dans ce type de structure. Cette modélisation électrique n'est donc pas totalement fiable et il convient de montrer expérimentalement l'effet d'un bloqueur de trous sur la structure avec PEIE.

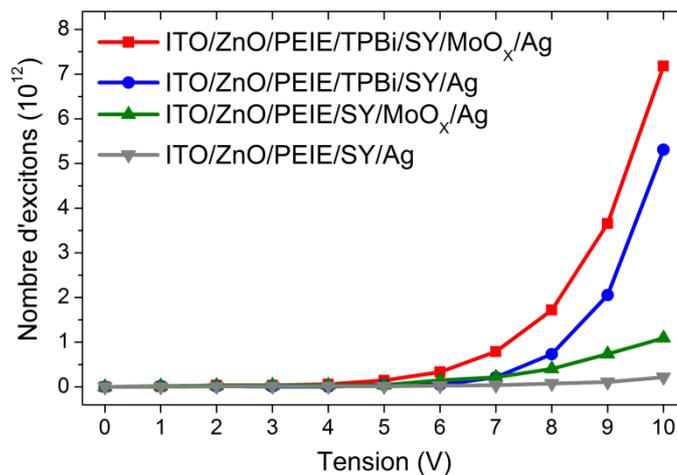


Fig. III-15. Modélisation via Setfos du nombre d'excitons dans la couche de SY selon la tension appliquée et selon le type d'iOLED.

3.4.2. Vérification des propriétés de l'électrode

Une couche de TPBi a été ajoutée selon le mode opératoire décrit partie 2.1.2. Le premier objectif est de déposer cette nouvelle couche par voie liquide sans dissoudre les couches sous-jacentes. Comme le ZnO est un sol-gel et le PEIE physiquement adsorbé à la surface du ZnO, ces deux couches ne devraient pas pouvoir être dissoutes par l'éthanol. Pour vérifier cela, le WF de la cathode a été mesurée, une fois que la solution de TPBi ou l'éthanol avaient été déposés sur la cathode ITO/ZnO/PEIE. Le Tableau III-6 montre que le WF varie peu après l'ajout d'éthanol ou de TPBi sur ITO/ZnO/PEIE. De plus, la structure ITO/ZnO/TPBi a un WF plus élevé, similaire à celui de la structure ITO/ZnO. Ces deux points montrent que la couche de PEIE est toujours présente après le dépôt d'éthanol ou de TPBi et joue pleinement son rôle de modificateur de WF.

Tableau III-6. Travaux de sortie mesurés par sonde de Kelvin après l'ajout de la couche HBL de TPBi.

Structure	WF (eV)	T (%) à 550 nm	R _q (nm)
ITO	-5,0 ± 0,05	94,12	3,11
ITO/ZnO	-4,6 ± 0,07	92,68	3,8
ITO/ZnO/TPBi	-4,6 ± 0,03	-	-
ITO/PEIE	-4,02 ± 0,08	93,68	0,46
ITO/ZnO/PEIE	-3,97 ± 0,03	92,26	1,16
ITO/ZnO/PEIE + éthanol	-4,01 ± 0,05	-	-
ITO/ZnO/PEIE/TPBi	-4,08 ± 0,06	92,29	0,73

Comme indiquée dans la partie 2.1.2., le TPBi a été choisi comme matériau HBL car les films déposés à partir de ce matériau sont transparents lorsque leur épaisseur est aux alentours de 15-20 nm. Cela a été vérifié par spectrométrie UV-visible. Fig. III-16 montre la transmittance mesurée pour la structure ITO/ZnO/PEIE recouverte ou non de TPBi. Ces mesures ainsi que le dépôt des couches ont été réalisés en même temps que ceux de la partie 3.1. et peuvent donc être comparés. En dessous de 590 nm, les deux structures avec ou sans TPBi ont des valeurs de transmittance très proches, mais au-delà de 590 nm, l'ajout du TPBi diminue de plus en plus la transmittance suivant la longueur d'onde appliquée. Cependant, cette diminution est relativement faible, restant inférieure à 0,6 %.

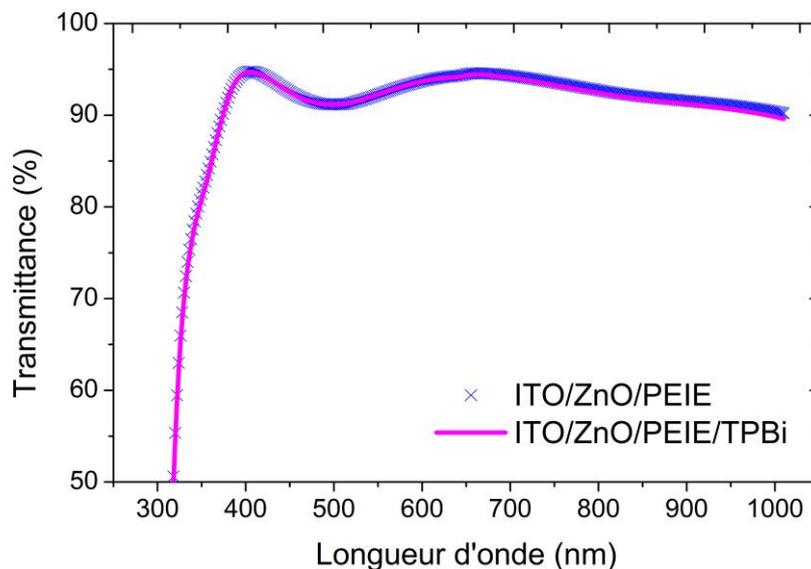


Fig. III-16. Transmittance de la cathode ITO/ZnO/PEIE recouverte ou non de TPBi.

La rugosité a aussi été mesurée par AFM après l'ajout du TPBi. Ces mesures ont également été menées en même temps que dans la section 3.1.4. La Fig. III-17 montre les images AFM des structures ITO/ZnO/PEIE et ITO/ZnO/PEIE/TPBi. L'ajout de ce matériau a permis de lisser la couche de PEIE déposée sur ZnO : en effet nous ne voyons plus les vallées et crêtes après dépôt du TPBi. Le Tableau III-6 montre que la rugosité diminue en effet, passant de 1,16 à 0,73 nm.

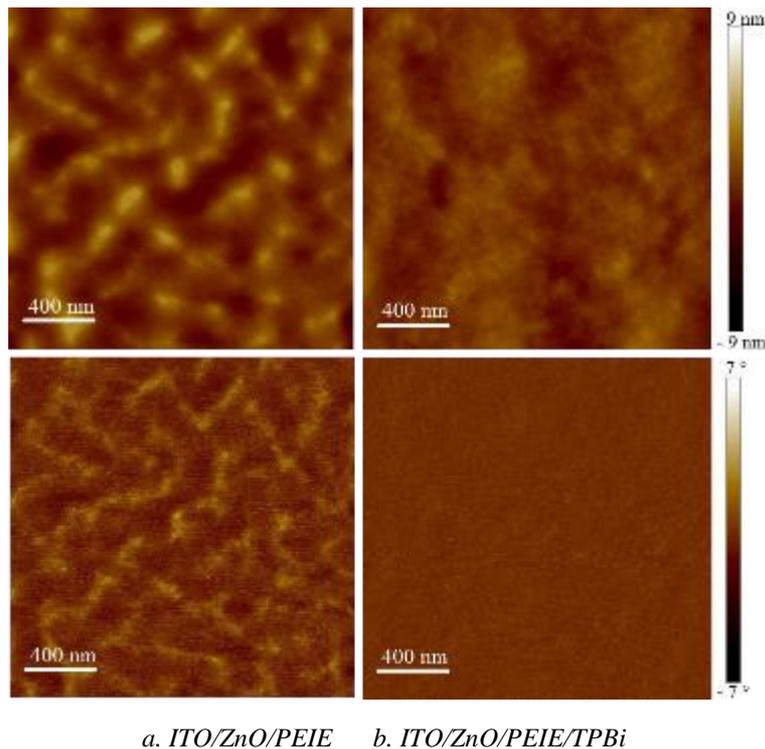


Fig. III-17. Images AFM montrant l'amplitude (en haut) et la phase (en bas) pour deux structures ITO/ZnO/PEIE : a. sans TPBi et b. recouvert de TPBi.

Non seulement la couche de TPBi permet de bloquer les trous mais de plus, elle permet de diminuer la rugosité sans affecter la transparence des couches cathode/EIL ou détériorer la couche de PEIE. Ce matériau semble donc adéquat pour être inséré dans les iOLEDs développés auparavant.

3.4.3. Composants électroluminescents

Le premier objectif est d'optimiser le dépôt de la couche de TPBi en termes d'épaisseur et de recuit, avant de comparer les caractéristiques IVL avec les structures sans TPBi. Deux lots ont été successivement réalisés, le premier avec la solution S1 et le second la solution S2. Ces deux solutions utilisent deux solvants différents pour dissoudre le TPBi, respectivement, le méthanol et l'éthanol. La Fig. III-18 montre que pour le premier lot, l'épaisseur du TPBi est un paramètre important puisque l'efficacité passe de $5,5 \pm 1,9 \text{ cd.A}^{-1}$ à $11,6 \pm 3,7 \text{ cd.A}^{-1}$ en augmentant la vitesse de spin-coating de 500 à 1500 tr.min^{-1} . Par ailleurs, dans ce même lot, des recuits à 50, 75 ou 100°C pendant 10 min ont été appliqués aux couches de TPBi les plus épaisses (500 tr.min^{-1}). Nous pouvons noter que selon la Fig. III-18, effectuer un recuit est primordial, et permet de passer de $5,5 \pm 1,9 \text{ cd.A}^{-1}$ à $13,9 \pm 2,2 \text{ cd.A}^{-1}$. De ce premier lot réalisé à partir de méthanol, nous pourrions déduire que l'épaisseur optimale de TPBi correspond à une vitesse de dépôt de 1500 tr.min^{-1} et un recuit de 100°C . Cependant, ce recuit a été optimisé sur une couche plus épaisse, contenant certainement une quantité plus élevée de traces de solvant. Cette conclusion peut donc être erronée et par ailleurs, la courbe d'efficacité en fonction de la vitesse de spin-coating n'a pas la forme d'une cloche, signifiant que nous

n'avons peut-être pas trouvé la valeur optimale pour l'épaisseur de TPBi. De plus, les écarts-types sont relativement importants.

Pour le second lot, nous avons non seulement changé de solvant mais décidé aussi de diminuer l'épaisseur des couches de TPBi déposées, étant donné les résultats du premier lot. La Fig. III-18 nous montre que cette fois-ci, l'épaisseur de la couche de TPBi ainsi que le recuit appliqué ont peu d'influence sur l'efficacité en courant des iOLEDs.

Dans les deux lots, nous avons pu noter que les iOLEDs de référence, ITO/ZnO/PEIE/SY/MoO_x/Ag, présentaient des performances plutôt faibles : $7,7 \pm 2,5 \text{ cd.A}^{-1}$ et $8,3 \pm 2,4 \text{ cd.A}^{-1}$. Nous n'avons donc pas comparé les performances IVL des iOLEDs avec et sans TPBi. Ce travail a surtout permis de déterminer que l'éthanol était un solvant plus adapté que le méthanol pour déposer une couche de TPBi car il donnait lieu à des résultats moins dispersés.

Pour la suite, les couches de TPBi ont été déposées à partir de la solution S2 (éthanol) à 1000 tr.min^{-1} et un recuit a été effectué à 100°C pendant 10 min. Cette température a été choisie en vue du travail sur le mélange binaire PEIE:TPBi effectué 4.1 car le PEIE est un matériau nécessitant un recuit d'au moins 100°C afin d'éliminer les traces éventuelles d'eau. L'épaisseur de cette couche a été mesurée par profilométrie mécanique et correspond à $14,3 \pm 1,2 \text{ nm}$.

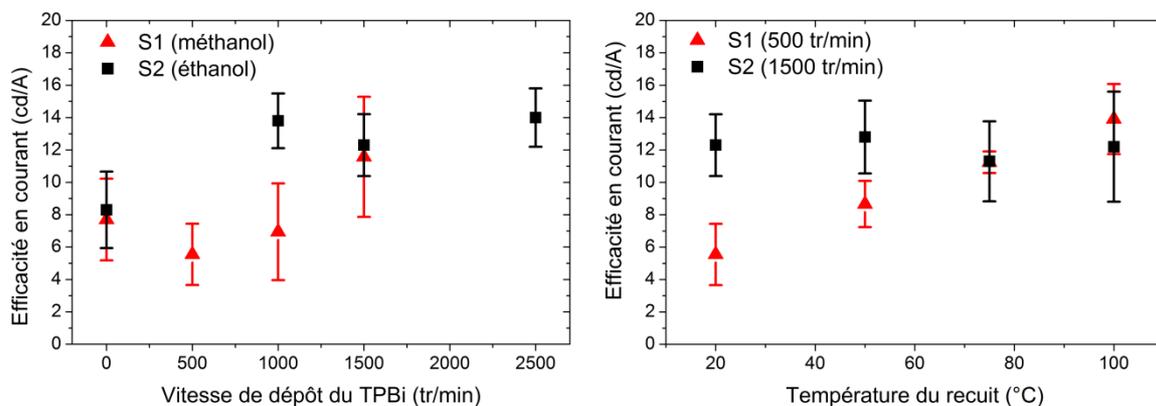


Fig. III-18. Efficacité en courant selon différents paramètres de dépôt de la couche de TPBi. Un recuit de 20°C correspond en réalité aux couches qui n'ont pas subi de recuit.

A présent que le dépôt de la couche de TPBi a été optimisé, nous allons étudier et comparer différentes structures avec et sans TPBi. La Fig. III-19 représente les caractéristiques IVL et efficacités-luminance pour différentes structures. Intéressons-nous tout d'abord aux trois structures ayant les efficacités les plus élevées : l'iOLED directe et les deux iOLEDs ZnO/PEIE et ZnO/PEIE/TPBi. Nous avons constaté dans la section 3.2.2. que l'efficacité de l'iOLED ZnO/PEIE diminuait drastiquement lorsque la luminance augmentait, contrairement à la structure directe. Nous constatons que l'ajout de TPBi diminue légèrement l'efficacité maximale, que ce soit en courant ou lumineuse mais cette couche supplémentaire permet d'éviter la forte chute des efficacités. Ces dernières suivent une évolution relativement semblable aux efficacités de l'iOLED directe. Par ailleurs, selon la courbe luminance-tension,

la tension de seuil reste relativement la même pour les deux types d'iOLEDs et la luminance suit la même croissance aux faibles tensions. En revanche, aux tensions élevées, la luminance est supérieure lorsqu'une couche de TPBi est présente et la valeur maximale est bien plus élevée : plus de 40 000 cd.m⁻² contre seulement 13 000 cd.m⁻². Ces courbes montrent que le TPBi a permis de bloquer les trous à son interface, qui correspond aussi à la zone de recombinaison comme vu dans la section 3.3. , permettant la création de plus d'excitons. Finalement, les iOLEDs ZnO/PEIE/TPBi permettent d'obtenir des performances plus élevées que les OLEDs directes, que ce soit en termes de luminance ou d'efficacités. Le Tableau III-7 montre les résultats statistiques sur 12 OLEDs de chaque structure et nous amène à la même conclusion. Néanmoins, les OLEDs directes et iOLEDs avec TPBi ont des résultats plus reproductibles, que ce soit au sein d'un même lot ou dans des lots réalisés à des jours différents et avec des solutions différentes. Dans ce lot-là, 10 OLEDs directes et 8 iOLEDs ZnO/PEIE/TPBi sur 12 fonctionnent aux efficacités présentées ci-dessus contre seulement 5 iOLEDs ZnO/PEIE sur 12. Pour cette dernière structure, 2 iOLED fonctionnent à des efficacités très faibles (< 2 cd.A⁻¹) et n'ont pas été comprises pour calculer la moyenne et les 5 autres iOLEDs n'émettent aucune lumière. Les efficacités varient moins d'un lot à l'autre pour les iOLEDs avec TPBi que pour celles étant dépourvues de cette couche. Le plus mauvais lot a donné lieu à une efficacité de $13,1 \pm 1,9$ pour les iOLEDs avec TPBi alors que les iOLEDs sans TPBi ont pu montrer des efficacités descendant en dessous de 4 cd.A⁻¹. L'ajout de la couche de TPBi permet donc d'améliorer la reproductibilité entre différents lots. Nous avons donc aussi amélioré la reproductibilité des iOLEDs en ajoutant une couche de TPBi.

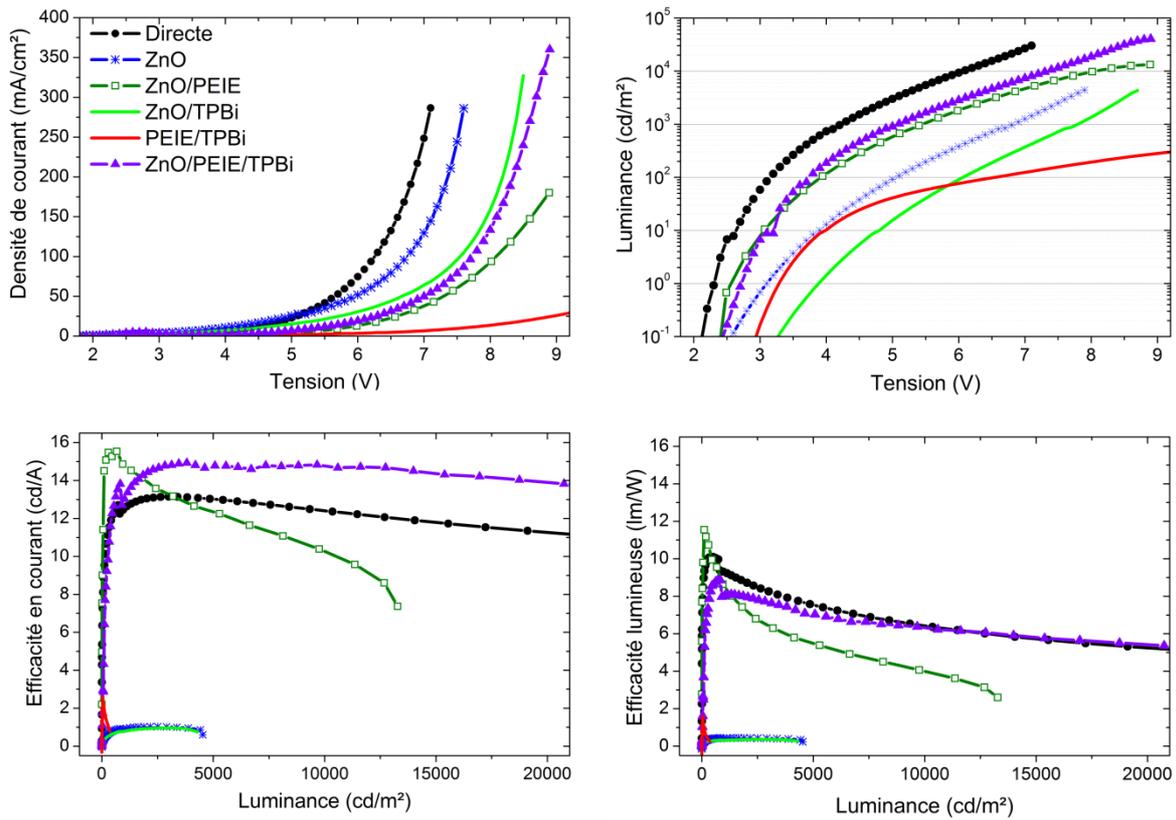


Fig. III-19. Caractéristiques IVL et efficacités-luminance selon différentes structures d'iOLEDs et une OLED directe.

Tableau III-7. Performances de différentes structures d'iOLEDs comparées à l'OLED directe, réalisées à partir de SY.

Type d'OLEDs	Efficacité maximale		Luminance maximale (cd.m ⁻²)
	En courant (cd.A ⁻¹)	Lumineuse (lm.W ⁻¹)	
OLED directe	13,2 ± 1,1	9,6 ± 1,4	31 200 ± 2 700
ZnO	1,1 ± 0,1	0,5 ± 0,1	4 700 ± 210
ZnO/PEIE	14,8 ± 1,3	9,7 ± 1,9	12 300 ± 650
ZnO/TPBi	1,0 ± 0,1	0,4 ± 0,05	4 300 ± 126
PEIE/TPBi	2,7 ± 0,3	1,7 ± 0,2	320 ± 34
ZnO/PEIE/TPBi	15,2 ± 0,5	9,5 ± 0,8	35 430 ± 5 600

A présent, intéressons-nous aux autres structures présentées Fig. III-19. En plus de l'iOLED ZnO déjà étudiée auparavant, nous avons fabriqué des iOLEDs ZnO/TPBi et PEIE/TPBi afin de voir l'influence et l'utilité de chaque couche. Tout d'abord il faut préciser que peu d'OLEDs fonctionnent. Sur 12 dispositifs fabriqués, 3 ou 4 émettent effectivement de la lumière. Les deux iOLEDs ZnO et ZnO/TPBi ont des efficacités similaires ainsi qu'une luminance maximale proche. En revanche, l'ajout d'une couche de TPBi sur ZnO décale les courbes de densité de courant et de luminance vers des tensions plus élevées. De même, la

tension de seuil augmente, passant de 2,6 V à 3,3V. Ces observations montrent que l'injection des électrons est moins efficace lorsque la couche de TPBi est ajoutée. Et en effet, la LUMO du TPBi est à -2,9 eV voire 2,7 eV alors que celle du SY à -3,0 eV. Une couche de PEIE est donc encore plus indispensable pour le dispositif avec TPBi. La structure PEIE/TPBi a aussi été réalisée afin de savoir si la couche de ZnO était indispensable ou non. La tension de seuil est alors située à 2,9 V et l'efficacité maximale relevée est $2,6 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$. Mais le plus important à noter est la particularité de la courbe de luminance qui croît suivant la tension. Elle croît très rapidement pour des tensions inférieures à 4 V puis son augmentation faiblit, atteignant une luminance maximale très inférieure à celles des autres structures, $300 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$. De plus la densité de courant est très faible aux tensions élevées. La couche de ZnO est donc indispensable, que ce soit sur le dispositif avec TPBi ou sans.

Nous avons montré que les performances des iOLEDs avec TPBi étaient légèrement supérieures aux OLEDs directes. Cependant la structure directe utilisée ici reste assez simple et pourrait être améliorée pour augmenter ses performances. Nous pouvons conclure que les performances des iOLEDs sont similaires à celles des directes vues dans la littérature ou annoncées par Merck.

3.5. Mesures transitoires à différentes températures

Des mesures transitoires d'EL ont été à nouveau réalisées mais à différentes températures, de 300 K à 80 K. Dans un premier temps, nous avons vérifié si le dispositif se dégradait après avoir été exposé à 80 K.

Dégradation de l'OLED à 80K :

Après avoir mesuré ses performances à température ambiante, une OLED directe a été placée dans le cryostat présenté 2.3.4., et la température a été descendue progressivement jusqu'à 80 K puis une fois cette température atteinte, nous avons marqué une pause de 15 min avant de réchauffer le cryostat progressivement jusqu'à température ambiante. Les performances de l'OLED ont été à nouveau mesurées et nous pouvons voir Fig. III-20 que la densité de courant et la luminance sont légèrement plus faibles après 80 K, conduisant à des efficacités similaires. Ces températures très basses n'ont pas endommagé le dispositif.

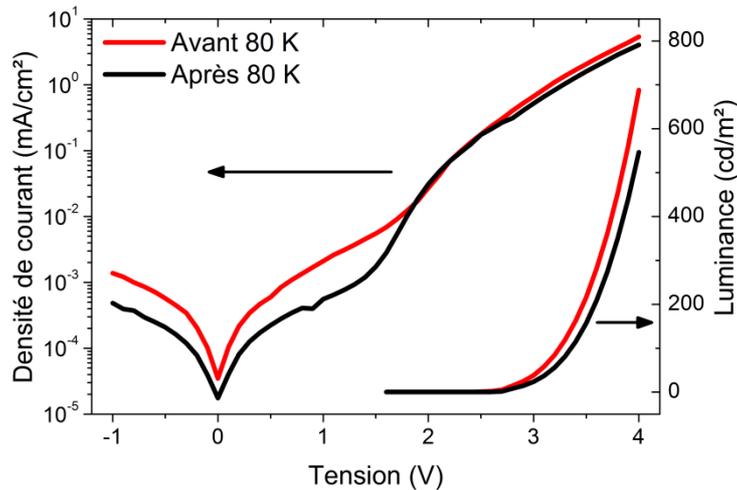


Fig. III-20. Caractéristiques IVL d'une OLED directe avant et après son passage à 80 K.

Ces mesures et tous les calculs qui en découlent ont été réalisés dans le cadre du modèle du désordre gaussien (GDM) qui a été introduit pour la première fois par Bäessler [17]. Les films organiques sont des systèmes désordonnés qui peuvent contenir des défauts, des impuretés et surtout un certain désordre qui va induire des niveaux dans la bande interdite. Le transport de charges a lieu à partir de mécanisme de sauts entre états localisés. Cela peut être représenté par deux types de désordres : le désordre diagonal, qui traduit les fluctuations des sites d'énergie et le désordre géométrique dit non diagonal, qui est relié aux fluctuations des forces d'interaction entre molécules adjacentes ou segments de chaînes polymériques (fluctuations des positions/orientations des sites). Pour représenter cela, Bäessler a supposé que les densités d'états électroniques (DOS) des bandes LUMO (et HOMO) des matériaux organiques sont décrits sous une forme gaussienne selon :

$$\rho_e(E) = \rho_{0e} \times \exp\left(-\frac{(E-E_{0e})^2}{2\sigma_{0e}^2}\right) \quad \text{Eq. III- 7}$$

où ρ_{0e} , E_{0e} et σ_{0e} (ρ_{0h} , E_{0h} et σ_{0h}) sont les paramètres définissant la Gaussienne (amplitude, position et largeur) de la bande LUMO (et HOMO). Nous supposons ici que ces paramètres sont indépendants de la température ainsi que les DOS. Il a été montré que le SY inclus dans un dispositif électroluminescent ne se dégrade pas après avoir été exposé à 80 K.

Dans le cadre du GDM et suite à des simulations réalisées par Blom *et al.* [17], [18], il a été montré que la mobilité dépendait à la fois de la température et du champ électrique selon la relation suivante :

$$\mu_{GDM} = \mu_0 \times \exp\left[-\left(\frac{2\sigma}{3kT}\right)^2\right] \times \exp\left\{C \times \left[\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2 - \Sigma^2\right] \times \sqrt{F}\right\} \quad \text{Eq. III- 8}$$

Où μ_0 est la mobilité du système sans désordre, T la température du système, C un paramètre d'ajustement, qui dépend de l'espacement des sites, σ le paramètre du désordre énergétique (désordre diagonal) correspondant à la largeur de la distribution des DOS, Σ le paramètre de désordre positionnel (il rend compte du désordre de position non diagonal), et F le champ électrique. Ce modèle est valable pour des champs forts ($>10^8$ V.m⁻¹ soit >1000

$V^{1/2} \cdot \text{cm}^{-1/2}$ et pour une certaine gamme de température T tel que : $T_g > T > T_c$ où T_g est la température de transition vitreuse et T_c la température de la transition non-dispersive à dispersive.

Calculer les paramètres de désordre σ et Σ permet de quantifier le désordre dans la couche émissive. Pour cela, il est nécessaire de mesurer la mobilité μ_{GDM} selon le champ électrique et la température. La méthode de calcul utilisée découlant de l'équation III-8 sera explicitée en même temps que les courbes obtenues pour une iOLED seront présentées.

Montage expérimental (à l'IMS) :

Pour réaliser les mesures électro-optiques en fonction de la température, nous avons utilisé un cryostat He en circuit fermé (*Advanced Research System*) montré Fig. III- 21. Ce système permet de baisser la température de l'échantillon placé dans l'enceinte de façon homogène, sans gradient de température sur le substrat, par conduction thermique de l'hélium. La température est facilement contrôlable et elle peut descendre en-dessous de 10 K. L'échantillon est inséré depuis la boîte à gants, évitant tout contact avec l'atmosphère, et est maintenu par une pince 3M. Les mesures transitoires d'électroluminescence (EL) en température ont été réalisées de la même façon que pour les mesures transitoires réalisées à température ambiante. Nous avons utilisé un générateur de fonctions (*Keithley 3390*) pour générer un signal carré de tension. Une photodiode (*Hamamatsu, S2281-01*) a été placée devant la fenêtre du cryostat et directement reliée à un oscilloscope (*Tektronix DPO4104B-L*) afin de capturer le signal d'électroluminescence transitoire sans passer par le pré-amplificateur dont la fréquence de coupure est trop faible (quelques kHz). Le schéma expérimental est représenté Fig. III- 22.

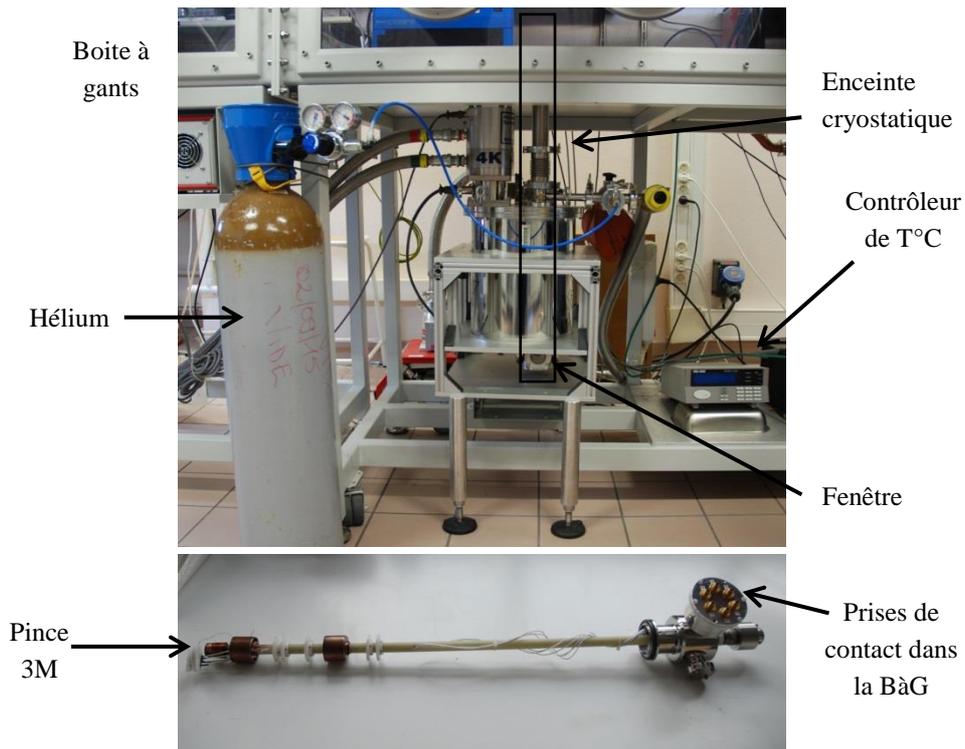


Fig. III- 21. Enceinte cryostatique

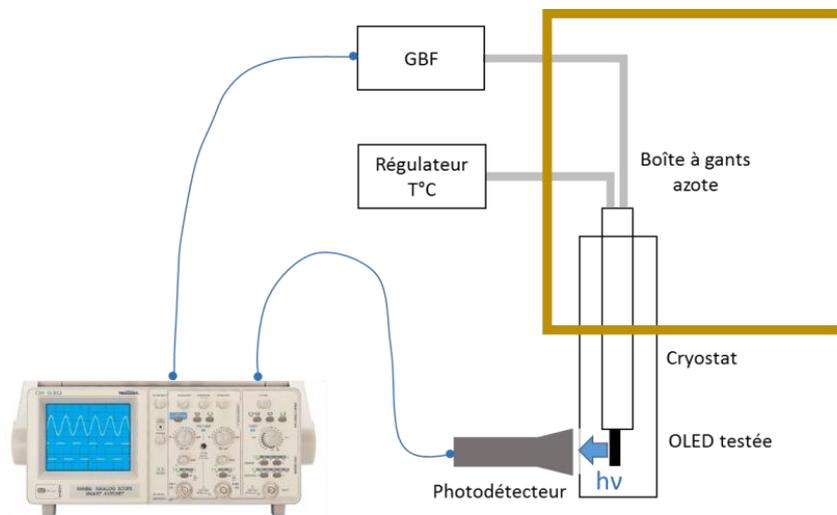


Fig. III- 22. Schéma expérimental des mesures transitoires d'EL en température.

La Fig. III- 23 représente les logarithmes des mobilités ($\ln \mu$) en fonction de la racine carrée du champ électrique pour une iOLED ZnO/PEIE. Les deux régimes (linéaire et indépendant de F) sont de nouveau visibles. Nous pouvons voir que les courbes obtenues en régime linéaire respectent la relation linéaire prédite par le GDM :

$$\ln \mu(F) = S \times F^{1/2} + \ln \mu(F = 0) \quad \text{Eq. III- 9}$$

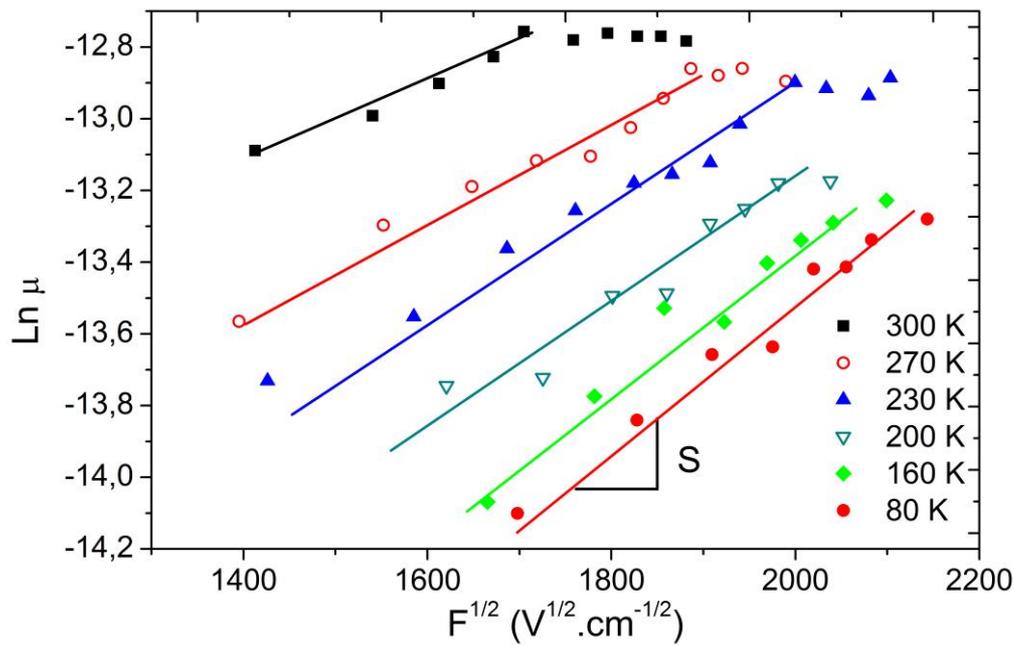


Fig. III- 23. Logarithme de la mobilité des porteurs de charges en fonction de la température pour une OLED inverse ITO/ZnO/PEIE/SY/MoO₃/Ag.

La pente S et la mobilité à champ nul sont calculées pour chaque courbe. Nous pouvons en déduire que diminuer la température augmente la pente S comme affirmé par le modèle. Les logarithmes des mobilités à champ nul sont ensuite tracés selon l'inverse du carré de la température appliquée ($1000.T^{-2}$) afin de calculer la largeur des distributions des densités d'états électroniques (DOS), σ . La Fig. III- 24 montre que pour toute température supérieure à 180 K ($1000.T^{-2} < 0,03$), la relation linéaire suivante est respectée :

$$\mu(F = 0) = \mu_0 \times e^{-T_0^2/T^2} \quad \text{Eq. III- 10}$$

$$\ln \mu(F = 0) = \ln \mu_0 - \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \quad \text{Eq. III- 11}$$

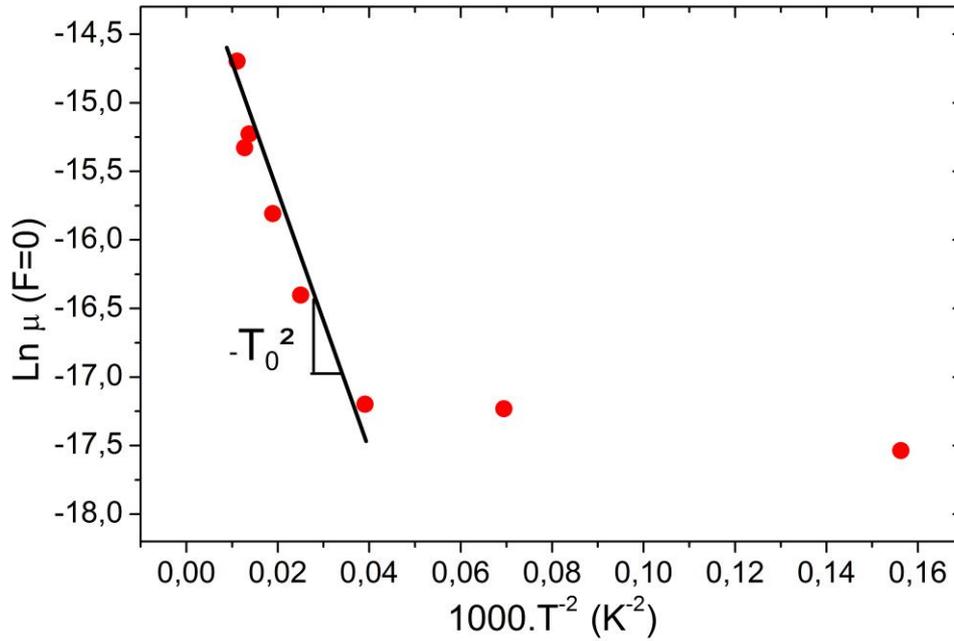


Fig. III- 24. Logarithme de la mobilité à champ nul tracé en fonction de l'inverse du carré de la température appliquée pour une OLED inverse.

A partir de la Fig. III- 24 et de la relation (8), nous pouvons donc calculer la pente qui correspond à $-T_0^2$. La largeur de distribution des DOS σ est ensuite calculée selon :

$$T_0 = \frac{2 \times \sigma}{3 \times k} \quad \text{Eq. III- 12}$$

Pour cette iOLED particulière, σ est égal à 43,7 meV. Les valeurs obtenues pour chaque structure d'OLED sont réunies dans le Tableau III-8. Lorsque σ diminue, les formes Gaussiennes des DOS deviennent plus étroites. Enfin, pour calculer Σ , qui correspond au paramètre de désordre positionnel, la pente S, calculée au début de la partie et dépendant de la température appliquée, est tracée Fig. III- 25 en fonction de $\hat{\sigma}^2$ correspondant à :

$$\hat{\sigma} = \frac{\sigma}{k \times T} \quad \text{Eq. III- 13}$$

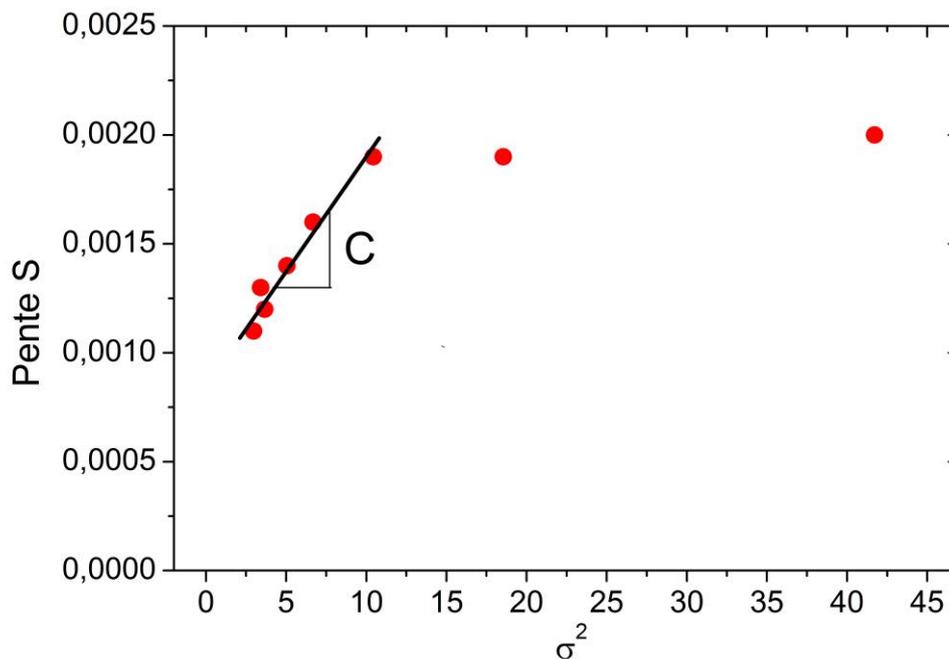


Fig. III- 25. Pente S tracée en fonction de $\hat{\sigma}^2$ pour une iOLED.

La Fig. III- 25 montre que pour des valeurs de S faibles, (qui correspondent aux températures les plus élevées ($>T_c$)) une relation linéaire est trouvée, dont la pente est notée C. La valeur de Σ est calculée en partant de la condition $\hat{\sigma}^2 = \Sigma^2$ quand $S=0$, soit l'équation suivante nulle :

$$S = C \times \hat{\sigma}^2 + b \quad \text{Eq. III- 14}$$

Pour cette iOLED particulière, Σ est égal à 3,4. Les valeurs moyennes Σ calculées sont représentées dans le Tableau III-8. Les OLEDs directes ont des valeurs légèrement plus faibles de σ et Σ , ce qui signifie que la couche de SY a moins de défauts, d'impuretés ou est moins désordonnée. La couche de SY ou ses interfaces avec les autres couches étant plus organisées, cela explique les plus fortes mobilités de trous observées précédemment pour les OLEDs directes. Dans cette partie, nous avons donc réussi à montrer qu'en utilisant le même polymère émetteur en structure directe et inverse, nous pouvons observer des différences, que ce soit dans la mobilité des porteurs de charges ou de la largeur de distribution des DOS et paramètre de désordre. La même épaisseur de SY est utilisée ainsi que le même solvant. Nous pouvons donc penser que ces différences sont dues aux couches interfaciales, et notamment la couche sous-jacente à l'EML. Ce n'est pas la même dans les deux types de structures et effectuer un dépôt par voie liquide sur deux surfaces différentes peut entraîner des différences dans la microstructure de la couche déposée.

Tableau III-8. Largeur de la distribution des DOS (σ) et paramètre de désordre (Σ) selon le type d'OLEDs. Moyenne et écart-type calculés sur quatre échantillons.

Structure	σ (meV)	Σ
OLEDs directes	$40,2 \pm 5,7$	$1,2 \pm 0,4$
iOLEDs ZnO/PEIE	$48,9 \pm 6,4$	$2,8 \pm 0,6$

3.6. Conclusion et perspectives

Ce chapitre a montré la possibilité de fabriquer et caractériser une iOLED dont les couches sont déposées par voie liquide jusqu'à la couche émissive puis la HTL et l'anode évaporées, et dont les performances sont similaires voire supérieures à celles des directes. Nous avons aussi caractérisé les deux types de structures, en mesurant la mobilité des porteurs de charges et les paramètres de désordre caractéristiques de la microstructure de la couche émissive. Nous avons pu démontrer que la structure utilisée (directe ou inverse) induisait des différences dans la microstructure de la couche émissive et l'avons relié aux couches sous-jacentes qui diffèrent dans les deux types de structure. Le procédé par voie liquide utilisé dans ce chapitre se rapproche d'une industrialisation à faible coût. Cependant, il utilise un solvant CMR, l'EGME, et quatre étapes de dépôt par voie liquide sont nécessaires. Par ailleurs, l'électrode d'ITO présente de nombreux inconvénients. Le chapitre 4 aura pour objectifs de résoudre ces trois problèmes, notamment en déposant deux couches en une seule étape et en remplaçant l'EGME et l'ITO.

3.7. Bibliographie

- [1] Y. Zhou *et al.*, "A universal method to produce low-work function electrodes for organic electronics.," *Science*, vol. 336, no. 6079, pp. 327–32, Apr. 2012.
- [2] S. Höfle, A. Schienle, M. Bruns, U. Lemmer, and A. Colmann, "Enhanced electron injection into inverted polymer light-emitting diodes by combined solution-processed zinc oxide/polyethylenimine interlayers," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 17, pp. 2750–2754, 2014.
- [3] X. Zhang, Z. Wu, D. Wang, D. Wang, and X. Hou, "Improving the stability of organic light-emitting devices using a solution-processed hole-injecting layer," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 18, pp. 7970–7973, 2009.
- [4] C.-T. Wei, J.-Y. Zhuang, Y.-L. Chen, D.-Y. Zhang, W.-M. Su, and Z. Cui, "Surface treatment on polyethylenimine interlayer to improve inverted OLED performance," *Chinese Phys. B*, vol. 25, no. 10, p. 108505, 2016.
- [5] T. Homola *et al.*, "Atmospheric pressure diffuse plasma in ambient air for ITO surface cleaning," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 18, pp. 7135–7139, 2012.
- [6] M. Kielar, O. Dhez, G. Pecastaings, A. Curutchet, and L. Hirsch, "Long-Term Stable Organic Photodetectors with Ultra Low Dark Currents for High Detectivity Applications," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. November, p. 39201, 2016.

- [7] M. Ben Khalifa, G. Wantz, J. P. Parneix, and L. Hirsch, "Multilayer fluorescent polymer light emitting diode with low voltage and high efficiency." *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 41, pp. 29–32, 2008.
- [8] X. Yang, R. Wang, C. Fan, G. Li, Z. Xiong, and G. E. Jabbour, "Ethoxylated polyethylenimine as an efficient electron injection layer for conventional and inverted polymer light emitting diodes," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 15, no. 10, pp. 2387–2394, 2014.
- [9] E. Saracco *et al.*, "Work Function Tuning for High-Performance Solution- Processed Organic Photodetectors with Inverted Structure," pp. 1–5, 2013.
- [10] L. Edman, M. a. Summers, S. K. Buratto, and A. J. Heeger, "Polymer light-emitting electrochemical cells: Doping, luminescence, and mobility," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 11, pp. 1–7, 2004.
- [11] P. W. M. Blom, M. J. M. De Jong, and J. J. M. Vlegaar, "Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 23, pp. 3308–3310, 1996.
- [12] H. Becker *et al.*, "Soluble PPVs with Enhanced Performance—A Mechanistic Approach," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 1, pp. 42–48, 2000.
- [13] S. Gambino, A. K. Bansal, and I. D. W. Samuel, "Comparison of hole mobility in thick and thin films of a conjugated polymer," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 11, no. 3, pp. 467–471, 2010.
- [14] S. Barth *et al.*, "Electron mobility in tris(8-hydroxy-quinoline)aluminum thin films determined via transient electroluminescence from single- and multilayer organic light-emitting diodes," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 7, pp. 3711–3719, 2001.
- [15] M. J. Harding, D. Poplavskyy, V. Choong, F. So, and A. J. Campbell, "Altering the interfacial morphology of polymer light-emitting diodes using polymer interlayers: effect on hole injection and device performance," vol. 6333, p. 63331M–63331M–6, 2006.
- [16] Y. H. Kim, T. H. Han, H. Cho, S. Y. Min, C. L. Lee, and T. W. Lee, "Polyethylene imine as an ideal interlayer for highly efficient inverted polymer light-emitting diodes," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 24, pp. 3808–3814, 2014.
- [17] H. . Bässler, "Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors," *Phys. Stat. Sol.*, vol. 175, no. 175, pp. 15–56, 1993.
- [18] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, and D. E. Markov, "Device physics of polymer:Fullerene bulk heterojunction solar cells," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 12, pp. 1551–1566, 2007.

Chapitre IV

Améliorations du procédé de fabrication des
iOLEDs par voie liquide

Table des matières

CHAPITRE IV. AMELIORATIONS DU PROCEDE DE FABRICATION DES IOLEDS PAR VOIE LIQUIDE	145
4.1. DEPOT EN UNE SEULE ETAPE D'UNE BICOUCHE	145
4.1.1. <i>Etat de l'art des mélanges binaires et ternaires</i>	145
4.1.2. <i>Performances des iOLEDs à partir du mélange binaire</i>	146
4.1.3. <i>Caractérisations de la bicouche formée</i>	150
4.2. ELIMINATION DU SOLVANT CMR	155
4.2.1. <i>Dans la solution de PEIE</i>	156
4.2.2. <i>Dans le mélange binaire</i>	157
4.3. REMPLACEMENT DE L'ELECTRODE D'ITO	159
4.3.1. <i>Caractérisations opto-électroniques</i>	160
4.3.2. <i>Gravure des échantillons</i>	167
4.3.3. <i>Fabrication d'iOLEDs à partir d'AZO et SnO₂</i>	168
4.4. CONCLUSION	174
4.5. BIBLIOGRAPHIE	174

Chapitre IV. Améliorations du procédé de fabrication des iOLEDs par voie liquide

Le travail présenté dans ce chapitre consiste à optimiser le procédé de fabrication des iOLEDs étudiées précédemment. En effet, afin de s'approcher d'une industrialisation à bas coût des OLEDs, nous nous attacherons dans un premier temps à réduire le nombre d'étapes de dépôt, en déposant notamment les deux couches de PEIE et TPBi en une seule étape. Le second objectif consiste à éliminer tous les solvants non compatibles avec l'industrie, notamment l'EGME utilisé précédemment. Enfin, nous verrons comment remplacer l'électrode d'ITO par des matériaux plus facilement utilisables en industrie.

4.1. Dépôt en une seule étape d'une bicouche

L'ajout d'une couche de TPBi dans les iOLEDs a révélé son efficacité dans le chapitre 3.4. et nous avons montré qu'il était possible de déposer 4 couches successivement par voie liquide sans dissoudre les couches sous-jacentes. Néanmoins, cette étape supplémentaire augmente les coûts de fabrication, non seulement en termes de matériaux utilisés, mais surtout en termes de procédé de dépôt : en effet sur une ligne de fabrication roll-to-roll par exemple, déposer un matériau supplémentaire par voie liquide revient à ajouter des rouleaux supplémentaires ainsi qu'un système de recuit. De plus, sur un substrat de grande surface, ajouter une couche augmente les difficultés de déposer un film uniforme sans défaut.

Pour résoudre ces problèmes et réduire les coûts de fabrication, des études ont déjà été menées, notamment le dépôt de plusieurs matériaux en une seule étape.

4.1.1. Etat de l'art des mélanges binaires et ternaires

Une recherche bibliographique montre que ce principe a déjà été exploré pour la réalisation de transistors ou de cellules solaires organiques. Qiu *et al.* ont démontré qu'au lieu de déposer d'abord une couche de P3HT puis une couche de poly(méthylméthacrylate) (PMMA) pour fabriquer des transistors organiques, les deux matériaux pouvaient être mélangés au sein d'une même solution puis déposés en une seule étape [1]. Une séparation de phase verticale a alors lieu, formant deux couches bien distinctes, une de P₃HT et une de PMMA. Des mélanges ternaires ont aussi été réalisés pour fabriquer des cellules solaires : Jung *et al.* ont ainsi mélangé du ZnO sol-gel à du P3HT:PCBM et ont déposé cette solution par spin-coating [2]. Grâce à un traitement sous lumière UV pendant 5 min, les cellules solaires fabriquées par cette dernière méthode ont atteint un rendement (PCE) similaire aux cellules solaires fabriquées via deux étapes de spin-coating. Il a aussi été montré par Zhang *et al.* que le couple accepteur/donneur d'électrons pouvait être mélangée à une petite molécule et créer ainsi une structure bicouche : une première couche composée uniquement de la petite molécule et une seconde couche contenant l'hétérojonction de volume (BHJ) donneur/accepteur. La petite molécule étudiée ici est l'oxyde de (2-(1,10-phenanthroline-3-

yl)naphth-6-yl)diphenylphosphine qui est utilisé comme modificateur de travail de sortie de la cathode. La formation d'une bicouche a été montrée en mesurant et en comparant l'énergie de surface de chaque matériau et l'énergie de surface de la supposée bicouche [3]. Des travaux concernant directement le PEIE ou le PEI en mélange binaire voire ternaire ont aussi été réalisés. Dans certains cas, une bicouche a effectivement été formée comme montré par Kang *et al.* par des analyses de TOF-SIMS (Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol) pour des cellules solaires [4]. En incorporant du PEI dans un mélange donneur-accepteur d'électrons, ils réussissent à former une bicouche, d'abord de PEI puis une BHJ. Cependant, d'autres études ont montré que le dépôt d'un mélange de PEIE avec d'autres matériaux conduisait à la formation d'une seule couche. Le PEIE peut former des liaisons hydrogène avec le second matériau, créant ainsi une forte interaction empêchant toute séparation de phase. Xiong *et al.* ont mélangé le PEIE avec du 8-hydroxyquinoline (Hq) [5] et Lee *et al.* avec un complexe de quinolate de lithium (LiQ) [6] pour modifier le travail de sortie de la cathode et améliorer l'injection d'électrons dans la couche émissive des OLEDs étudiées. Plus récemment un mélange ternaire PEIE/PVP (polyvinylpyrrolidone)/TOAB (bromure de tétraoctylammonium) a été réalisé par Tsai *et al* [7]. Il a été montré que le PEIE formait une forte interaction avec le PVP, bloqueur de trous, formant des agrégats et augmentant fortement la rugosité. L'ajout de TOAB permettait de diminuer alors la rugosité. Dans ces trois études, une seule couche composée de plusieurs matériaux dont le PEIE était donc formée.

La formation d'une séparation de phase verticale n'est pas possible avec tous les matériaux. Afin d'obtenir une séparation de phase, il est nécessaire que les énergies de surfaces relatives des deux composés soient différentes : le matériau dont l'énergie de surface est la plus élevée migre vers la surface du substrat alors que le matériau dont l'énergie de surface est la plus faible ségrège à la surface de la couche organique. Dans le cas du PEIE, ses chaînes polymériques contiennent de nombreux groupements amines ayant des propriétés hydrophiles et ainsi son énergie de surface est élevée. Le PEIE est physisorbé à la surface de l'ITO grâce à ses groupements amines qui subissent une protonation avec les groupements hydroxyles de l'ITO. Le PEIE est donc un bon candidat pour former une bicouche à partir d'une seule solution sur un substrat d'ITO ou d'oxydes.

Dans cette partie, nous montrerons tout d'abord qu'il est possible d'obtenir les mêmes performances d'iOLEDs à partir du mélange binaire et ensuite nous chercherons à déterminer par TOF-SIMS si une bicouche est formée ou non.

4.1.2. Performances des iOLEDs à partir du mélange binaire

Afin de fabriquer le mélange PEIE:TPBi, il existe deux façons de procéder. La première consiste à introduire dans un même flacon la poudre de TPBi, la solution commerciale de PEIE déjà dissoute dans de l'eau, et ensuite dissoudre les deux matériaux par un solvant tel que le 2-méthoxyéthanol (EGME) ou un système de solvants. Comme vu précédemment, la solution de TPBi doit être chauffée à 80°C pendant 12 h afin de dissoudre complètement le

TPBi. Avant de procéder comme décrit ci-dessus, il convient de vérifier que la solution de PEIE ne se dégrade pas lorsqu'elle est chauffée. Un rapide test a été mené : deux solutions de PEIE ont été préparées, l'une des deux a été chauffée à 50°C 12 h et la solution de contrôle est restée à température ambiante. Les deux solutions ont ensuite été déposées de la même façon et les dispositifs électroluminescents ITO/ZnO/PEIE/SY/MoO_x/Ag ont été fabriqués puis caractérisés. Les caractéristiques IVL en Fig. IV-1 montrent des fuites de courant plus élevées lorsque la solution de PEIE a été chauffée avant dépôt. De plus, la luminance mesurée ne croît pas aussi rapidement que pour le dispositif référence, conduisant à une faible augmentation de l'efficacité et à des valeurs maximales faibles. Le Tableau IV- 5 montre que pour les iOLEDs dont la solution de PEIE a été chauffée à 50°C, les performances sont globalement divisées par 3. La solution de PEIE se dégrade donc dès 50°C et ne peut donc pas être chauffée à 80°C. Il convient donc d'appliquer le second procédé afin de réaliser le mélange PEIE:TPBi, qui se découpe en deux étapes. La première étape consiste à préparer les deux solutions PEIE et TPBi habituelles et décrites dans le chapitre 2.1.2. une solution de PEIE concentrée à 0,5 wt% dans l'EGME ainsi qu'une solution de TPBi à 0,1 mg.ml⁻¹ dans l'éthanol. Cette dernière est chauffée à 80°C pendant 12 h puis refroidie tout en maintenant l'agitation magnétique, et la solution de PEIE est filtrée via un filtre de PTFE. Ensuite les deux solutions sont réunies selon différents ratios volumiques exprimés dans le Tableau IV- 1. Toutes les solutions ont été déposées avec une vitesse de spin-coating de 1000 tr.min⁻¹. Un recuit à 100°C pendant 10 min a ensuite été réalisé.

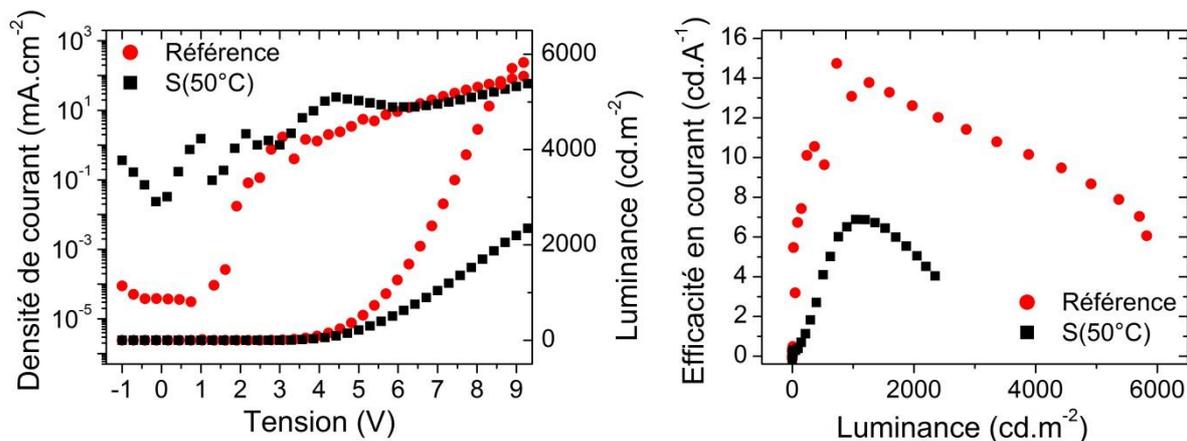


Fig. IV-1. Caractéristiques IVL et efficacité en courant selon la luminance pour deux types d'iOLEDs ayant la même structure : ITO/ZnO/PEIE/SY/MoO_x/Ag. L'OLED appelée référence est fabriqué selon le mode opératoire habituel, l'OLED appelée S(50°C) est fabriquée à partir d'une solution de PEIE qui a été chauffée à 50°C pendant 12h.

Tableau IV- 1. Equivalence ratio volumique/concentration massique de PEIE dans la solution finale

Ratio volumique PEIE:TPBi (EGME:éthanol)	Concentration massique de PEIE dans la solution finale
0,15:1	0,63 mg.ml ⁻¹
0,3:1	1,11 mg.ml ⁻¹
0,5:1	1,61 mg.ml ⁻¹
0,9:1	2,29 mg.ml ⁻¹

Dans la suite, les iOLEDs références développées au cours du chapitre 3 seront notées PEIE/TPBi alors que les iOLEDs fabriquées à partir du mélange binaire seront notées PEIE:TPBi. Fig. IV-2 représente l’efficacité maximale en courant mesurée selon différentes concentrations de PEIE dans la solution finale PEIE:TPBi. Cette courbe suit la forme d’une courbe en cloche, avec la présence d’un maximum, signifiant que la concentration optimale a été trouvée et correspond à 1,1 mg.ml⁻¹. L’efficacité correspondante atteint la valeur de 12,8 cd.A⁻¹ ± 1,1. Cette valeur est donc très proche de l’efficacité maximale (13,1 cd.A⁻¹ ± 1,9) obtenue par l’iOLED PEIE/TPBi. Les efficacités et luminances maximales sont répertoriées Tableau IV-2.

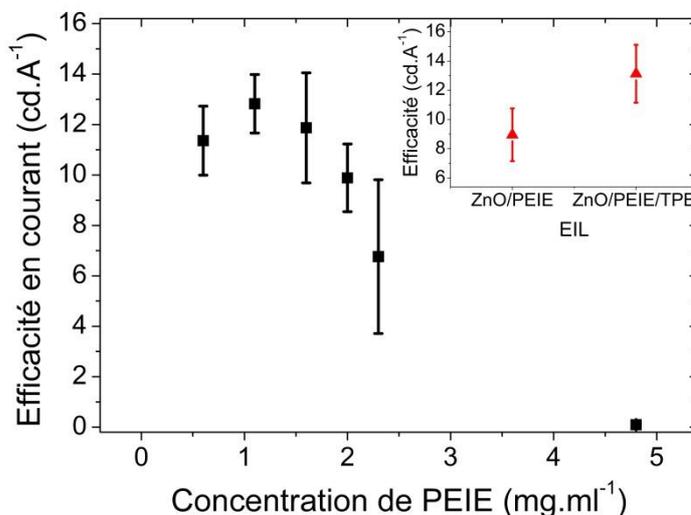


Fig. IV-2. Efficacité maximale en courant d’iOLEDs obtenues à partir d’un mélange binaire PEIE :TPBi déposé en une seule étape. En inséré, efficacité en courant des iOLEDs références, ZnO/PEIE et ZnO/PEIE/TPBi déposés successivement.

Tableau IV-2. Performances d'iOLEDs fabriquées à partir du mélange binaire PEIE:TPBi.

Type d'OLEDs	Efficacité maximale		Luminance maximale (cd/m ²)
	En courant (cd/A)	Lumineuse (lm/W)	
ZnO/PEIE	9,0 ± 1,8	4,8 ± 1,3	16 100 ± 2 300
ZnO/PEIE/TPBi	13,1 ± 1,9	6,6 ± 1,7	31 900 ± 700
ZnO/PEIE:TPBi	12,8 ± 1,1	6,0 ± 1,2	38 600 ± 14 000

Les caractéristiques IVL et l'efficacité en courant selon la luminance sont présentées Fig. IV-3 pour deux dispositifs iOLEDs. Les efficacités en courant maximales sont similaires, 15,2 et 14,5 cd.A⁻¹, associées respectivement aux iOLEDS PEIE/TPBi et PEIE:TPBi.

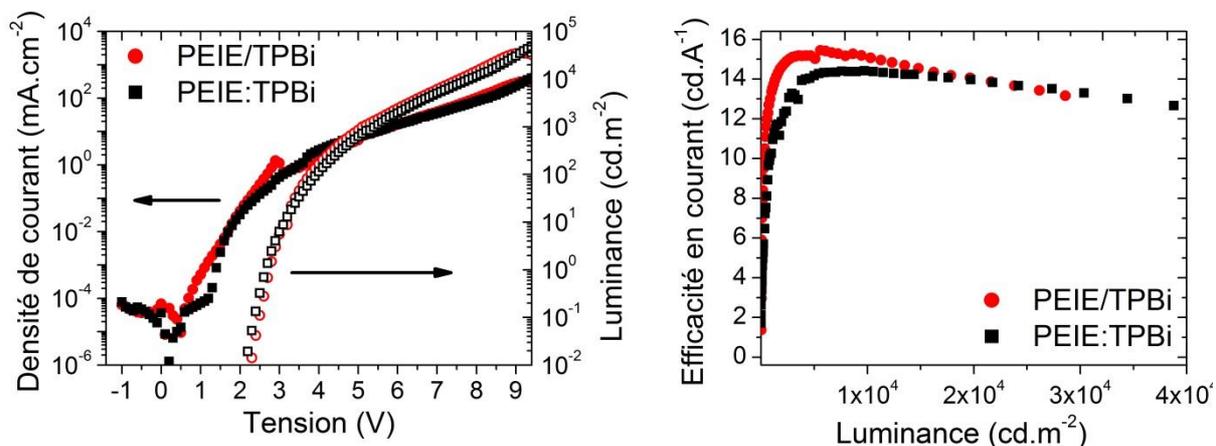


Fig. IV-3. Caractéristiques IVL et efficacités en courant pour deux iOLEDs, l'une avec la bicouche de PEIE/TPBi déposée successivement et la seconde fabriquée à partir d'un mélange binaire PEIE:TPBi déposé en une seule étape.

Les performances obtenues sont similaires, que les couches soient déposées successivement ou simultanément, comme résumé Fig. IV- 4. Nous avons donc réussi à obtenir des iOLEDs aussi performantes avec une étape de fabrication en moins, ce qui représente un avantage important pour une éventuelle industrialisation. A présent, il est important de savoir si une seule couche a été formée ou si une bicouche s'est formée via une séparation de phase verticale afin de mieux comprendre la physique de l'iOLED fabriquée.

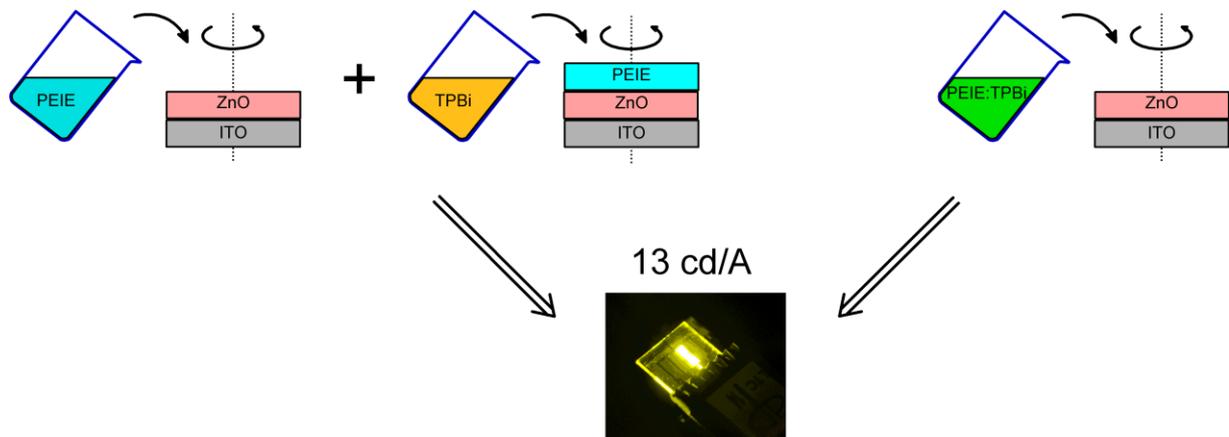


Fig. IV- 4. Performances des iOLEDs obtenues à partir de deux types de procédés de dépôt des couches de PEIE et TPBi.

4.1.3. Caractérisations de la bicouche formée

Tout d’abord, le travail de sortie de la structure ITO/ZnO/PEIE:TPBi a été mesuré par sonde de Kelvin et comparé à la structure ITO/ZnO/PEIE/TPBi. Puis des mesures TOF-SIMS ont été réalisées au CEA LETI par le doctorant Eric Langer et son encadrant Jean-Paul Barnes afin de déterminer et comparer les profils de composition de ces deux structures.

La Fig. IV-5 représente les travaux de sortie mesurés pour différents types de structure. La structure PEIE/TPBi a un travail de sortie mesuré à $-4,08 \text{ eV} \pm 0,06$ alors que la structure PEIE:TPBi construite depuis le mélange binaire a un travail de sortie mesuré à $-4,01 \text{ eV} \pm 0,05$. Par ailleurs, les structures sans PEIE, que ce soit ITO/ZnO ou ITO/ZnO/TPBi, ont des travaux de sortie plus élevés, situés respectivement à $-4,6 \text{ eV} \pm 0,07$ et $-4,6 \text{ eV} \pm 0,03$ respectivement. Le PEIE conserve donc son rôle de modificateur de surface lorsqu’il est en solution avec le TPBi. Mais cela ne signifie pas pour autant qu’une bicouche ait été formée car Xiong *et al.* et Tsai *et al.* ont montré que lorsque le PEIE est mélangé avec Hq ou PVP:TOAB et où une seule couche est formée, une augmentation du potentiel de diffusion V_{bi} est quand même mesurée, attribuée à la réduction de la barrière énergétique et donc une diminution du travail de sortie de l’électrode [5], [7]. Il est donc nécessaire de réaliser des mesures TOF-SIMS.

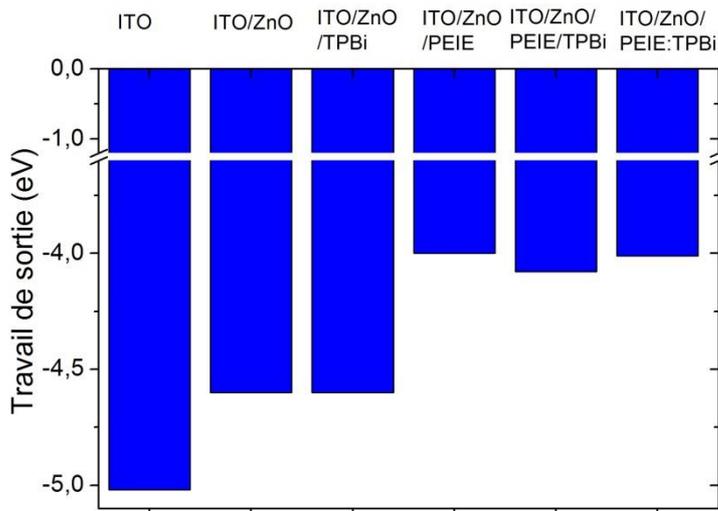


Fig. IV-5. Travaux de sortie mesurés par sonde de Kelvin de différentes structures.

Une source pulsée d'ions primaires Bi^{3+} (30 keV, 25 pA) a été utilisée pour abraiser la surface des échantillons à étudier. Pour l'analyse, des clusters d'ions argon sont utilisés pour avoir des fragments moléculaires entiers. Tout d'abord, les couches simples ITO/PEIE et ITO/TPBi ont été analysées afin de déterminer les ions secondaires qui caractérisent chacune des couches sans recouvrement avec la seconde couche. Fig. IV-6 (a) et (b) montre que l'ion $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$ est caractéristique du PEIE alors que l'ion C_6H_5^+ caractéristique du TPBi. Ces deux ions sont spécifiques à chaque matériau car l'intensité mesurée est importante seulement pour un des deux matériaux et très faible pour le second : il n'y a donc pas de recouvrement. Par ailleurs, les ions In_3O_2^+ et Zn^+ peuvent être assignés respectivement à l'ITO et au ZnO.

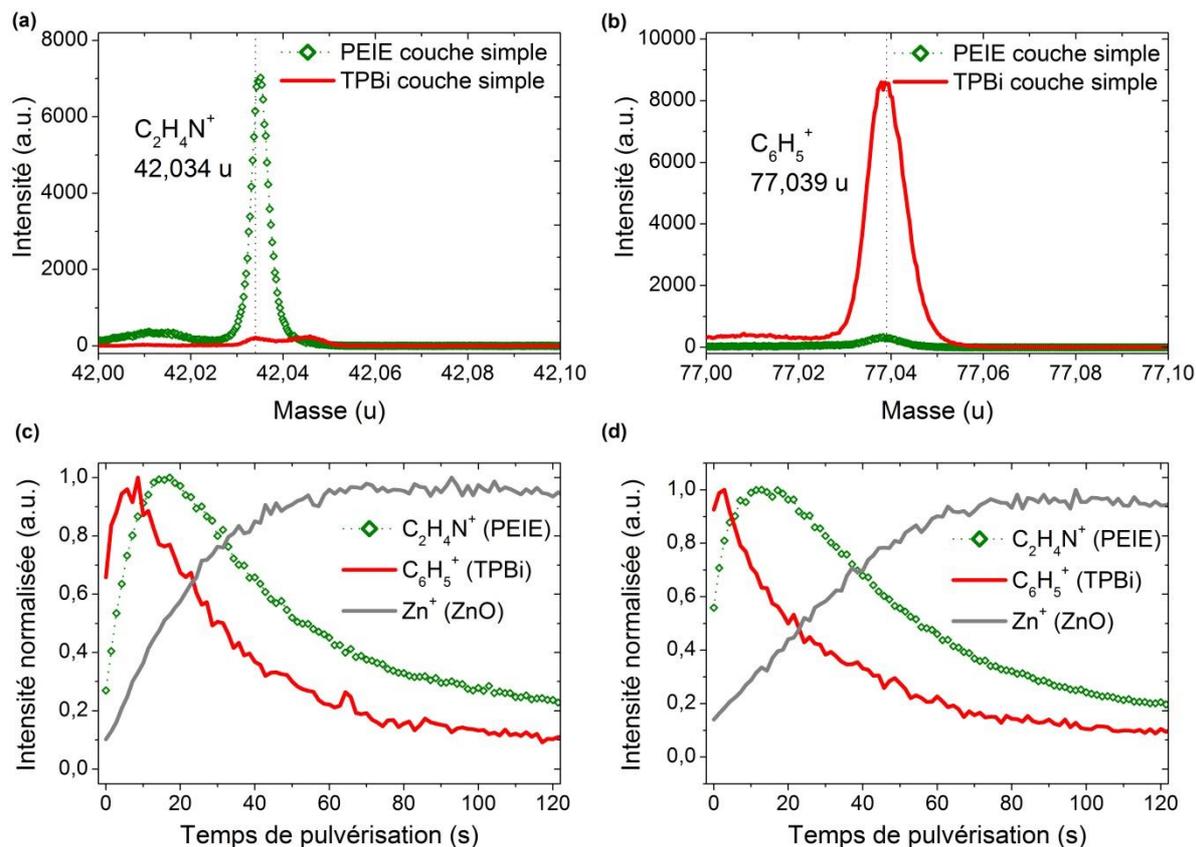


Fig. IV-6. Mesures TOF-SIMS. Au-dessus, comparaison des signaux des ions caractéristiques : signature de l'ion $C_2H_4N^+$ (a) et de l'ion $C_6H_5^+$ (b) dans une couche simple de PEIE (en vert) et dans une couche simple de TPBi (en rouge). En dessous, profils de la structure PEIE/TPBi déposée sur ITO/ZnO en deux étapes (c) ou en une seule étape à partir d'un mélange binaire (d).

La Fig. IV-6 (c) représente le profil de la structure ITO/ZnO/PEIE/TPBi, chaque couche ayant été déposée successivement. Le signal représentant le TPBi (ions $C_6H_5^+$) est intense au niveau de la surface et décroît rapidement avec le temps de pulvérisation. Le signal représentant le PEIE (ions $C_2H_4N^+$) a quant à lui un maximum décalé par rapport au TPBi et diminue au fur et à mesure que le signal du ZnO (ions Zn^+) croît. Ces observations montrent qu'il existe une structure bicouche PEIE/TPBi à la surface du ZnO. Cependant, le signal des ions Zn^+ reste assez élevé dans la région correspondante au PEIE et n'atteint pas la valeur nulle à la surface, indiquant la présence de ZnO à la surface et dans les couches de PEIE et TPBi. La Fig. IV-6 (d) représente le profil de la structure ITO/ZnO/PEIE:TPBi réalisée à partir du mélange binaire PEIE:TPBi. Ce profil est similaire au précédent, indiquant la présence de deux couches distinctes, une couche de PEIE formée à la surface de l'ITO, et une couche de TPBi formée au-dessus de celle du PEIE. Une ségrégation de phase verticale a donc eu lieu séparant le TPBi et le PEIE en deux couches distinctes.

Néanmoins, ces mesures ayant été réalisées sur plusieurs échantillons, nous avons pu relever des échantillons où une seule couche PEIE:TPBi avait été formée. La Fig. IV- 7 montre l'analyse TOF-SIMS de deux échantillons, (a) réalisé en deux étapes et (b) à partir du mélange binaire. Le profil (a) est similaire au profil (c) de la Fig. IV-6, montrant bien la formation de deux couches séparées PEIE et TPBi. En revanche, le profil (b) de la Fig. IV- 7

montre un profil très différent par rapport au profil (d) de la Fig. IV-6. Les intensités du pic des ions $C_2H_4N^+$ sont similaires à celles des ions $C_6H_5^+$ dans la même région. Il n'y a pas eu de séparation de phase verticale et les deux matériaux PEIE et TPBi forment une seule couche. De plus, le signal Zn^+ est très élevé dès la surface. La présence de ZnO à la surface des deux échantillons indique qu'une partie du ZnO pourrait être dissoute lors du dépôt du PEIE ou du mélange PEIE:TPBi.

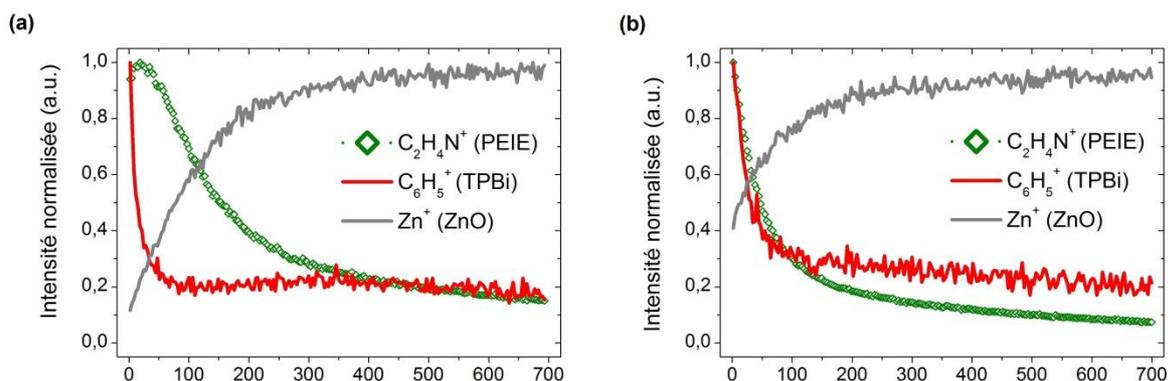


Fig. IV- 7. Mesures TOF-SIMS. Profils de la structure PEIE/TPBi déposée sur ITO/ZnO en deux étapes (a) ou en une seule étape à partir d'un mélange binaire (b).

Pour comprendre pourquoi la présence de ZnO est détectée jusqu'à la surface de l'échantillon, des mesures AFM ont été réalisées afin de déterminer si le ZnO pouvait être dissous par l'EGME, solvant du PEIE. Une couche de ZnO a été déposée sur un substrat d'ITO selon le mode opératoire habituel, puis recuit à 180°C pendant 1h. La couche a ensuite été soumise à un rinçage à l'EGME. Pour cette expérience, une goutte d'EGME a été déposée sur la couche de ZnO puis spin-coatée. La rugosité à la surface de la structure ITO/ZnO rincée a été mesurée par AFM et comparée à celle de la structure ITO/ZnO. Les images AFM et les profils tracés à partir de ces images (Fig. IV-8) montrent que la structure ITO/ZnO rincée possède une surface plus lisse que la structure ITO/ZnO. Comme montré Tableau IV-3, la rugosité R_q diminue de 2 nm après rinçage à l'EGME, passant de 3,8 nm pour l'ITO/ZnO à 1,8 nm pour l'ITO/ZnO rincé. Ces différences montrent donc que l'EGME peut partiellement diluer la couche de ZnO malgré l'étape de recuit. Il est donc fort probable que le ZnO ne soit pas complètement réticulé durant ce recuit. Par conséquent, lorsque des solutions de PEIE ou PEIE:TPBi sont déposées sur la couche de ZnO, le ZnO non réticulé est redissous et mélangé aux couches qui sont en train d'être déposées. Les performances des iOLEDs ne diminuent pas pour autant. En revanche, dans le cas des iOLEDs PEIE:TPBi, le ZnO non réticulé dissous dans le mélange binaire pourrait empêcher la séparation de phase verticale, comme montré par les profils TOF-SIMS.

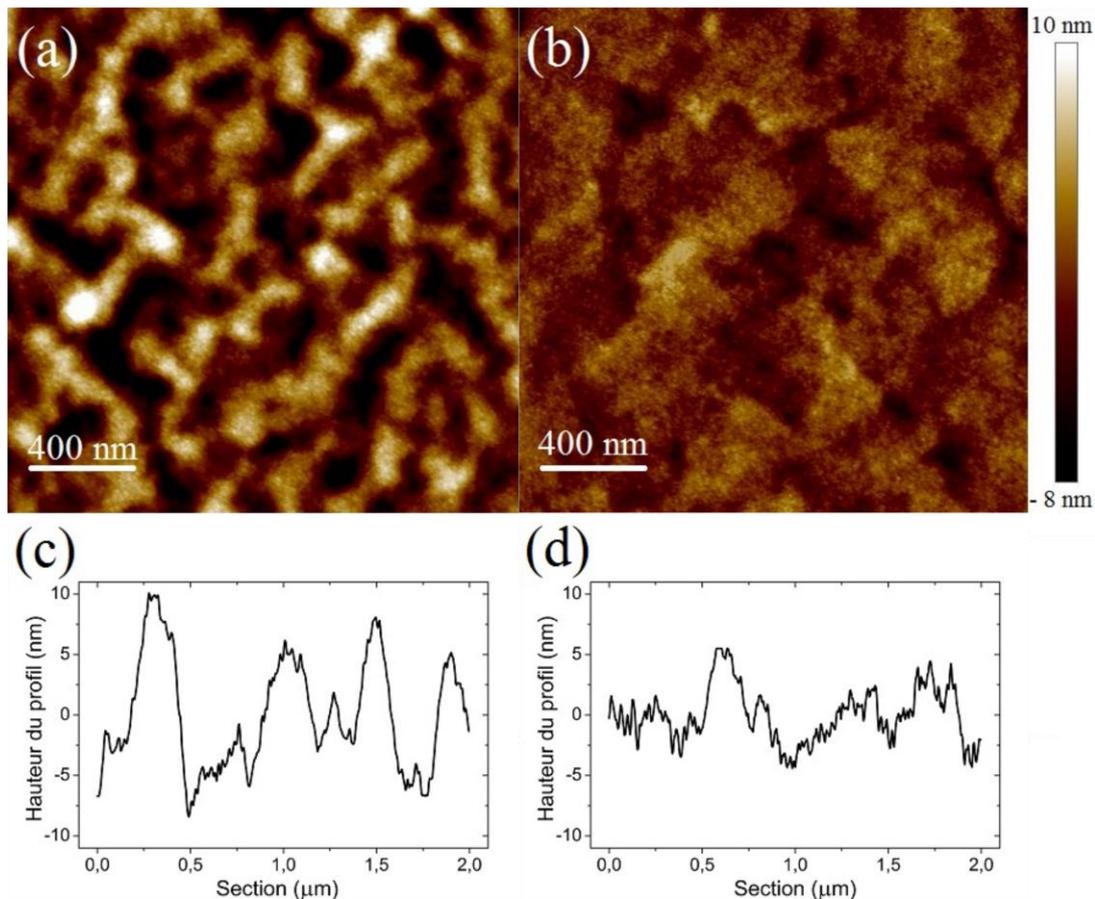


Fig. IV-8. Images AFM 2x2 μm de la structure ITO/ZnO (a) et ITO/ZnO rincé (b) et variations de hauteur sur une section de 2 μm de ITO/ZnO (c) et ITO/ZnO rincé (d).

Tableau IV-3. Rugosités mesurées par AFM de la surface de la structure ITO/ZnO, sans et avec rinçage à l'EGME.

Structure	R_q	R_a	R_{max}
ITO/ZnO	3,8	3,06	22,9
ITO/ZnO rincé	1,8	1,45	11,0

De façon à nous prémunir de la dissolution du ZnO, nous avons réalisé des échantillons sans ZnO afin de procéder à de nouvelles analyses TOF-SIMS. Les dépôts PEIE/TPBi et PEIE:TPBi ont été faits directement sur le substrat d'ITO. Ces profils (Fig. IV-9) indiquent que le substrat est bien recouvert par les couches déposées et que l'ITO n'affleure pas à la surface. Ces mesures montrent également que les profils du PEIE et du TPBi sont identiques pour les deux échantillons et qu'il existe à la surface de l'ITO une bicouche PEIE/TPBi bien définie quel que soit le mode de dépôt. En d'autres termes, nous montrons ainsi que le PEIE a une affinité forte pour l'ITO et qu'il ségrège à sa surface. Ces mesures ont été réalisées deux fois sur deux échantillons différents et ont abouti aux mêmes résultats. Pour la réalisation d'iOLEDs, nous avons cependant besoin d'introduire une couche de ZnO afin d'éviter le *quenching* des excitons. **Nous avons montré que sur ZnO, la ségrégation de phase pouvait**

aussi avoir lieu donnant lieu à une bicouche PEIE/TPBi mais aussi, une seule couche PEIE:TPBi pouvait être obtenue, dû notamment à la dissolution partielle du ZnO par le solvant du PEIE (l'EGME). Les iOLEDs fonctionnent aussi bien que les couches de PEIE et de TPBi soient déposées séquentiellement ou par mélange.

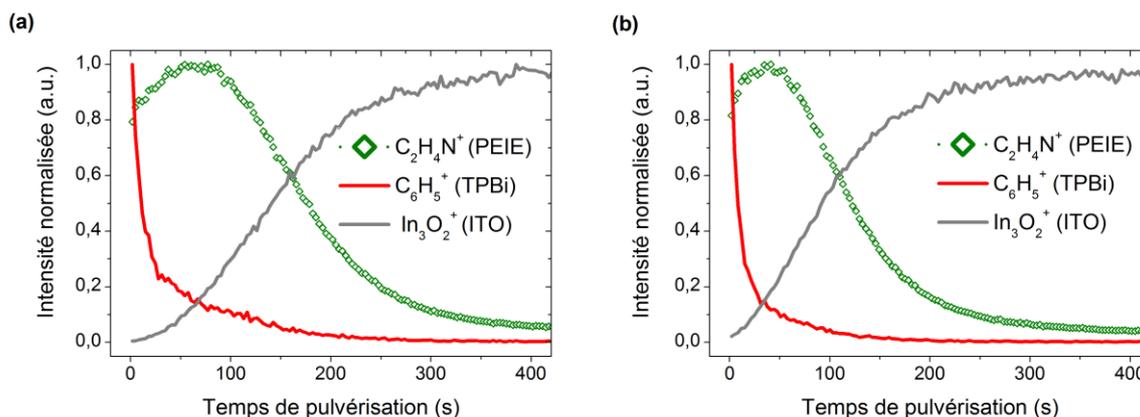


Fig. IV-9. Profils réalisés par TOF-SIMS de la structure PEIE/TPBi déposée sur ITO en deux étapes (a) ou en une seule étape à partir d'un mélange binaire (b).

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à diminuer le nombre d'étapes de dépôt afin de diminuer le coût de production en vue d'une industrialisation. Ce travail montre que cette approche est viable car le PEIE a une forte affinité pour les surfaces d'oxydes. Néanmoins, l'un des deux solvants utilisés, l'EGME, s'avère être CMR (cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction). Il paraît donc important de remplacer ce solvant afin de répondre aux contraintes industrielles.

4.2. Elimination du solvant CMR

Pour fabriquer les iOLEDs, nous avons utilisé cinq solvants. L'éthanol et l'éthanolamine, déjà très utilisés dans la production de détergents ou produits pharmaceutiques, ne posent pas de problème pour des applications industrielles. Pour déposer la couche émissive, nous avons utilisé soit la cyclohexanone (SOL2496), soit le toluène (SY), autrement dit des solvants non halogénés. Seul l'EGME n'est pas un solvant adapté pour l'industrie étant CMR (Cancérogène-mutagène-reprotoxique). Dans cette partie, nous allons déterminer un solvant adéquat pour éliminer l'EGME de la fabrication des dispositifs électroluminescents.

Le PEIE ou le PEI ont été initialement utilisés avec l'EGME [8] et les premiers travaux publiés par la suite ont réutilisé ce solvant pour la fabrication de cellules solaires [9], [10] ou celles d'OLEDs [11]–[13]. Néanmoins, certaines études ont montré qu'il était possible d'utiliser un autre solvant : dès 2014, Fukagawa *et al.* mentionnent l'utilisation de l'éthanol pour diluer la solution aqueuse commerciale de PEIE et fabriquer des iOLEDs [14]. L'eau distillée a aussi été utilisée et a donné lieu à des dispositifs performants [15]–[18]. Dans un premier temps, nous avons remplacé le solvant EGME par de l'eau distillée dans la structure étudiée au chapitre 3.2.1. à base de SOL2496. Puis, suite aux résultats obtenus à partir du

mélange binaire présentés dans la première partie de ce chapitre, nous avons aussi choisi de remplacer l’EGME et l’éthanol par un solvant unique : l’isopropanol.

4.2.1. Dans la solution de PEIE

Cette étude a été réalisée après les premiers travaux sur la structure ITO/ZnO/PEIE présentés en partie 3.2.1. C’est pourquoi le SOL2496 est utilisé comme matériau émissif et non le SY, bien que plus performant. Nous avons choisi de remplacer l’EGME par l’eau distillée, très utilisée dans l’état de l’art comme vu précédemment. La structure étudiée ici est donc ITO/ZnO/PEIE/SOL2496/MoO_x/Ag.

Les résultats sont présentés Fig. IV-10. L’efficacité maximale reste faible sans PEIE dans la structure, comme vu précédemment. La concentration optimale pour le PEIE dilué dans l’eau desionisée (DIW) est de 0,5 wt%. L’efficacité maximale alors obtenue est $2,1 \pm 0,2$ cd.A⁻¹. Elle reste donc inférieure à celle obtenue pour des iOLEDs avec 0,4 wt% PEIE dans l’EGME : l’efficacité obtenue est alors de $3,2 \pm 0,3$ cd.A⁻¹. Nous pouvons voir sur ce graphe que le maximum de l’efficacité pour la solution PEIE dans DIW n’est peut-être pas atteint car la courbe est croissante.

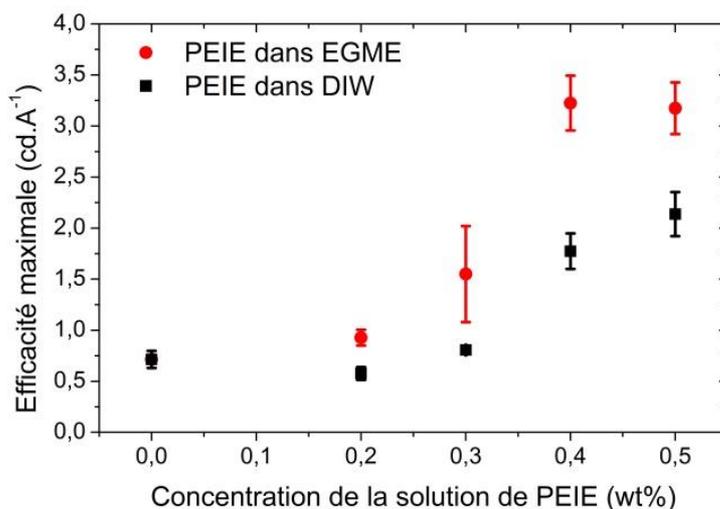


Fig. IV-10. Evolution de l’efficacité en courant maximale selon la concentration de PEIE dans la solution d’EGME ou la solution de DIW. Le point 0 wt% correspond à une structure sans PEIE.

Sur la Fig. IV-11 sont présentées les caractéristiques IVL et l’évolution de l’efficacité en courant selon la luminance pour deux types d’iOLEDs : l’une dont le PEIE est dilué dans l’EGME à 0,4 wt% et la seconde iOLED dont le PEIE est dilué dans le DIW à 0,5 wt%. Les mêmes luminances sont obtenues mais l’efficacité maximale des iOLEDs fabriquées à partir de DIW est très inférieure à celle des iOLEDs fabriquées à partir d’EGME.

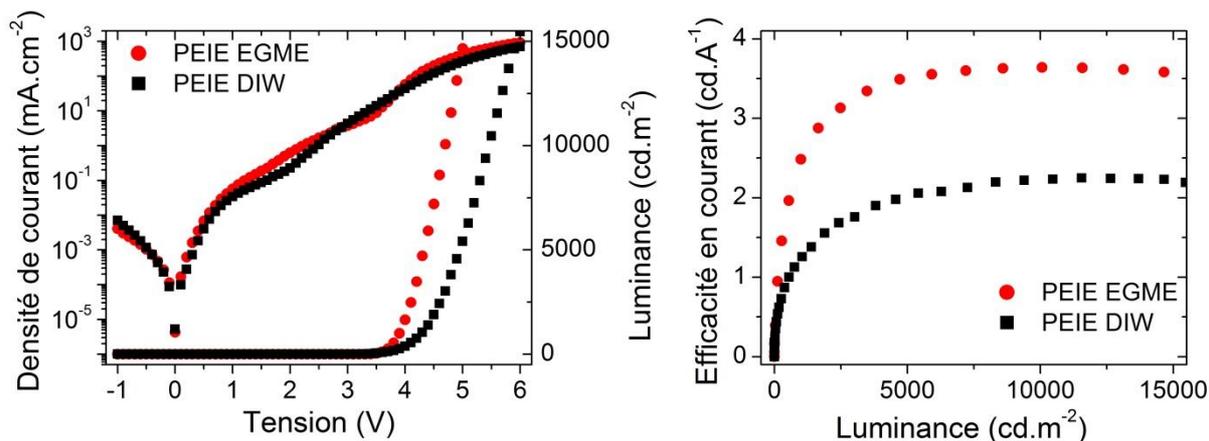


Fig. IV-11. Caractéristiques IVL et efficacité en courant selon la luminance pour deux iOLEDs, l'une dont le PEIE est dilué dans l'EGME et la seconde dont le PEIE est dilué dans l'eau distillée.

Nous n'avons donc pas réussi à fabriquer des iOLEDs sans solvant CMR aussi performantes en utilisant l'eau distillée comme solvant de remplacement. Un test supplémentaire avec des concentrations plus élevées aurait été nécessaire ou une méthode de dépôt différente pourrait être utilisée pour atteindre des performances plus élevées : en effet, le mélange PEIE et eau distillée est souvent déposé par dip-coater. Par ailleurs, un autre solvant aurait pu être testé, plus proche de l'EGME, tel que l'éthanol ou l'isopropanol. Cependant, dans le cadre de cette thèse, nous avons décidé de passer rapidement aux tests avec le SY comme matériau émissif. Lorsque la structure avec le SY a été optimisée et notamment avec le TPBi via le mélange binaire, nous avons décidé de remplacer l'EGME directement dans cette dernière structure.

4.2.2. Dans le mélange binaire

Dans cette partie, nous revenons sur la structure à base de SY développée dans le chapitre 3.4.3., dont l'architecture est ITO/ZnO/PEIE/TPBi/SY/MoO_x/Ag. L'objectif est de supprimer l'EGME utilisé pour diluer la solution de PEIE. Pour cela, nous nous intéressons directement au mélange binaire PEIE:TPBi développé en 4.1. puisque les performances obtenues sont similaires aux iOLEDs à base de la bicouche déposées en deux étapes. Le même mode opératoire est utilisé dans cette partie. Dans un premier temps, la solution de PEIE est préparée à température ambiante mais cette fois-ci, le solvant utilisé pour diluer la solution commerciale de PEIE est l'isopropanol. La solution est aussi agitée pendant 12 h puis filtrée avec un filtre PTFE 0,45 μm. Quant à la solution de TPBi, elle est aussi préparée de la même façon que précédemment mais en remplaçant l'éthanol par l'isopropanol. Elle est ensuite chauffée pendant 12 h à 80°C puis laissée à température ambiante sous agitation. Ensuite les deux solutions sont réunies suivant les différents ratios décrits dans Tableau IV- 4 et conduisant à différentes concentrations de PEIE dans la solution finale. Les solutions et les iOLEDs correspondantes seront notées dans cette partie S1, S2 et S3 comme indiqué en Tableau IV- 4. D'autre part, une solution de PEIE dans l'EGME et une solution de TPBi dans de l'éthanol sont aussi préparées afin de fabriquer les dispositifs iOLEDs développés dans le

chapitre 3.4.3. avec la bicouche PEIE/TPBi déposées en deux étapes. Cette solution et les iOLEDs correspondantes seront notées CMR.

Tableau IV- 4. Equivalence ratio volumique/concentration massique de PEIE dans la solution finale

N° de solution	Ratio volumique PEIE:TPBi (isopropanol)	Concentration massique de PEIE dans la solution finale
S1	0,15:1	0,63 mg.ml ⁻¹
S2	0,3:1	1,11 mg.ml ⁻¹
S3	0,5:1	1,61 mg.ml ⁻¹

Les caractéristiques IVL et l'efficacité en courant selon la luminance sont représentées Fig. IV-12 pour les quatre types d'iOLEDs. Nous constatons tout d'abord que la luminance de l'iOLED CMR reste relativement faible puisqu'à 8V, elle atteint seulement la valeur de 8600 cd.m⁻² alors que dans la partie 4.1. , la même structure avait atteint la valeur de 18700 cd.m⁻². La luminance maximale est aussi très inférieure (10600 cd.m⁻² contre 40400 cd.m⁻²). En revanche, l'efficacité en courant correspond aux valeurs usuelles, la valeur maximale atteignant 13,1 cd.A⁻¹. Nous pouvons penser que cela provient de la couche de TPBi. En effet, si l'épaisseur de la couche de PEIE n'était pas optimale, cela aurait aussi affecté l'efficacité en courant (comme montré par la suite pour le mélange binaire). La couche de TPBi doit être trop fine, bloquant moins efficacement les trous à l'interface TPBi/SY. Nous retrouvons donc les résultats obtenus dans le chapitre 3.2., avec la structure sans TPBi (ITO/ZnO/PEIE/SY/MoO_x/Ag) qui montre de faibles luminances mais une efficacité élevée.

Quant au mélange binaire PEIE:TPBi dilué dans l'isopropanol, les trois ratios testés montrent l'importance de la concentration de PEIE dans la solution. La solution S1 conduit à des luminances élevées. Ainsi à 8 V, la luminance mesurée est 39400 cd.m⁻² alors que les iOLEDs S2 et S3 ont respectivement des luminances à 3700 et 118 cd.m⁻². Le dispositif S3 montre une luminance maximale de seulement 375 cd.m⁻², comme montré Fig. IV-12. Les efficacités en courant obtenues diffèrent aussi selon la concentration de PEIE, ainsi S1, S2 et S3 ont pour efficacité maximale 16,1 ; 9,7 et 1,8 cd.A⁻¹ respectivement. Le Tableau IV- 5 présente les résultats statistiques : pour chaque type de structure, 12 iOLEDs ont été réalisées (3 substrats × 4 diodes). Les iOLEDs S1 présentent les efficacités en courant et lumineuse les plus élevées et comparables aux iOLEDs CMR. Les luminances maximales sont aussi similaires aux valeurs des iOLEDs CMR obtenues dans les parties précédentes.

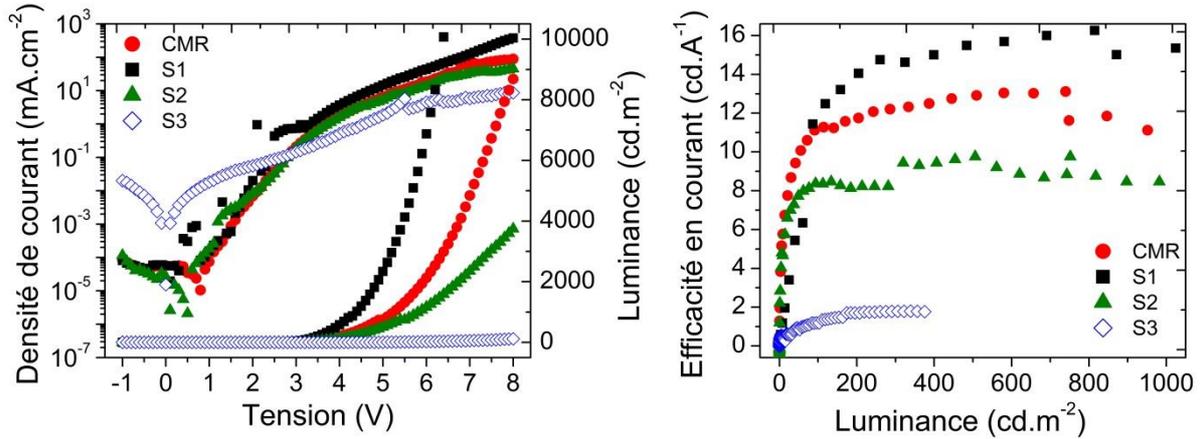


Fig. IV-12. Caractéristiques IVL et efficacités en courant selon la luminance pour différentes iOLEDs ITO/ZnO/PEIE/TPBi (ou PEIE:TPBi)/SY/MoO_x/Ag. CMR correspond à la bicouche PEIE/TPBi dans EGME/éthanol déposée en deux étapes. S1, S2 et S3 correspondent au mélange binaire PEIE:TPBi dilué dans l'isopropanol, selon différents concentrations de PEIE, 0,63, 1,11 et 1,61 mg.ml⁻¹ respectivement.

Tableau IV- 5. Performances des iOLEDs ITO/ZnO/PEIE/TPBi (ou PEIE :TPBi)/SY/MoO_x/Ag préparées à partir d'un mélange binaire PEIE :TPBi dilué dans de l'isopropanol suivant différents ratios.

Type d'iOLEDs	Efficacité maximale		Luminance maximale (cd.m ⁻²)
	En courant (cd.A ⁻¹)	Lumineuse (lm.W ⁻¹)	
PEIE/TPBi CMR	13,6 ± 1,1	8,2 ± 2,5	9400 ± 1800
PEIE:TPBi S1	14,3 ± 1,3	8,1 ± 2,1	35000 ± 8700
PEIE:TPBi S2	9,8 ± 1,0	5,8 ± 1,3	9950 ± 6600
PEIE:TPBi S3	2,0 ± 0,3	0,7 ± 0,2	320 ± 80

Nous avons donc réussi à fabriquer une structure iOLED à partir d'un mélange binaire sans solvant CMR, en remplaçant l'EGME par l'isopropanol. Le procédé de fabrication a aussi été simplifié puisqu'un seul solvant est utilisé pour ce mélange binaire en remplaçant aussi l'éthanol par l'isopropanol. La structure inverse a donc été optimisée sur substrat ITO. Pour éliminer les inconvénients des électrodes d'ITO énumérés dans le chapitre 1, nous avons cherché à remplacer cette cathode par d'autres matériaux.

4.3. Remplacement de l'électrode d'ITO

L'électrode d'ITO a été remplacée par deux types d'électrodes : de l'AZO et du SnO₂ dont les propriétés et leur utilisation dans l'état de l'art ont été présentées dans le chapitre 1. Dans cette partie, nous présenterons tout d'abord les caractérisations opto-électroniques que nous avons effectuées sur ces deux électrodes et nous comparerons ces résultats aux électrodes d'ITO. Le procédé de gravure a aussi été caractérisé et comparé pour ces électrodes et une fois les électrodes gravées, les structures inverses étudiées récemment ont été implémentées sur les trois types d'électrodes et les performances comparées.

4.3.1. Caractérisations opto-électroniques

L'épaisseur de l'ITO, de l'AZO et du SnO₂ ont été mesurés par Microscopie électronique à balayage par transmission (STEM). Une couche de nickel de 90 nm a été ajoutée par évaporation pour effectuer la mesure et est donc présente sur chaque image. Les images EDX (Energy Dispersive X-ray) permettent une micro-analyse chimique élémentaire de la surface de la couche étudiée et permettent donc l'identification de chaque couche observée par STEM. La Fig. IV- 13 montre les images obtenues. Nous pouvons noter que concernant les images EDX de l'AZO, l'aluminium est présent dans toute la couche de ZnO. Or, l'AZO déposé en ALD a généralement une structure nanolaminée bien que ce ne soit pas forcément le cas [19]–[22]. Plusieurs monocouches de ZnO sont déposées, puis une monocouche d'Al, puis plusieurs monocouches de ZnO etc, formant alors des plans laminaires d'Al, comme représenté Fig. IV- 14. Verheijen *et al.* ont montré par STEM et EDX cette distribution nanolaminée (Fig. IV- 14) [23]. Dans notre cas, nous n'avons pas mis en évidence un empilement ZnO/Al. L'épaisseur mesurée de l'ITO est de 130 nm, de l'AZO 165 nm et du SnO₂ 65 nm.

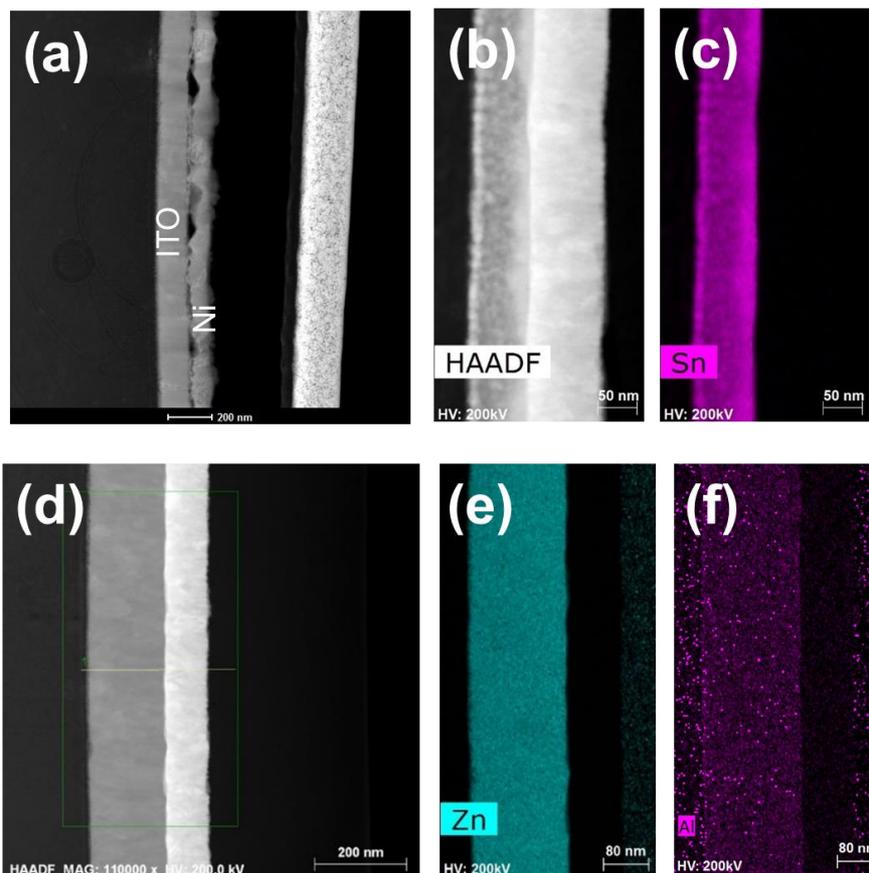


Fig. IV- 13. Image STEM (a) de l'ITO, image STEM (b) et EDX (c) du SnO₂, image STEM (d) et EDX (e) et (f) de l'AZO.

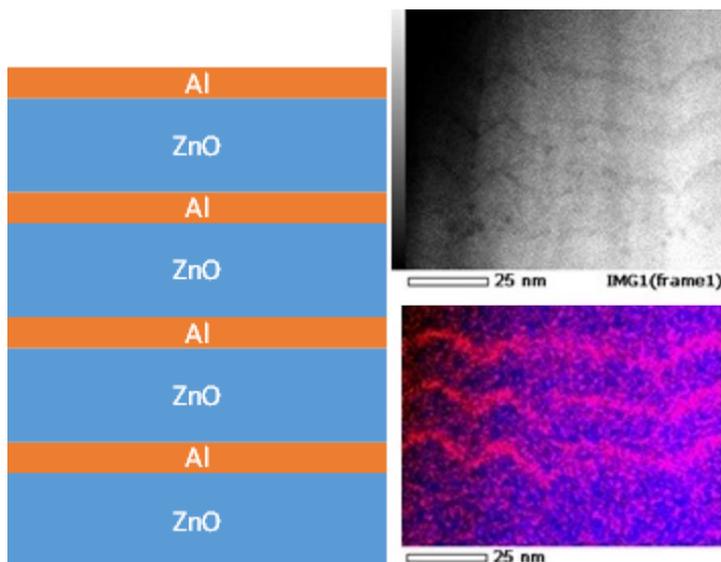


Fig. IV- 14. Structure nanolaminée de l'AZO déposée par ALD : à gauche, schéma représentatif. A droite , image STEM et EDX adaptées de [23].

Comme pour l'ITO dans la partie 3.3.1., les travaux de sortie de différentes couches déposées sur de l'AZO et sur du SnO₂ ont été mesurés par sonde de Kelvin. Les résultats sont reportés dans le Tableau IV-6. Nous constatons que les électrodes d'AZO et de SnO₂ ont des travaux de sortie plus faibles que celui de l'ITO. Ces deux électrodes sont donc plus appropriées que l'ITO pour être utilisée en tant que cathode. Il en est de même lorsqu'une couche de ZnO est déposée sur les électrodes étudiées bien que la différence soit moins remarquable. En revanche, lors de l'ajout du PEIE ou PEIE:TPBi en mélange binaire, sur les électrodes seules ou recouvertes de ZnO, les mêmes travaux de sortie sont mesurés quelle que soit l'électrode utilisée. La barrière énergétique pour injecter les électrons dans la couche émissive reste donc la même pour les électrodes d'AZO et de SnO₂.

Tableau IV-6. Travaux de sortie mesurés par sonde de Kelvin pour différentes électrodes recouvertes de différents EIL.

Electrode	ITO	AZO	SnO ₂
Electrode	-5,1 ± 0,02	-4,8 ± 0,02	-4,9 ± 0,05
Electrode/ZnO	-4,7 ± 0,09	-4,5 ± 0,06	-4,5 ± 0,02
Electrode/PEIE	-3,9 ± 0,03	-4,0 ± 0,07	-3,9 ± 0,01
Electrode/ZnO/PEIE	-3,9 ± 0,03	-3,9 ± 0,02	-3,9 ± 0,05
Electrode/ZnO/PEIE:TPBi	-3,9 ± 0,07	-3,9 ± 0,10	-3,9 ± 0,03

Pour caractériser les électrodes, d'autres paramètres sont à prendre en compte, dont la transmittance mesurée par spectrométrie UV-visible. La Fig. IV- 15 montre que la transmittance reste supérieure à 90% pour tous les types de cathodes dans le spectre visible. L'absorbance est très élevée dans le domaine de l'UV pour les trois électrodes : le matériau est transparent au-delà de 400 nm, situant l'énergie de bande interdite aux alentours de 3-4

eV. Nous la calculerons à la fin de cette section. Dans la gamme du visible, l'ITO et l'AZO possèdent un pic d'absorbance bien défini aux faibles longueurs d'onde, le maximum se situant respectivement à 434 nm et 500 nm. Le décalage des courbes aux plus fortes longueurs d'onde est dû aux interférences : selon l'épaisseur et l'indice des couches ajoutées, les courbes sont plus ou moins décalées.

Nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement à la longueur d'onde 550 nm comme expliqué dans le chapitre 3 (3.1.1.). Le Tableau IV-7 récapitule les valeurs de transmittance pour chaque électrode ainsi que la résistance surfacique R_{\square} mesurée par la méthode 4 pointes et le facteur de mérite calculé à partir de ces valeurs. Nous pouvons noter qu'ajouter une bi-couche de ZnO/PEIE augmente la transmittance à 550 nm pour les échantillons d'AZO et surtout de SnO₂, avec une augmentation de plus de 4,5% alors que ce n'est pas le cas pour l'ITO. Une diminution de plus de 2% est observée. La couche de ZnO peut donc avoir un rôle important à jouer d'un point de vue optique lorsqu'elle est déposée sur une couche de SnO₂. Nous pouvons voir que les résistances surfaciques de l'AZO et du SnO₂, recouvertes ou non de ZnO/PEIE, sont beaucoup plus élevées que celles de l'ITO, menant à des facteurs de mérite très faibles. L'ITO a un facteur de mérite élevé, de 600 alors que l'AZO et le SnO₂ ont des facteurs inférieurs à 26. Cela est dû aux résistances surfaciques très élevées. Nous pouvons noter en particulier que l'ajout d'une bi-couche de ZnO/PEIE sur l'AZO augmente la résistance surfacique d'un facteur 22. Nous verrons que l'AZO est plus fragile chimiquement (notamment en gravure humide) que le SnO₂, il est possible que le dépôt du ZnO ou les solvants utilisés dégradent partiellement la couche d'AZO, augmentant sa résistivité. Nous verrons si cela a une influence sur les performances d'iOLEDs fabriquées à partir de ces électrodes.

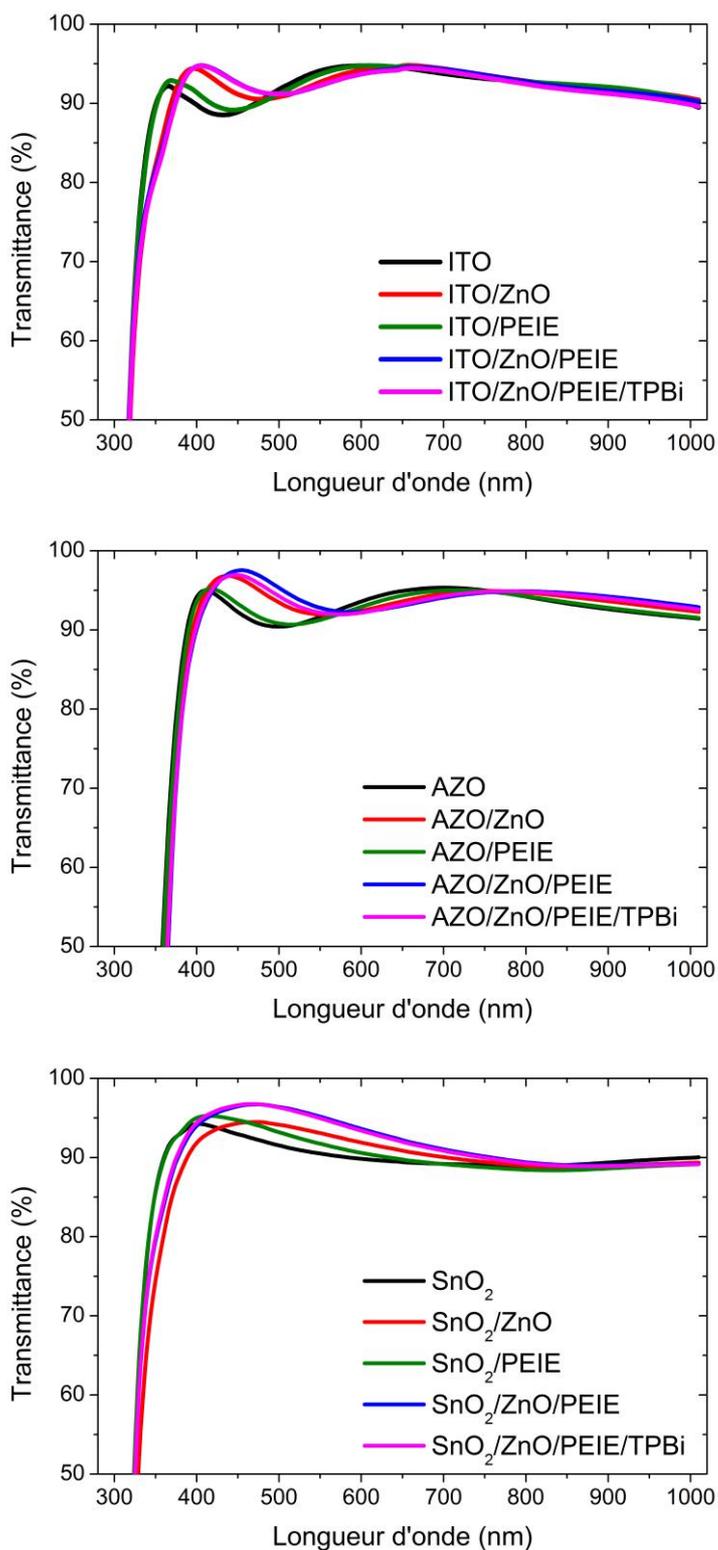


Fig. IV- 16. Spectres de transmittance dans l'UV-visible pour les cathodes ITO, AZO et SnO₂.

Tableau IV-7. Facteur de mérite calculé pour différents types de cathode.

Electrode	R _□ (Ω/□)	T(%) à 550 nm	Facteur de mérite à 550 nm
ITO	10,20 ± 0.60	94,12	601 ± 35
ITO/ZnO/PEIE	10,23 ± 0.24	92,25	448 ± 10
AZO	160,5 ± 1,7	91,65	26 ± 0,3
AZO/ZnO/PEIE	3571 ± 96,5	92,79	1 ± 0,0
SnO₂	303,4 ± 4,2	90,51	12 ± 0,2
SnO₂/ZnO/PEIE	354,0 ± 6,1	95,17	21 ± 0,4

A partir des spectres d'absorption d'un matériau semi-conducteur, l'énergie de bande interdite optique E_g (ou gap optique) peut être calculée grâce à l'équation de Tauc:

$$(\alpha hv)^2 = B \times (hv - E_g) \quad \text{Eq. IV-1}$$

Où α est le coefficient d'absorption, hv l'énergie d'un photon et B une constante. Les valeurs $(\alpha hv)^2$ ont été tracées en fonction de hv en Fig. IV-17 pour les différentes électrodes : ITO, AZO, SnO₂, recouvertes ou non par une bi-couche de ZnO/PEIE. Le gap optique peut être déterminé en appliquant la méthode des asymptotes. Les valeurs obtenues sont notées dans Tableau IV-8. L'électrode d'ITO possède le gap optique le plus élevé, à 3,91 eV alors que celui de l'électrode de SnO₂ est légèrement inférieure, à 3,72 eV et celui de l'AZO seulement à 3,31 eV. Lors de l'ajout d'une couche de ZnO, nous pouvons noter une contribution du ZnO pour les électrodes d'ITO et de SnO₂ mais pas celle d'AZO car le gap optique du ZnO se situe à 3,65 eV. Ces valeurs correspondent aux valeurs trouvées dans la littérature [24]–[26].

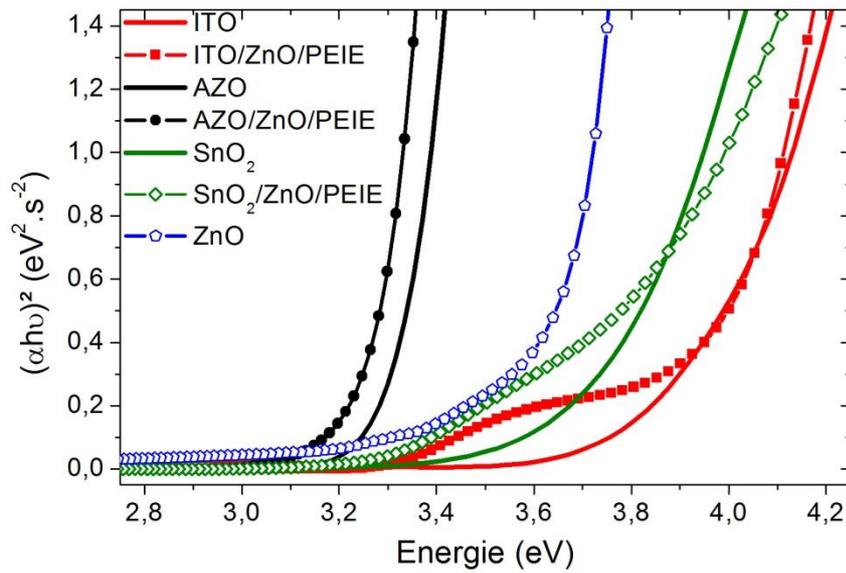


Fig. IV-17. Détermination de l'énergie de la bande interdite pour les trois électrodes ITO, AZO et SnO₂.

Tableau IV-8. Gap optique calculé à partir des mesures d'absorption dans l'UV-visible.

Electrode	E _g (eV)
ITO	3,91
AZO	3,31
SnO₂	3,72
ZnO	3,65

Des mesures par effet Hall ont aussi été réalisées sur ITO, AZO et SnO₂ au CEA-LETI, avec Benoit Dugrenil, doctorant CIFRE au CEA-Microoled. Tout d'abord, la résistivité a été mesurée par la méthode Van der Pauw puis un champ électromagnétique de 50000 Gauss a été appliqué. Ainsi la tension U_H a été mesurée, permettant ensuite de calculer la concentration de porteurs de charge puis leur mobilité connaissant déjà la résistivité. Nous avons également calculé la résistivité à partir de la résistance surfacique mesurée par la méthode 4 pointes, afin de comparer les deux techniques de mesures employées et confirmer les résultats obtenus. Il suffit pour cela de multiplier la résistance surfacique par l'épaisseur de la couche étudiée. Les résultats sont répertoriés Tableau IV- 9. Nous pouvons voir que les valeurs de résistivités obtenues par les deux méthodes sont relativement proches pour la même électrode. L'ITO présente la résistivité la plus faible, de l'ordre de 10⁻⁴ Ω.cm alors que celles de l'AZO et du SnO₂ sont de l'ordre de 10⁻³ Ω.cm. Nous notons un signe – devant les valeurs de concentration de porteurs de charge et les mobilités, traduisant le fait que ces trois TCO sont de type n. La concentration des porteurs de charge dans l'ITO est supérieure d'un ordre de grandeur par rapport à celle des deux autres électrodes. D'un point de vue électrique, l'ITO est donc l'électrode optimale par rapport à l'AZO et le SnO₂. Notons que la couche de

SnO₂ a une résistivité légèrement inférieure à celle de l’AZO. Cependant, la couche de SnO₂ est trois fois plus fine (65 nm contre 165 respectivement). R_□ est donc très élevé.

Tableau IV- 9. Mesures par effet Hall de la mobilité des porteurs de charge dans les trois TCOs.

Electrode	ITO	AZO	SnO ₂
R_□ (Ω/□) (4 pointes)	10,20 ± 0,60	160,5 ± 1,7	303,4 ± 4,2
Résistivité ρ (Ω.cm) (4 pointes)	1,7.10 ⁻⁴	2,6.10 ⁻³	2,0.10 ⁻³
Résistivité ρ (Ω.cm) (Van der Pauw)	1,3.10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻³	2,3.10 ⁻³
Concentration de porteurs N (at.cm⁻³)	-1,2.10 ²¹ ± 6.10 ¹⁸	-2,4.10 ²⁰ ± 6.10 ¹⁸	-1,6.10 ²⁰ ± 1.10 ¹⁸
Mobilité μ (cm².V⁻¹.s⁻¹)	-39,9 ± 0,3	-10,7 ± 0,1	-16,1 ± 0,3

La rugosité des électrodes d’ITO, d’AZO et de SnO₂ a été mesurée par AFM au CEA LETI. Fig. IV- 18 montre les images obtenues à partir d’une surface 5 × 5 μm² des trois électrodes étudiées. Nous pouvons voir les grains d’ITO et la rugosité mesurée R_q, 3,1 nm, est la même que celle mesurée partie 3.1. L’échantillon d’AZO présente une rugosité de 2,7 nm alors que celle de SnO₂ est de 3,3 nm. Ces valeurs sont récapitulées Tableau IV-10. Les trois échantillons ont donc des rugosités proches de 3 nm. Ces variations sont légères et ont peu d’impact sur les performances des iOLEDs.

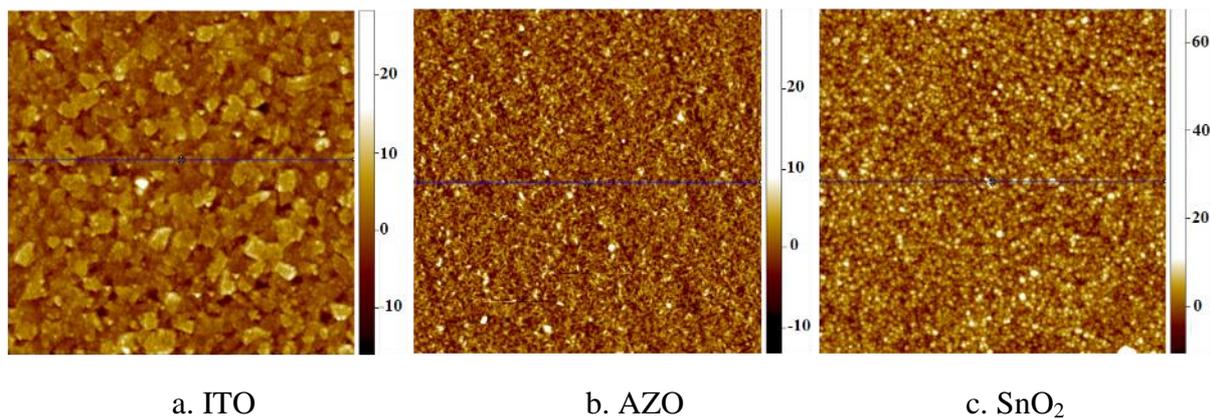


Fig. IV- 18. Images AFM 5 × 5 μm² montrant la hauteur pour les trois types d’électrode étudiées : a. ITO, b. AZO et c. SnO₂.

Tableau IV-10. Rugosités mesurées par AFM pour trois types d'électrodes.

Electrode	R _q (nm)
ITO	3,1
AZO	2,7
SnO ₂	3,3

En conclusion, les électrodes AZO et SnO₂ semblent prometteuses grâce à de fortes valeurs de transmittance. Le travail de sortie est quant à lui fixé par les couches de ZnO/PEIE déposé sur les couches d'AZO ou de SnO₂. Cependant, leur résistivité surfacique est relativement élevée et pourrait empêcher le bon fonctionnement des iOLEDs. Afin de vérifier ce point, il est tout d'abord nécessaire de graver les échantillons d'AZO et de SnO₂ afin de définir les zones actives de l'OLED.

4.3.2. Gravure des échantillons

Le même design que les substrats d'ITO commerciaux a été utilisé pour les substrats de SnO₂ et d'AZO. Pour la gravure humide, nous avons tout d'abord protégé les deux tiers de la surface de l'électrode en les recouvrant par deux couches de ruban adhésif. Concernant l'AZO, il suffit ensuite de passer un coton-tige trempé auparavant dans de l'acide chlorhydrique (HCl) concentré pour enlever la couche d'AZO. La réaction est immédiate et l'échantillon doit être rincé très rapidement à l'eau DI afin d'éviter des phénomènes de sur-gravure. La gravure est difficilement contrôlable car le temps de gravure est très court. Pour le SnO₂, il est nécessaire de déposer tout d'abord de la poudre de zinc sur la surface concernée comme montrée Fig. IV- 19 puis de déposer quelques gouttes de HCl. La réaction exothermique ayant lieu permet alors d'enlever le SnO₂ mais elle n'est pas immédiate. Si l'échantillon est rincé immédiatement, la gravure n'est pas suffisante et l'échantillon est sous-gravé et si le temps d'attente est trop long, l'échantillon risque d'être sur-gravé. Nous avons pu déterminer que le temps optimal de gravure était de 25s. Fig. IV- 19 montre qu'un temps de gravure de 10s conduit à de larges zones de SnO₂ non gravées. Au-delà de 30s, nous avons pu voir des échantillons dont les bords sont gravés, le ruban adhésif devenant de moins en moins étanche.

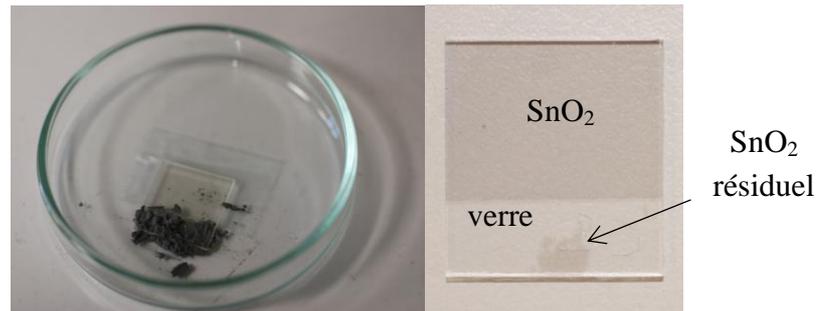


Fig. IV- 19. Substrat SnO_2 avant gravure (à gauche) : 2/3 de la lame sont protégés par du ruban adhésif et de la poudre de zinc est déposée sur le tiers restant ; et après 10s de temps de gravure (à droite) : il reste une partie de SnO_2 dans le tiers gravé (sous-gravure).

Il est donc plus difficile de graver le SnO_2 , la poudre de zinc et un temps de gravure plus long étant nécessaires. Mais cette difficulté est en réalité un atout : la gravure du SnO_2 est plus facilement contrôlable. Si le temps de gravure varie de deux secondes par exemple, cela ne va pas entraîner une sous ou sur-gravure alors que dans le cas de l'AZO, deux secondes supplémentaires peuvent endommager la couche d'AZO censée rester intacte.

4.3.3. Fabrication d'iOLEDs à partir d'AZO et SnO_2 .

Après la gravure, les échantillons d'AZO et de SnO_2 sont nettoyés selon la même procédure que celle utilisée pour l'ITO puis un traitement UV-ozone est réalisé avant le dépôt de la première couche. Les couches déposées sont ensuite : ZnO pour la moitié des substrats, PEIE:TPBi selon la méthode du mélange binaire développée 4.1.2. , 80 nm de SY et enfin MoO_x/Ag . Des iOLEDs à partir d'ITO ont aussi été réalisées afin de comparer rigoureusement les résultats.

Fig. IV-20 montre les caractéristiques IVL et efficacité en courant-luminance pour trois échantillons contenant une couche de ZnO. La référence ITO correspond bien aux performances attendues, avec une luminance maximale élevée ($40\,000\text{ cd.m}^{-2}$) et une efficacité maximale de $12,8\text{ cd.A}^{-1}$. L'iOLED SnO_2 montre des luminances relativement élevées, mais inférieures à l'iOLED ITO, le maximum se situant à $19\,000\text{ cd.m}^{-2}$. Cependant, grâce à des densités de courant plus faibles en fonctionnement, les efficacités atteintes sont supérieures à l'iOLED ITO avec comme maximum $14,8\text{ cd.A}^{-1}$. L'iOLED AZO étudiée ici est celle qui dans le lot a obtenu les meilleures performances au cours de cette expérience. L'efficacité maximale se situe à $12,7\text{ cd.A}^{-1}$, égalisant l'iOLED ITO. Cependant, nous pouvons noter que la luminance maximale atteinte est très faible (2800 cd.m^{-2}) et par ailleurs, la courbe d'efficacité selon la luminance n'est pas linéaire. Nous pouvons noter que sur les courbes IVL de l'iOLED AZO, la luminance augmente en même temps que la densité de courant diminue, augmentant l'efficacité au-delà de 12 cd.A^{-1} . Nous n'avons pas pu vérifier si d'autres iOLEDs AZO avaient le même comportement dans ce lot car sur 12 iOLEDs réalisées, une seule fonctionne à de telles efficacités, deux autres émettent de la lumière mais à des valeurs très faibles et les derniers dispositifs ne s'allument pas, atteignant de fortes valeurs d'intensité de courant sans aucune lumière émise. Ce résultat n'est donc pas

significatif mais montre la difficulté à obtenir des iOLEDs fonctionnant correctement avec cette électrode.

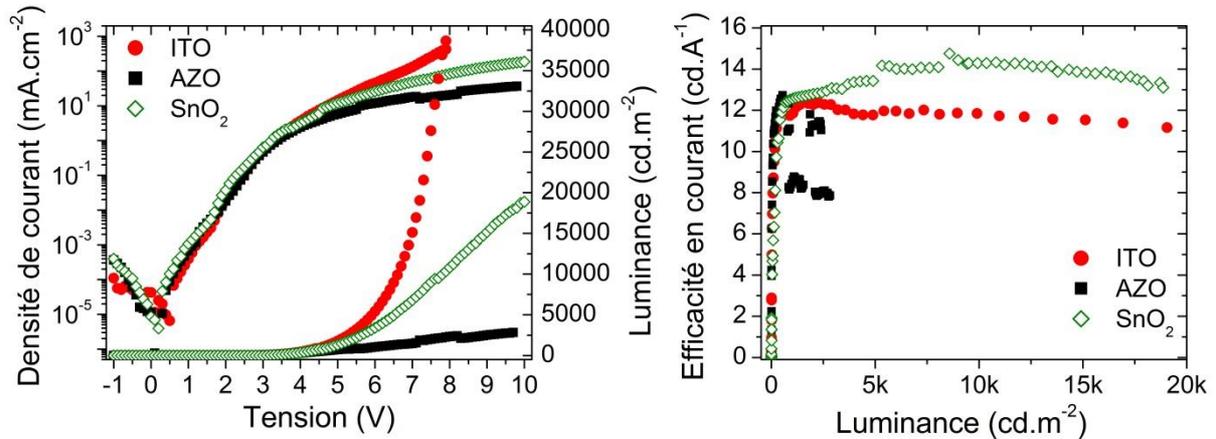


Fig. IV-20. Caractéristiques IVL et efficacité en courant (cd.A^{-1})-luminance de trois iOLEDs ayant trois cathodes différentes : ITO, AZO, et SnO_2 et contenant du ZnO.

Tableau IV-11 montre les résultats statistiques sur les trois types d'électrodes, avec et sans ZnO et surtout le nombre d'iOLEDs fonctionnant pour chaque paramètre. Le premier nombre correspond aux nombres d'iOLEDs prises en compte afin de calculer les valeurs moyennes des performances et leurs écart-types. Le second nombre correspond au nombre d'iOLEDs précédentes et au nombre d'iOLEDs émettant relativement peu de lumière et à de faibles efficacités.

Tableau IV-11. Performances des iOLEDs selon la cathode utilisée.

Type d'iOLEDs	Efficacité maximale		Luminance maximale (cd.m^{-2})	Rendement de fabrication
	En courant (cd.A^{-1})	Lumineuse (lm.W^{-1})		
ITO/ZnO	$13,7 \pm 1,6$	$10,6 \pm 1,7$	$37\ 100 \pm 4490$	7/12 ^a 9/12 ^b
ITO	$2,4 \pm 1,1$	$1,7 \pm 0,6$	180 ± 80	6/12 ^a 8/12 ^b
AZO/ZnO	12,7	10,0	2850	1/12 ^a 3/12 ^b
AZO	0,7	0,4	3300	1/12 ^a 1/12 ^b
SnO₂/ZnO	$13,3 \pm 1,9$	$7,3 \pm 1,8$	$20\ 400 \pm 1340$	4/12 ^a 8/12 ^b
SnO₂	$7,7 \pm 1,6$	$6,2 \pm 0,3$	1400 ± 400	3/12 ^a 11/12 ^b

^a nombre d'iOLEDs prises en compte dans le calcul de la moyenne des performances.

^b nombre total d'iOLEDs fonctionnant : celles prises en compte dans la moyenne et celles émettant de la lumière mais fonctionnant à de très faibles efficacités.

Nous pouvons voir que les iOLEDs ITO présentent un assez bon rendement contrairement aux iOLEDs SnO₂, dont la majorité des iOLEDs s'allument mais à des efficacités beaucoup plus faibles que la moyenne. Il est important de noter aussi que la présence d'une couche de ZnO est moins indispensable dans le cas des iOLEDs SnO₂ que celles avec ITO. De plus, les efficacités lumineuses exprimées en lm.W⁻¹ montrent une très faible différence avec ou sans ZnO pour les iOLEDs SnO₂. Cela montre qu'ajouter une couche de ZnO augmente fortement la tension en fonctionnement et donc diminue le rendement en lm.W⁻¹ dans le cas des iOLEDs SnO₂. Nous pouvons penser à un mauvais contact entre le ZnO et le SnO₂. Concernant les iOLEDs réalisées à partir d'AZO, le nombre d'iOLEDs fonctionnant est très faible. Cela peut être dû à forte valeur de résistivité de l'AZO recouvert de ZnO/PEIE mesurée précédemment. Mais une autre raison peut expliquer ces résultats : après le dépôt de l'AZO par ALD en salle blanche, le wafer était très homogène, sans défauts apparents. Mais quelques jours après, des défauts se sont formés à la surface. La Fig. IV-21 montre le substrat d'AZO seul et des surpiqûres plus ou moins larges sont visibles sur toute la surface du substrat. De même, le manque de reproductibilité concernant les iOLEDs SnO₂ pourrait être expliqué par les défauts visibles à la surface des échantillons, comme montré Fig. IV-21. Dans ce cas-là, les défauts sont moins larges et intrinsèques au procédé de fabrication : l'ALD utilisé au CINAM, le *Cambridge Fiji Plasma*, ne permet pas de déposer une couche de SnO₂ parfaitement homogène sur tout le wafer 200mm, contrairement à l'ALD du LETI, le *Savannah*. De plus, il n'est pas en salle blanche et quelques poussières ont pu se déposer avant le dépôt de la couche de SnO₂. Ces défauts peuvent engendrer des zones de démouillage lorsque les couches supérieures sont déposées par voie liquide. Suite à ces résultats prometteurs mais peu reproductibles, nous avons décidé de fabriquer deux nouvelles plaques d'AZO et de SnO₂, que nous appellerons lot n°2 ou AZO 2 (vs lot n°1 et AZO 1).

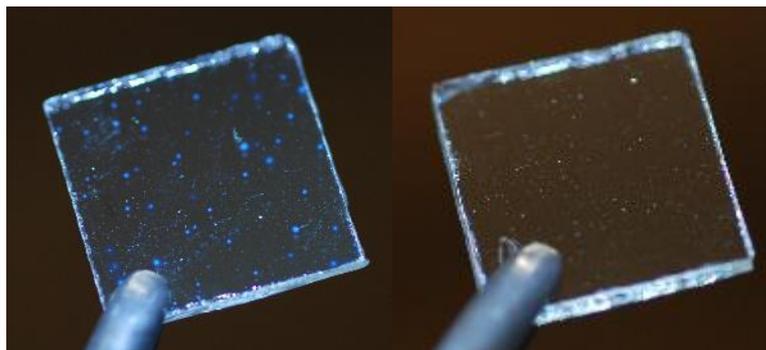


Fig. IV-21. Substrats d'AZO à gauche et de SnO₂ à droite provenant du lot n°1.

Fig. IV-22 montre les nouveaux substrats d'AZO et de SnO₂ fabriqués (lot n°2). Le substrat d'AZO n'a pas développé de défauts cette fois-ci et il est parfaitement homogène à l'œil nu. Quant à celui de SnO₂, il présente le même type de défauts que précédemment, confortant l'idée que cela provient de l'ALD du CINAM situé hors salle blanche.

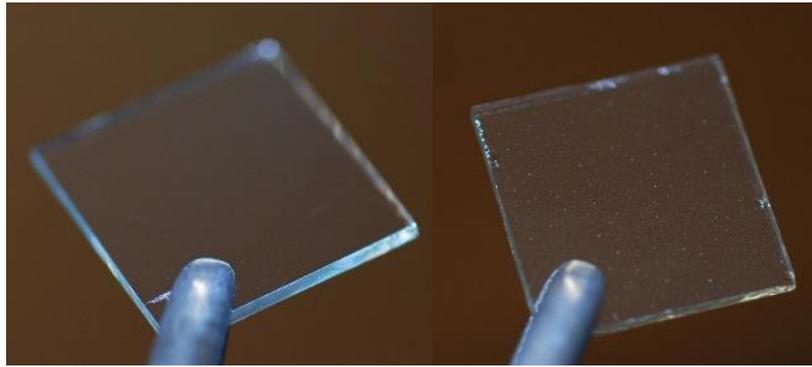


Fig. IV-22. Substrats d'AZO à gauche et de SnO₂ à droite provenant du lot n°2.

Des mesures électriques ont été réalisées afin de vérifier la conformité des deux wafers avec les mesures précédentes. Tout d'abord, la résistance surfacique a été déterminée par la méthode 4 pointes. Les résultats sont présentés Tableau IV-12. Nous constatons que les résistances surfaciques de l'ITO et de l'AZO sont respectivement 1,2 et 1,3 fois plus élevées pour le lot n°2 que le lot n°1. Celle du SnO₂ est en revanche quatre fois plus élevée. De plus, le wafer de SnO₂ présente de fortes disparités et R_□ peut atteindre de très fortes valeurs, jusqu'à 5000 Ω/□. Bien que le même procédé de dépôt ait été appliqué, le wafer n'est donc pas homogène et présente une résistivité très élevée. Des dispositifs électroluminescents ont tout de même été réalisés en prenant les lames de SnO₂ les moins résistives et en intégrant également des substrats AZO et SnO₂ du lot n°1. Les résistances surfaciques de ces dernières ont été mesurées et le Tableau IV-12 montre qu'elles ont augmenté au cours de ces six mois de stockage à l'air ambiant notamment pour le SnO₂.

Tableau IV-12. Mesures de R_□ sur le lot n°2 et comparaison au lot n°1 des substrats d'AZO et de SnO₂.

Electrode	R _□ (Ω/□) lot n°1	R _□ (Ω/□) lot n°2
ITO	10,20 ± 0.60	12,0 ± 2,6
ITO/ZnO/PEIE	10,23 ± 0.24	-
AZO	160,5 ± 1,7 207 ± 11^a	214,7 ± 3,2
AZO/ZnO/PEIE	3571 ± 96,5	1202,8 ± 2,6
SnO ₂	303,4 ± 4,2 427 ± 3^a	1259,3 ± 1,3
SnO ₂ /ZnO/PEIE	354,0 ± 6,1	1254,0 ± 1,9

^a Mesure de R_□ après six mois de stockage à l'air ambiant.

Pour compléter ces données électriques, des mesures par effet Hall ont été à nouveau réalisées au CEA-LETI et sont présentées Tableau IV- 13. Le substrat d'AZO provenant du lot n°2 montre une concentration de porteurs de charge légèrement plus faible ainsi qu'une mobilité des porteurs plus faible, conduisant donc à une augmentation de la résistivité. Cette augmentation reste acceptable et ne devrait pas empêcher d'obtenir des iOLEDs qui fonctionnent. En revanche, la méthode Van der Pauw confirme bien que la résistivité du SnO₂

du lot n°2 a augmenté d'un ordre de grandeur. Les mesures par effet hall montrent que cette augmentation est due uniquement à une forte réduction de la concentration de porteurs de charges par rapport au lot n°1 alors que leur mobilité n'a pas changé. Cette différence est dû au dépôt par ALD : le SnO₂ déposé par ALD à partir de H₂O₂ et de TDMA-Sn n'est en réalité pas stœchiométrique, ce qui permet de le doper. Dans ce cas-là, le dépôt n'a pas été réalisé dans des conditions optimales : il s'agit d'un problème lié au taux de H₂O₂ réduit lors du dépôt de SnO₂ et qui a conduit à un plus faible dopage du SnO₂.

Tableau IV- 13. Mesures par effet Hall de la mobilité des porteurs de charge dans les deux TCOs selon le n° de lot.

Electrode	AZO lot n°1	AZO lot n°2	SnO ₂ lot n°1	SnO ₂ lot n°2
R_□ (Ω/□) (4 pointes)	160,5 ± 1,7	214,7 ± 3,2	303,4 ± 4,2	1259,3 ± 1,3 Ou 5047 ± 15.8^a
Résistivité ρ (Ω.cm) (4 pointes)	2,6.10 ⁻³	3,5.10 ⁻³	2,0.10 ⁻³	8,2.10⁻³ ou 3,3.10^{-2 a}
Résistivité ρ (Ω.cm) (Van der Pauw)	2,5.10 ⁻³	4,0.10 ⁻³	2,3.10 ⁻³	7,6.10⁻²
Concentration de porteurs N (at.cm ⁻³)	-2,4.10 ²⁰ ± 6.10 ¹⁸	-1,8.10 ²⁰ ± 6.10 ¹⁷	-1,7.10 ²⁰ ± 1.10 ¹⁸	-5,0.10¹⁹ ± 4.10¹⁷
Mobilité μ (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	-10,7 ± 0,1	-8,7 ± 0,02	-16,1 ± 0,3	-16,4 ± 0,2

^a La résistivité du wafer de SnO₂ est très inégale. La première valeur a été mesurée sur un échantillon provenant du côté gauche du wafer alors que la seconde valeur a été mesurée au centre du wafer.

Nous avons réalisé 5 types d'iOLEDs dont seule la cathode est modifiée comme suit:

- ITO
- AZO provenant du lot n°1
- AZO provenant du lot n°2
- SnO₂ provenant du lot n°1
- SnO₂ provenant du lot n°2

Comme attendu, les iOLEDs SnO₂ provenant du lot n°2 émettent relativement peu de lumière par rapport aux iOLEDs SnO₂ du lot n°1 et les efficacités sont deux fois plus faibles, dû à la résistivité trop élevée du SnO₂ du lot n°2. En revanche, nous pouvons noter que les iOLEDs SnO₂ du lot n°1 fonctionnent à la même efficacité que dans la première expérience réalisée (ici 13,0 ± 2,0 cd.A⁻¹ contre 13,3 ± 1,9 cd.A⁻¹), avec peu de cellules fonctionnant autour de l'efficacité moyenne (3/12) mais 11 iOLEDs sur 12 émettent de la lumière. Ces résultats sont

donc reproductibles d'une expérience à l'autre, en plus du fait que le wafer de SnO₂ ait été stocké pendant plus de six mois à l'air ambiant. Les substrats de SnO₂ sont donc relativement stables. Nous pouvons penser qu'une électrode de SnO₂ réalisée par ALD en salle blanche pourrait comporter moins de défauts et augmenter le taux d'iOLEDs fonctionnant autour des valeurs moyennes.

Tableau IV-14. Performances d'iOLEDs fabriquées à partir d'AZO et SnO₂ provenant de deux wafers différents (lots n°1 et n°2).

Type d'iOLEDs	Efficacité maximale en courant (cd.A ⁻¹)		Luminance maximale (cd.m ⁻²)	
	Lot n°1	Lot n°2	Lot n°1	Lot n°2
ITO/ZnO	11,2 ± 1,0		30 740 ± 10 270	
AZO/ZnO	0,0 ± 1,1	0,0 ± 0,0	< 2	< 20
SnO₂/ZnO	13,0 ± 2,0	5,9 ± 2,1	21 780 ± 3790	1070 ± 445

Cette expérience n'a pas permis d'obtenir des iOLEDs fonctionnant et ayant pour électrode l'AZO : peu de lumière est émise et les efficacités sont nulles comme noté Tableau IV-14. Le wafer d'AZO du lot n°2 semble pourtant convenable car sa résistivité est beaucoup plus faible que celle du SnO₂ et il ne comporte pas de défauts. Nous avons vérifié au cours d'une expérience supplémentaire mélangeant des mesures de résistivité et une fabrication d'iOLEDs que l'AZO n'était pas affecté par des traitements pré-spin-coating. Nous avons comparé les résistivités avant et après l'application d'un des trois différents traitements entrant dans le mode opératoire actuel :

- nettoyage dans un bain acétone 10 min sous ultra-sons.
- nettoyage dans un bain isopropanol 10 min sous ultra-sons.
- 15 min de traitement UV-ozone.

Les mesures 4-pointes n'ont pas révélé d'évolution de la résistivité avant et après un de ces traitements. Afin de compléter ces informations, nous avons aussi réalisé un lot d'iOLEDs uniquement fabriquées à partir de substrats d'AZO provenant des deux lots, mais cette fois-ci, seul un nettoyage à l'isopropanol après la gravure a été réalisé et les substrats n'ont subi aucun traitement UV-ozone sans que cela n'affecte le dépôt de la couche de ZnO. Cette expérience supplémentaire n'a pas permis d'obtenir des iOLEDs émettant suffisamment de lumière pour obtenir des efficacités non nulles. Nous pouvons penser qu'il est difficile d'obtenir des iOLEDs fonctionnant avec les substrats d'AZO du lot n°1 car de nombreux défauts étaient présents initialement et ont pu accélérer la dégradation de l'électrode d'AZO au cours des six mois de stockage, qui est connu pour être moins stable que les électrodes de SnO₂. Il est aussi possible qu'ajouter une bi-couche de ZnO/PEIE sur l'AZO ne soit pas adéquat car la résistivité augmente largement alors que ce n'est pas le cas pour l'ITO et le SnO₂. L'AZO, qui est fragile, peut être dégradé par le dépôt du ZnO. Un autre problème soulevé par les images EDX en début de partie concerne le dopage non lamellaire du ZnO par l'Al, contrairement à ce qui est attendu. Cependant, la densité de porteurs de charges reste

élevée pour les deux lots d'AZO, bien qu'inférieure à celle de l'ITO. La seule iOLED ayant fonctionné à une efficacité de plus de $12 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ n'avait pas un comportement linéaire, comme montré Fig. IV-12.

4.4. Conclusion

Ce chapitre a été dédié à l'amélioration du procédé de fabrication des iOLEDs développées au cours du chapitre 3. Nous avons réussi à éliminer une étape de procédé en déposant deux matériaux simultanément en les mélangeant au sein d'un même système de solvant. Cette amélioration est importante dans le cadre d'une future industrialisation car elle permet de simplifier le procédé et diminuer les coûts de production et le temps de production. Nous avons aussi réussi à éviter l'utilisation de solvants chlorés ou CMR. L'étude visant à remplacer l'électrode d'ITO mériterait d'être approfondie afin d'améliorer la reproductibilité concernant les iOLEDs avec SnO_2 et comprendre pourquoi nous n'avons pas réussi à obtenir des iOLEDs performantes à partir d'AZO en répondant aux hypothèses émises. Par ailleurs, les TCO ne sont pas les seuls électrodes pouvant remplacer l'ITO et d'autres cathodes pourraient être étudiées telles que les nanofils d'argent, etc.

Par ailleurs, toutes les couches par voie liquide ont été réalisées à la tournette. Dans la littérature il a été montré qu'il était possible de déposer le SY et des mélanges binaires contenant du PEIE par *doctor-blade*. Il serait donc intéressant de synthétiser la même structure par des techniques de dépôt pré-industrielles.

4.5. Bibliographie

- [1] L. Qiu, J. A. Lim, X. Wang, W. H. Lee, M. Hwang, and K. Cho, "Versatile use of vertical-phase-separation-induced bilayer structures in organic thin-film transistors," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 6, pp. 1141–1145, 2008.
- [2] Y. S. Jung, J. S. Yeo, B. K. Yu, and D. Y. Kim, "Spontaneous phase separation of a zinc oxide interfacial layer in bulk heterojunction organic photovoltaics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 134, pp. 291–297, 2015.
- [3] H. Zhang *et al.*, "Roll to roll compatible fabrication of inverted organic solar cells with a self-organized charge selective cathode interfacial layer," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 14, pp. 5032–5038, 2016.
- [4] H. Kang *et al.*, "Self-assembly of interfacial and photoactive layers via one-step solution processing for efficient inverted organic solar cells," *Nanoscale*, vol. 5, no. 23, pp. 11587–91, 2013.
- [5] T. Xiong, F. Wang, X. Qiao, and D. Ma, "A soluble nonionic surfactant as electron injection material for high-efficiency inverted bottom-emission organic light emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 12, pp. 2006–2009, 2008.
- [6] W. Lee and J. W. Jung, "High performance polymer solar cells employing a low-temperature solution-processed organic-inorganic hybrid electron transport layer," *J. Mater. Chem. A*, vol. 00, pp. 1–7, 2016.

- [7] K.-W. Tsai, C.-H. Wu, J.-Y. Jan, Y.-J. Hsu, T.-F. Guo, and T.-C. Wen, "Ternary electron injection layers for highly efficient polymer light emitting diodes," *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 36, pp. 8559–8564, 2016.
- [8] Y. Zhou *et al.*, "A universal method to produce low-work function electrodes for organic electronics," *Science*, vol. 336, no. 6079, pp. 327–32, Apr. 2012.
- [9] Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. W. Shim, T. M. Khan, and B. Kippelen, "High performance polymeric charge recombination layer for organic tandem solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 12, p. 9827, 2012.
- [10] A. K. K. Kyaw *et al.*, "Efficient solution-processed small-molecule solar cells with inverted structure," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 17, pp. 2397–2402, 2013.
- [11] S. Höfle, A. Schienle, M. Bruns, U. Lemmer, and A. Colmann, "Enhanced electron injection into inverted polymer light-emitting diodes by combined solution-processed zinc oxide/polyethylenimine interlayers," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 17, pp. 2750–2754, 2014.
- [12] Y. H. Kim, T. H. Han, H. Cho, S. Y. Min, C. L. Lee, and T. W. Lee, "Polyethylene imine as an ideal interlayer for highly efficient inverted polymer light-emitting diodes," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 24, pp. 3808–3814, 2014.
- [13] D. I. Son, H. H. Kim, S. Cho, D. K. Hwang, J. W. Seo, and W. K. Choi, "Carrier transport of inverted quantum dot LED with PEIE polymer," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 15, no. 4, pp. 886–892, 2014.
- [14] H. Fukagawa *et al.*, "Highly efficient and air-stable inverted organic light-emitting diode composed of inert materials," *Appl. Phys. Express*, vol. 7, no. 8, 2014.
- [15] M. Kielar, O. Dhez, G. Pecastaings, A. Curutchet, and L. Hirsch, "Long-Term Stable Organic Photodetectors with Ultra Low Dark Currents for High Detectivity Applications," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. November, p. 39201, 2016.
- [16] Z. Li *et al.*, "Enhanced Electron Extraction Capability of Polymer Solar Cells via Employing Electrostatically Self-Assembled Molecule on Cathode Interfacial Layer," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 12, pp. 8224–8231, 2016.
- [17] X. Zhang *et al.*, "Preparation and employment of carbon nanodots to improve electron extraction capacity of polyethylenimine interfacial layer for polymer solar cells," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 33, pp. 62–70, 2016.
- [18] X. Min *et al.*, "Polyethylenimine aqueous solution: A low-cost and environmentally friendly formulation to produce low-work-function electrodes for efficient easy-to-fabricate organic solar cells," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 24, pp. 22628–22633, 2014.
- [19] P. Banerjee, W.-J. Lee, K.-R. Bae, S. B. Lee, and G. W. Rubloff, "Structural, electrical, and optical properties of atomic layer deposition Al-doped ZnO films," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 4, p. 043504, 2010.
- [20] D.-J. Lee, H.-M. Kim, J.-Y. Kwon, H. Choi, S.-H. Kim, and K.-B. Kim, "Structural and electrical properties of atomic layer deposited Al-doped ZnO films," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 3, pp. 448–455, 2011.
- [21] J.-M. Huang, C.-S. Ku, C.-M. Lin, S.-Y. Chen, and H.-Y. Lee, "In situ Al-doped ZnO films by atomic layer deposition with an interrupted flow," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 165, pp. 245–252, 2015.

- [22] Y. Wu *et al.*, “Electrical transport and Al doping efficiency in nanoscale ZnO films prepared by atomic layer deposition,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 2, 2013.
- [23] M. Verheijen *et al.*, “Factors limiting the doping efficiency in atomic layer deposited ZnO:Al thin films: a dopant distribution study by transmission electron microscopy and atom probe tomography,” in *The 16th Euroepan Microscopy Congress 2016.*, 2016.
- [24] Q. Hou, F. Meng, and J. Sun, “Electrical and optical properties of Al-doped ZnO and ZnAl₂O₄ films prepared by atomic layer deposition,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 144–151, 2013.
- [25] D. W. Choi and J. S. Park, “Highly conductive SnO₂ thin films deposited by atomic layer deposition using tetrakis-dimethyl-amine-tin precursor and ozone reactant,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 259, no. PB, pp. 238–243, 2014.
- [26] J. Park *et al.*, “Effects of controlling the AZO thin film’s optical band gap on AZO/MEH-PPV devices with buffer layer,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, 2012.

Chapitre V

Etude du MoO_x en tant que matériau
injecteur d'électrons

Table des matières

CHAPITRE V. ETUDE DU MOO_x EN TANT QUE MATERIAU INJECTEUR D'ELECTRONS	181
5.1. PERFORMANCES DES DISPOSITIFS.....	181
5.2. MOBILITES DES PORTEURS DE CHARGES DANS LA COUCHE EMISSIVE.....	183
5.3. DUREES DE VIE	184
5.3.1. Luminance initiale à 1000 cd.m^{-2}	185
5.3.2. Luminance initiale fixée à 10000 cd.m^{-2}	186
5.3.3. Densité de courant fixée à 10 mA.cm^{-2}	189
5.4. DEMONSTRATEUR REALISE	191
5.5. CONCLUSION	192
5.6. BIBLIOGRAPHIE.....	193

Chapitre V. Etude du MoO_x en tant que matériau injecteur d'électrons

Ce dernier chapitre a deux objectifs :

- Etudier l'influence de la couche de MoO_x en tant que couche injectrice d'électrons dans des OLEDs (directes et inverses).
- Comparer des OLEDs directes et inverses réalisées à partir des mêmes matériaux et encapsulées.

Cette étude a été menée sur des structures réalisées au CEA LETI car des études antérieures avaient été menées afin de développer des structures inverses et directes à partir de mêmes matériaux.

Les structures des OLEDs sont rappelées Fig. V-1. Les couches de matériaux sont déposées par évaporation sur wafer de Si de 200 mm et les OLEDs sont encapsulées par ALD. Les performances ont été mesurées, ainsi que les durées de vie de ces dispositifs encapsulés.

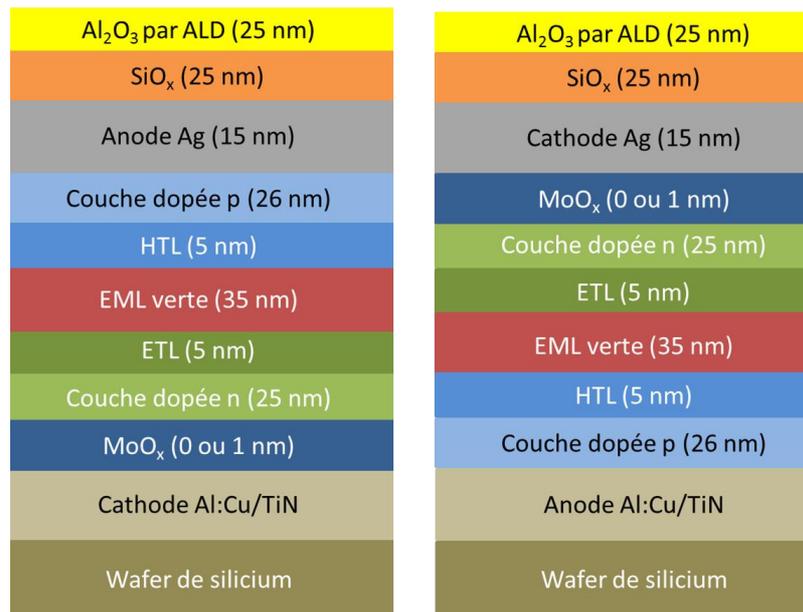


Fig. V-1. Architecture à émission par le haut des OLEDs phosphorescentes fabriquées au CEA LETI par évaporation. A gauche : structure inverse. A droite : structure directe.

5.1. Performances des dispositifs

La Fig. V-2 montre qu'ajouter une couche de 1 nm de MoO_x en tant qu'EIL dans une structure inverse diminue la luminance. A 4 V, elle passe de 4590 cd.m⁻² (iOLED sans MoO_x) à 2810 cd.m⁻² (iOLED avec MoO_x). La densité de courant est également réduite, passant

de $25,5 \text{ mA/cm}^2$ à $13,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ à 4 V. Finalement, les efficacités lumineuse et en courant sont plus élevées pour les iOLED avec MoO_x ($24,9$ contre $22,0 \text{ cd.A}^{-1}$).

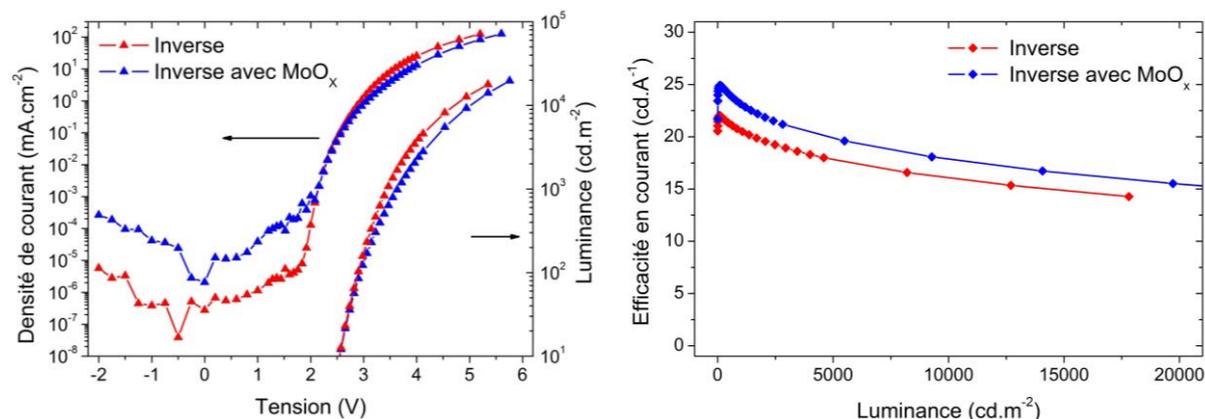


Fig. V-2. Caractéristiques IVL et efficacité en courant-luminance d'OLEDs inverses, avec et sans MoO_x .

La Fig. V-3 montre que pour les OLEDs directes, l'ajout d'une couche de MoO_x a le même effet sur les performances mais de façon plus modérée. A 4 V, la luminance passe de 20630 cd.m^{-2} (OLED sans MoO_x) à 19250 cd.m^{-2} (OLED avec MoO_x). La densité de courant est également réduite, passant de 126 mA/cm^2 à 110 mA.cm^{-2} à 4 V. L'efficacité en courant passe de $34,7$ à $37,0 \text{ cd.A}^{-1}$ lorsqu'une couche de MoO_x est ajoutée.

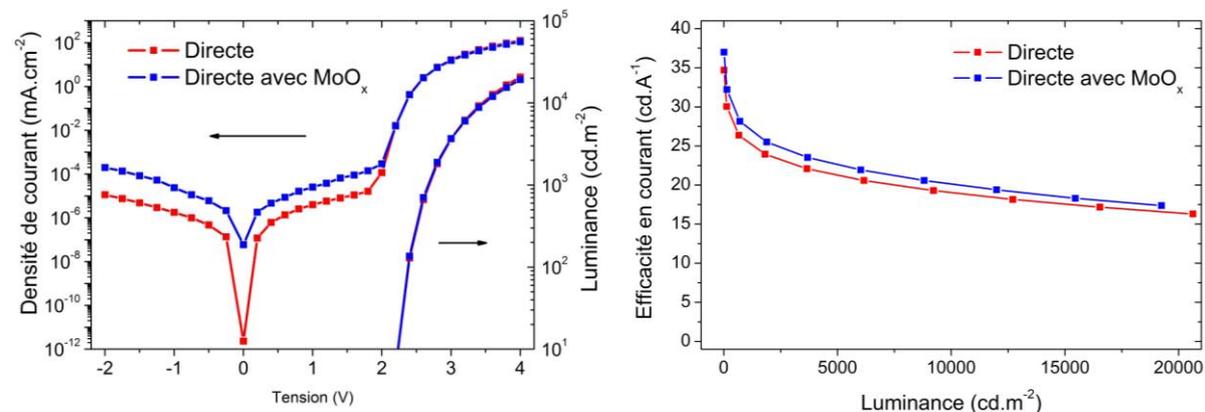


Fig. V-3. Caractéristiques IVL et efficacité en courant-luminance d'OLEDs directes avec et sans MoO_x .

En comparant les OLEDs directes et inverses à présent, nous pouvons voir que les efficacités et les luminances sont plus élevées pour les OLEDs directes que pour les inverses pour un spectre d'électroluminescence (EL) similaire. De même, pour atteindre les mêmes luminances, des tensions plus élevées doivent être appliquées aux OLEDs inverses. La cavité optique de chaque structure a été réglée afin d'extraire le même signal d'EL. Le Tableau V-1 indique que le pic d'EL de l'OLED directe est placé à 520 nm alors que celui de l'iOLED est à 514 nm .

Dans les deux cas, l'ajout d'une couche de MoO_x en tant qu'EIL a permis d'augmenter les efficacités en courant des OLEDs directes et inverses de +7% et +13% respectivement, et les efficacités lumineuses de +1% et +10%.

Tableau V-1. Performances des OLEDs directes et inverses, avec et sans MoO_x en tant qu'EIL.

Structure	Efficacité en courant (cd//A)	Efficacité lumineuse (lm/W)	Pic d'EL (nm)
Inverse	22,0	27,8	514
Inverse avec MoO _x	24,9	30,6	514
Directe	34,7	52,3	520
Directe avec MoO _x	37,0	52,8	520

5.2. Mobilités des porteurs de charges dans la couche émissive

Les mobilités des porteurs de charges dans la couche émissive ont été calculées à partir de mesures transitoires d'EL. La Fig. V-4 montre l'évolution de la mobilité des porteurs de charge selon la racine carrée du champ électrique appliqué pour les quatre types d'OLEDs. Comme attendu, les mobilités deviennent indépendantes du champ électrique lorsque celui-ci devient élevé, $F^{1/2} > 1100 \text{ V}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-1/2}$ pour les OLEDs directes et $F^{1/2} = 1200 \text{ V}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-1/2}$ pour les iOLEDs. Dans le Tableau V-2 sont rapportées les valeurs de mobilités pour $F^{1/2} = 1250 \text{ V}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-1/2}$ pour les quatre types d'OLEDs. Elles sont légèrement supérieures pour les OLEDs directes, ce qui peut expliquer partiellement les meilleures performances obtenues avec les OLEDs directes. Ces observations peuvent être dues à des différences dans la microstructure de la couche émissive, qui n'est pas déposée sur la même sous-couche (directe : HTL et inverse : ETL). Néanmoins, la différence de mobilités reste faible et ne peut donc pas expliquer complètement les différences de performances entre les OLEDs directes et inverses. D'autres paramètres, tels que l'injection des charges et de transport, doivent être pris en compte.

Par ailleurs, comme attendu, l'ajout de MoO_x dans les OLEDs ne modifie pas les mobilités des porteurs de charges dans la couche émissive.

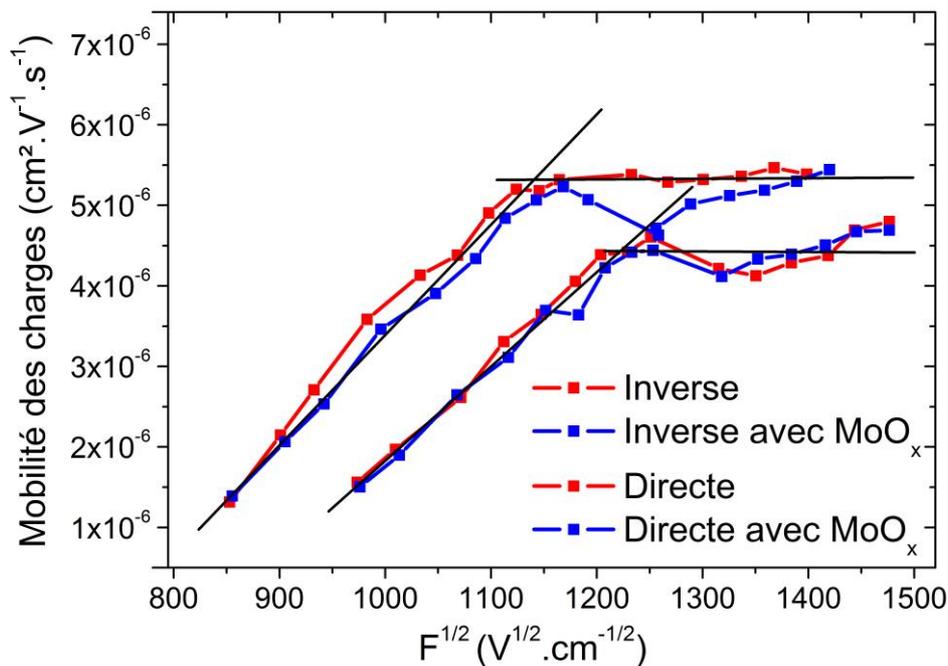


Fig. V-4. Mobilités des porteurs de charges mesurés des OLEDs directes et inverses avec et sans MoO_x en tant qu'EIL.

Tableau V-2. Mobilités des porteurs de charges dans les OLEDs directes et inverses, avec et sans MoO_x en tant qu'EIL.

Structure	Efficacité en courant (cd//A)	Efficacité lumineuse (lm/W)	Mobilités des charges (cm².V⁻¹.s⁻¹) à 1250 V¹/².cm⁻¹/²
Inverse	22,0	27,8	4,6 × 10 ⁻⁶
Inverse avec MoO _x	24,9	30,6	4,4 × 10 ⁻⁶
Directe	34,7	52,3	5,3 × 10 ⁻⁶
Directe avec MoO _x	37,0	52,8	5,2 × 10 ⁻⁶

5.3. Durées de vie

Nous avons pu voir dans le chapitre 1 que différentes façons de procéder existent pour quantifier la dégradation des OLEDs. La luminance initiale peut être fixée à une valeur telle 1000 cd.m⁻² ou 10000 cd.m⁻² pour toutes les OLEDs. Une seconde façon consiste à fixer la même densité de courant pour toutes les OLEDs étudiées. Dans les deux cas, nous mesurons l'évolution de la luminance et la dérivée en tension selon le temps. Nous allons présenter les deux cas. Par ailleurs, nous avons extrapolé les données expérimentales afin de calculer T₅₀. La formule utilisée est la suivante :

$$L = L_0 \times \exp(-\alpha \times t^\beta) \quad \text{Eq. V- 1}$$

Où L correspond à la luminance mesurée, L_0 à la luminance initiale, α et β deux paramètres du modèle calculé à partir des données expérimentales.

5.3.1. Luminance initiale à 1000 cd.m^{-2}

Nous avons dans un premier temps fixé la luminance initiale à 1000 cd.m^{-2} . La Fig. V-5 représente l'évolution de la luminance et la dérive en tension d'une **OLED inverse** sans MoO_x . Au bout de 737 h, la luminance a décliné de **-27%** et la dérive en tension est de **+0,77%**. Nous avons extrapolé la durée de vie en prenant en compte les valeurs expérimentales à partir de 250h afin de calculer **T_{50} qui est d'environ 39000 h**. Cependant, cette extrapolation reste peu précise étant donné que la luminance n'a atteint que 85% de sa valeur initiale. Pour l'**OLED directe**, au bout de 737 h, la luminance a décliné de seulement **-7%** et la dérive en tension est de **+1,4%**. **T_{50} extrapolé est égal à 12000h**. L'extrapolation est très peu précise, ayant des valeurs de luminance proches de la luminance initiale même au bout de 737h. La Fig. V- 6 montre les données expérimentales et les extrapolations réalisées à partir de ces données et grâce à l'équation V-1. Nous pouvons voir que l'extrapolation est fautive dans le cas de l'OLED directe, d'où une faible durée de vie T_{50} par rapport à l'OLED inverse. En prenant en compte les données expérimentales au bout de 737 h, nous pouvons en conclure que les OLEDs directes se dégradent moins rapidement que les iOLEDs (-7% contre -27% de la luminance initiale). **Cette première expérience permet déjà de conclure que les OLEDs directes sont plus stables en fonctionnement que les OLEDs inverses.**

La dégradation est longue étant donné que les OLEDs sont encapsulées et relativement stables. Afin d'accélérer le processus de dégradation et pouvoir réaliser plus de mesures, nous avons décidé d'augmenter la luminance initiale à 10000 cd.m^{-2} .

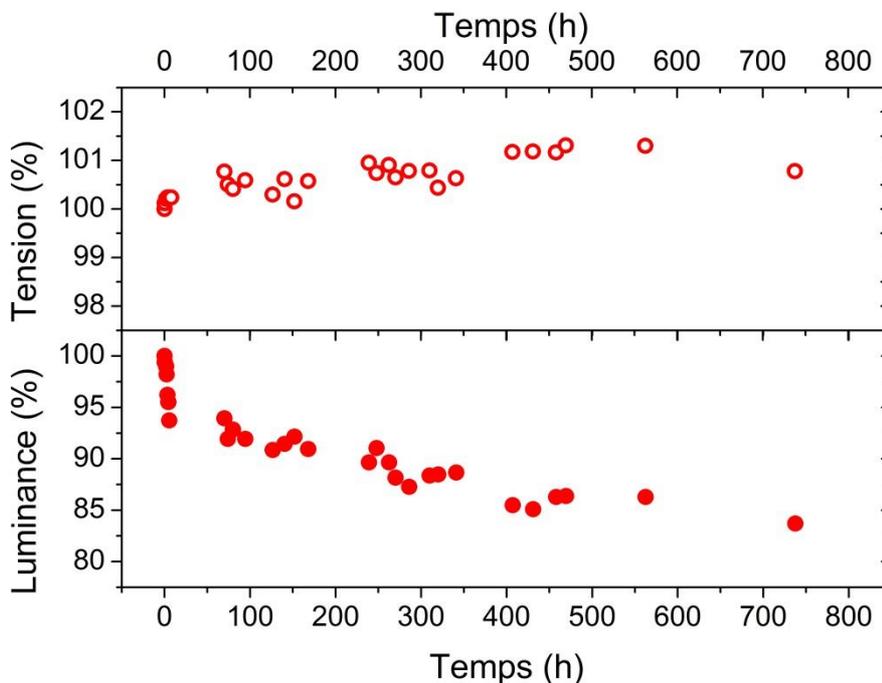


Fig. V-5. Evolution de la luminance et de la tension d'une OLED inverse sans MoO_x avec la luminance initiale réglée à 1000 cd.m^{-2} .

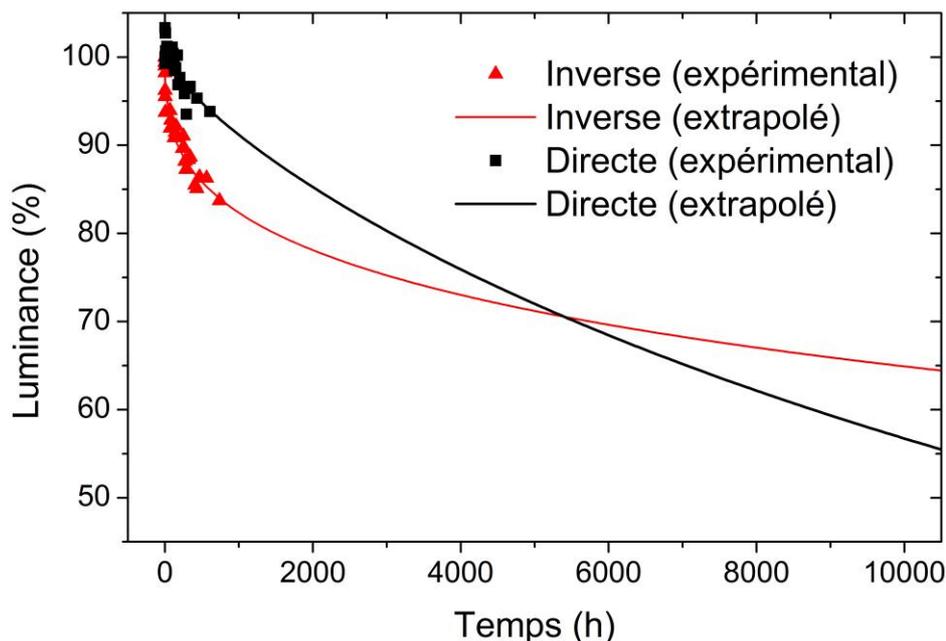


Fig. V- 6. Extrapolations réalisées à partir des données expérimentales de vieillissement d'une OLED directe et d'une OLED inverse sans MoO_x . La luminance initiale a été fixée à 1000 cd.m^{-2} .

5.3.2. Luminance initiale fixée à 10000 cd.m^{-2}

La luminance initiale est fixée à $10000 \pm 600 \text{ cd.m}^{-2}$. La densité de courant est fixée dans cette étude. La Fig. V-7 montre que pour les OLEDs directes, la même tension initiale est appliquée pour atteindre 10000 cd.m^{-2} , approximativement 3,8 V alors que pour les OLEDs inverses, la structure avec MoO_x requiert une tension beaucoup plus élevée pour atteindre la même luminance que la structure sans MoO_x , respectivement 5,15 V et 4,65 V. Ces différences montrent que la couche de MoO_x injecte moins bien les électrons dans la structure inverse que dans la structure directe. Deux raisons peuvent l'expliquer :

- Les travaux de sortie des cathodes utilisées dans l'OLED directe (Ag) et dans l'OLED inverse (Al:Cu/TiN) sont différents, respectivement 4,2 et 4,7 eV.
- Pour l'OLED directe, la couche de MoO_x est évaporée sur la couche dopée n alors que pour l'OLED inverse, c'est la couche dopée n qui est évaporée sur la couche de MoO_x . Dans le premier cas, les vapeurs de MoO_x peuvent interpénétrer la couche organique pendant l'évaporation, conduisant à un dopage local qui favoriserait l'injection d'électrons.

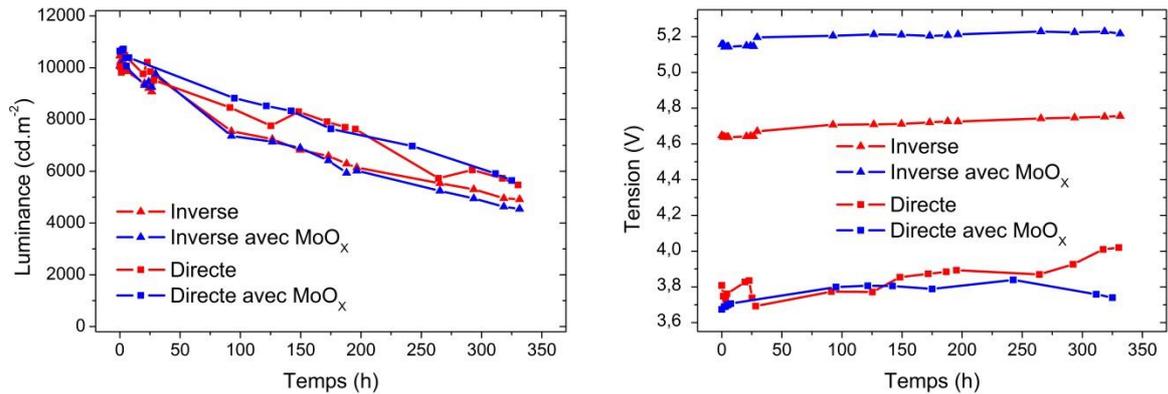


Fig. V-7. Evolution de la luminance (à gauche) et de la tension (à droite). La luminance initiale a été réglée à $10\,000 \pm 600 \text{ cd.m}^{-2}$.

Le Tableau V-3 récapitule les résultats obtenus après 320 h de vieillissement. La luminance a décliné de 52% pour l'OLED inverse et 54% pour l'OLED inverse avec MoO_x , ce que nous pouvons considérer comme similaire. Pour les OLEDs directes, la luminance a diminué de 43 % sans MoO_x et 46% avec MoO_x . La couche de MoO_x n'a pas d'effet sur l'évolution de la luminance et le déclin de la luminance est légèrement plus élevé pour les OLEDs inverses. Néanmoins, il faut noter que la densité de courant injectée dans les OLEDs inverses est plus élevée que celle des OLEDs directes et la tension initiale est également plus élevée. La puissance initiale est donc aussi plus élevée pour les OLEDs inverses que pour les OLEDs directes, respectivement 149 mW et 139 mW avec MoO_x contre 92 mW et 82 mW avec MoO_x . Il est surprenant que le déclin de la luminance ne soit pas plus élevé pour les OLEDs inverses étant donné les plus fortes puissances auxquelles elles sont soumises. Le déclin de la luminance s'exprime par une loi de puissance du courant dont l'exposant est compris entre 1,7 et 2 [1].

La dérive en tension a également été mesurée pour les quatre structures. Elle est légèrement plus faible pour les OLEDs inverses par rapport aux OLEDs directes et surtout, elle est réduite lorsqu'une couche de MoO_x est ajoutée. Pour les OLEDs inverses, la dérive en tension est réduite de +2,3% à +1,1% en présence de MoO_x , ce qui représente une diminution de -49%. Pour les OLEDs directes, la dérive en tension passe de +5,3% à +1,8% en présence de MoO_x , ce qui représente une diminution de -66%. **Ces observations pourraient être dues à une plus forte adhésion aux interfaces métal/organique et organique/métal lorsque la couche de MoO_x est insérée entre les deux.**

Tableau V-3. Vieillessement de 320 h des OLEDs directes et inverses, avec et sans MoO_x en tant qu'EIL, avec la luminance initiale fixée à 10000 cd.m⁻².

Structure	Densité de courant (mA.cm ⁻²)	Puissance initiale (mW)	Luminance finale (cd.m ⁻²)	Dérive en tension	T ₅₀ extrapolé
Inverse	73,7	149	4900 (- 52%)	+ 108 mV (+ 2,3%)	292 h
Inverse avec MoO_x	62,3	139	4600 (- 54%)	+ 59,9 mV (+ 1,2%)	284 h
Directe	55,3	92	5700 (- 43%)	+ 201 mV (+ 5,3%)	366 h
Directe avec MoO_x	49,0	82	5600 (- 46%)	+ 65 mV (+ 1,8%)	366 h

Nous avons de nouveau réalisé des extrapolations à partir des données expérimentales afin de déterminer T₅₀. Du fait que la luminance finale représente entre 50 et 60 % de la luminance initiale, les extrapolations sont fiables dans cette expérience comme le montre la Fig. V- 8. Les durées de vie T₅₀ sont notées dans le Tableau V-3. T₅₀ est supérieur dans le cas des OLEDs directes et la couche de MoO_x n'a pas d'influence. Les OLEDs directes sont plus stables que les OLEDs inverses.

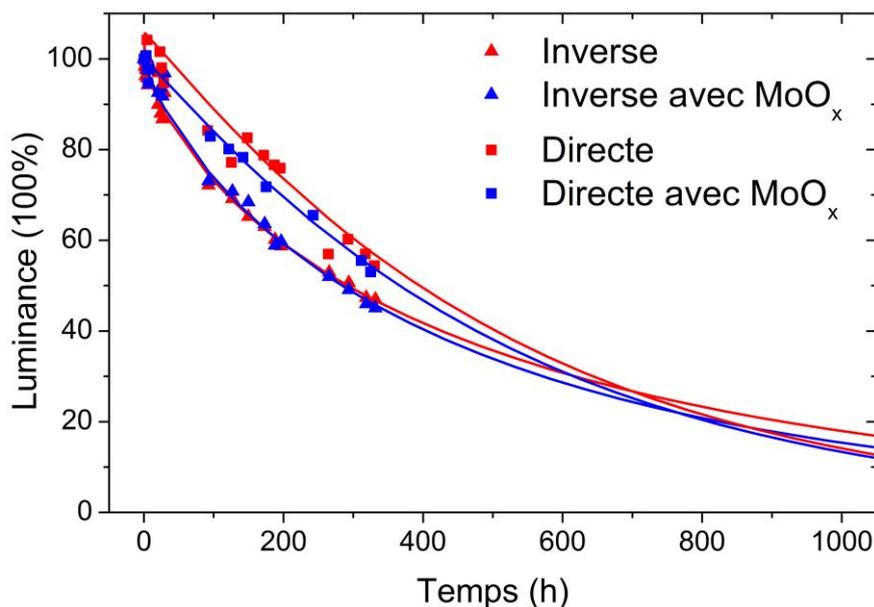


Fig. V- 8. Extrapolations à partir de données expérimentales de vieillissement pour des OLEDs directes et inverses avec et sans MoO_x en tant qu'EIL.

5.3.3. Densité de courant fixée à 10 mA.cm^{-2}

Dans cette étude, nous avons fixé la même densité de courant pour les quatre types d'OLEDs à $10 \pm 0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$. Les luminances initiales sont similaires pour les OLEDs, aux alentours de 3500 cd.m^{-2} , sauf l'OLED directe avec MoO_x , qui a une luminance initiale de 5000 cd.m^{-2} . Nous pouvons voir sur la Fig. V-9 que la tension initiale est plus élevée lorsqu'une couche de MoO_x est présente dans la structure directe en tant qu'EIL. Elle est égale à 3,2 V alors que l'OLED directe a une tension de 3,1 V. En revanche, les deux OLEDs ont la même tension initiale (3,85 V). Nous avons réalisé une étude plus longue car les OLEDs se dégradent moins rapidement, étant donné que la luminance initiale et la densité de courant sont moins élevées que dans la partie précédente.

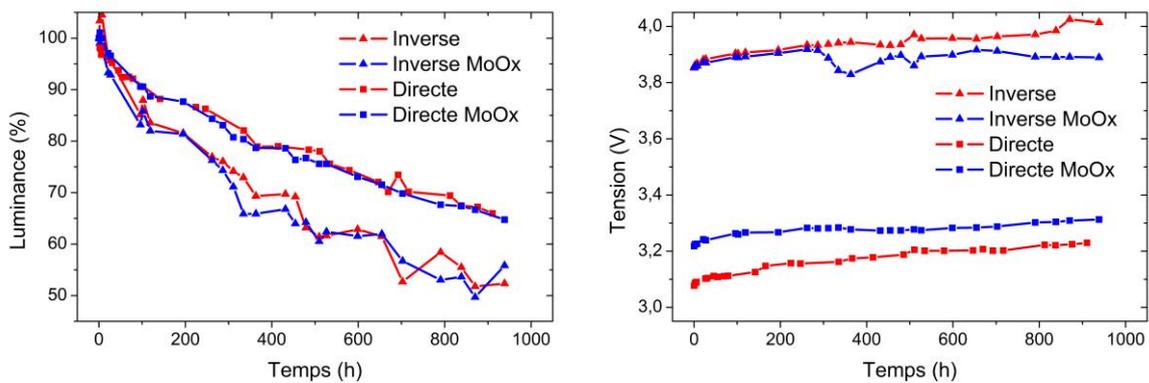


Fig. V-9. Evolution de la luminance en % (à gauche) et de la tension en V (à droite). La densité de courant a été fixée à $10 \pm 0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$.

Le Tableau V-3 récapitule les résultats obtenus après 870 h de vieillissement. La luminance a décliné de 48% pour l'OLED inverse et 50% pour l'OLED inverse avec MoO_x , ce que nous pouvons considérer comme similaire. Pour les OLEDs directes, la luminance a diminué de 33 % dans les deux cas. Cette étude confirme que la couche de MoO_x n'a pas d'effet sur l'évolution de la luminance. La luminance diminue beaucoup plus pour les OLEDs inverses alors que la densité de courant injectée dans les OLEDs inverses est la même pour toutes les OLEDs. La puissance reste légèrement plus élevée pour les OLEDs inverses du fait de tensions plus élevées mais la différence est plus faible que dans l'étude précédente. **Nous pouvons donc en déduire que les OLEDs inverses ne sont pas assez optimisées par rapport aux OLEDs directes et entraînent une diminution plus forte de la luminance.**

La dérive en tension a également été mesurée pour les quatre structures. Nous pouvons noter qu'elle est très élevée pour l'OLED inverse sans MoO_x (+ 4,5%) et similaire à celle de l'OLED directe (+ 4,8%). Lorsqu'une couche de MoO_x est ajoutée dans l'OLED inverse, la dérive en tension diminue fortement, passant de +4,5% à +0,9% (pour le même déclin en luminance). Pour l'OLED directe, l'ajout de MoO_x a aussi permis de diminuer la dérive en tension, passant de +4,8% à +2,8%. **Cette étude confirme donc les résultats précédents : l'ajout d'une couche de MoO_x permet de diminuer la dérive en tension mais n'a aucun effet sur le déclin de la luminance, que ce soit pour des OLEDs directes ou des OLEDs inverses.**

Tableau V- 4. Vieillessement de 870h des OLEDs directes et inverses, avec et sans MoO_x en tant qu'EIL, avec la même densité de courant fixée à 10 mA.cm⁻².

Structure	Densité de courant (mA.cm ⁻²)	Puissance initiale (mW)	Luminance finale (cd.m ⁻²)	Dérive en tension	T ₅₀ extrapolé
Inverse	10	16,9	- 48%	+ 170 mV (+ 4,5 %)	1056 h
Inverse avec MoO_x	10	16,9	- 50 %	+40 mV (+ 0,9 %)	1083 h
Directe	10	13,5	- 33 %	+ 150 mV (+ 4,8 %)	1943 h
Directe avec MoO_x	10	14,1	- 33%	+ 100 mV (+ 2,8 %)	1858 h

Nous avons de nouveau réalisé des extrapolations à partir des données expérimentales afin de déterminer T₅₀. Du fait que la luminance finale représente entre 50 et 60 % de la luminance initiale, les extrapolations sont fiables dans cette expérience comme le montre la Fig. V- 10. Les durées de vie T₅₀ sont notées dans le Tableau V- 4. **De nouveau, les OLEDs directes ont des durées de vie supérieures à celles des OLEDs inverses.**

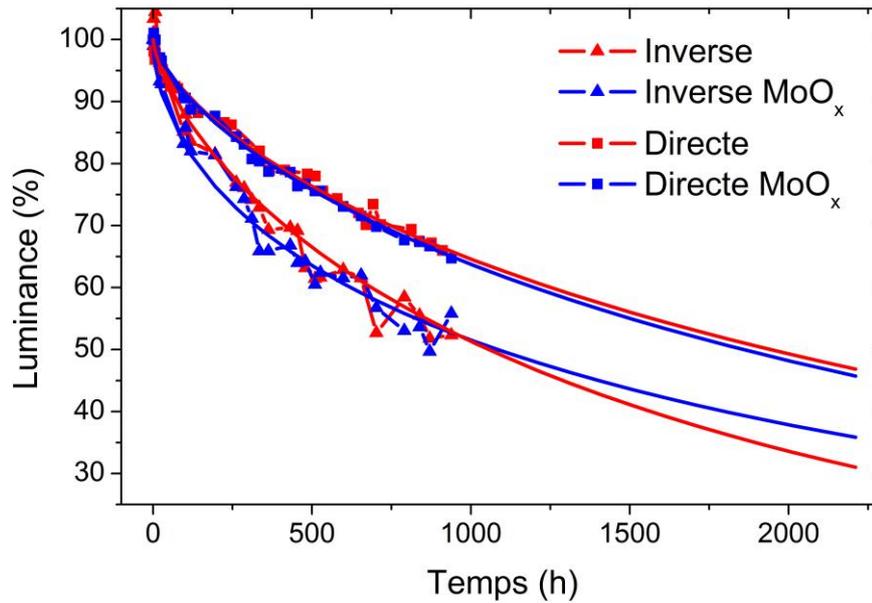


Fig. V- 10. Extrapolations réalisées à partir de données expérimentales afin de déterminer T_{50} pour des OLEDs directes et inverses, avec et sans couche de MoO_x en tant qu'EIL. La densité de courant est fixée à 10 mA.cm^{-2} pour tous les dispositifs.

5.4. Démonstrateur réalisé

Nous avons réalisé plusieurs démonstrateurs en intégrant une OLED passive dans des clés USB. Une OLED bleue en architecture directe et une OLED verte en architecture inverse ont été réalisées par évaporation thermique au sein du CEA LETI. Pour cette dernière, les mêmes matériaux ont été utilisés que dans l'étude précédente. Trois différents logos ont été réalisés : celui de l'IMS, celui du CEA-TECH et celui de la région Nouvelle Aquitaine. Les OLEDs encapsulées ont ensuite été montées sur carte électronique PVB par Denis Mariolle, technicien de la recherche au CEA LETI. La Fig. V- 11 montre les cartes électroniques sans la coque plastique puis la clé USB finale.

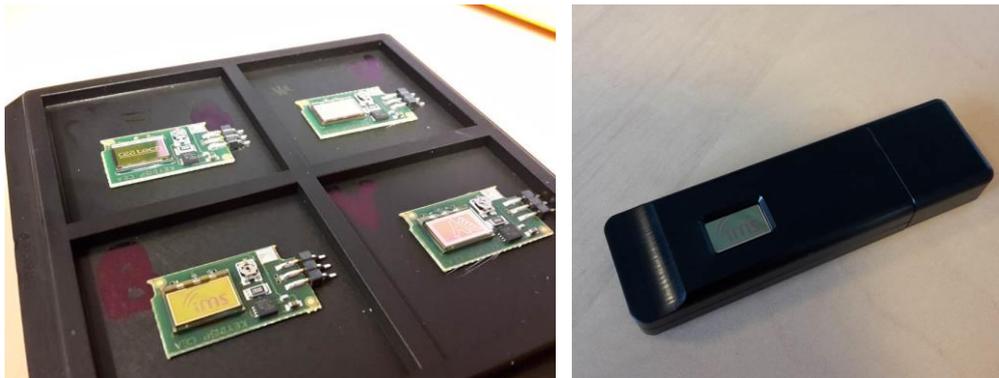


Fig. V- 11. Montage des OLEDs sur carte électronique (à gauche) et finalisation d'une clé USB au logo de l'IMS (à droite).

La Fig. V- 12 montre deux clés USB allumées. Ces clés serviront de support de démonstration dans les salles d'exposition du CEA Grenoble, CEA-TECH Aquitaine et de l'IMS.



Fig. V- 12. Clés USB contenant une OLED bleue à architecture directe (à gauche) et verte à architecture inverse (à droite).

5.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que les OLEDs directes utilisées restent plus performantes que les OLEDs inverses réalisées à partir des mêmes matériaux. Leur durée de vie est aussi plus longue, avec un plus faible déclin de la luminance quel que soit le type de vieillissement réalisé. Néanmoins, la dérive en tension est légèrement plus élevée, ce qui reste problématique pour des applications AMOLEDs.

Nous avons montré qu'une couche de MoO_x ajoutée en tant qu'EIL permettait d'améliorer les performances, que ce soit pour des OLEDs directes ou des OLEDs inverses. Elle n'a pas d'effet sur le déclin de la luminance en vieillissement, en revanche, elle permet de diminuer la dérive en tension.

5.6. Bibliographie

- [1] C. Féry, B. Racine, D. Vaufrey, H. Doyeux, and S. Cinà, “Physical mechanism responsible for the stretched exponential decay behavior of aging organic light-emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 21, pp. 1–3, 2005.

Conclusions

et perspectives

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse a permis de développer un protocole expérimental afin de fabriquer des OLEDs inverses (iOLEDs) par voie liquide. La première étude a porté sur le choix des matériaux permettant d'injecter efficacement les électrons dans la couche émissive. Nous avons montré qu'une bicouche ZnO/PEIE (5 nm) permettait de réduire le travail de sortie d'une électrode de 1 eV et d'injecter les électrons dans la structure, sans *quenching* des excitons grâce à la couche plus épaisse de ZnO. L'ajout de PEIE permet aussi de diminuer la rugosité des couches d'ITO et ZnO, assurant un meilleur contact avec la couche émissive déposée au-dessus. Par ailleurs, nous avons mis en évidence par modélisation et expérimentalement la nécessité d'ajouter une couche bloquante de trous lorsque l'émetteur utilisé est un meilleur transporteur de trous que d'électrons. Dans ce travail, nous avons utilisé le Super Yellow comme polymère émetteur, et une couche de TPBi a permis de bloquer les trous du côté de la cathode, augmentant la luminance maximale obtenue. Nous avons ainsi pu obtenir des OLEDs inverses plus performances que les OLEDs directes, respectivement $15,2 \text{ cd.A}^{-1}$ et $13,2 \text{ cd.A}^{-1}$ [1].

Nous avons caractérisé physiquement les OLEDs directes et les iOLEDs ZnO/PEIE (sans TPBi) par mesures transitoires d'électroluminescence à différentes températures. La mobilité des porteurs de charges majoritaires (les trous) dans le Super Yellow a été calculée ainsi que la largeur de la distribution des densités d'états (DOS) σ et le paramètre de désordre Σ . La mobilité des trous dans le Super Yellow est légèrement plus élevée dans les OLEDs directes et les paramètres σ et Σ sont plus faibles pour ces mêmes structures. Ces différences peuvent être dues à la couche sous-jacente au Super Yellow. Elle correspond à du PEDOT:PSS dans le cas des OLEDs directes et au PEIE pour les iOLEDs. Le dépôt par voie liquide du Super Yellow sur ces deux couches a pu entraîner des différences dans la microstructure du Super Yellow [1].

Afin de développer un procédé applicable en industrie, il est crucial de veiller à ne pas utiliser de solvants prohibés dans l'industrie. C'est pourquoi nous avons pris soin de ne pas utiliser de solvants chlorés et de remplacer le solvant CMR, le 2-méthoxyéthanol (EGME), traditionnellement utilisé avec le PEIE dans l'état de l'art, par de l'isopropanol sans réduire pour autant les performances des OLEDs inverses. Afin de diminuer les coûts du procédé de fabrication, nous avons pensé à diminuer le nombre d'étapes en déposant en même temps le PEIE et le TPBi. Pour cela, un mélange binaire où les deux matériaux sont dissous a été optimisé en concentration et solvant, et a ensuite été déposé en une seule étape. Une analyse poussée en TOF-SIMS nous a permis de mettre en évidence la formation d'une bicouche, suite à une ségrégation verticale des deux matériaux, le PEIE se déposant préférentiellement sur le ZnO et le TPBi se formant à la surface. Cependant, cette analyse nous a aussi montré qu'une seule couche pouvait se former lorsque la couche de ZnO n'a pas été préalablement complètement réticulée lors de son recuit à 180°C pendant 1h. Néanmoins, ces observations ne semblent pas affecter les performances des dispositifs [2]. Afin de réduire encore les coûts

de fabrication des OLEDs étudiées, nous avons décidé de remplacer l'électrode d'ITO par des électrodes d'AZO et de SnO₂ déposées par ALD. Le travail sur l'AZO n'a pas été concluant. En revanche, les mêmes performances ont été obtenues à partir d'OLEDs inverses avec SnO₂ par rapport à celles avec ITO.

La dernière partie de cette thèse a consisté à étudier la stabilité d'OLEDs directes et inverses encapsulées et fabriquées à partir des mêmes matériaux. Pour cela, nous avons réalisé les deux types d'architectures par évaporation thermique au CEA LETI. Nous avons utilisé des couches interfaciales dopées et un émetteur phosphorescent, permettant d'obtenir de fortes luminances. Nous avons montré que quelle que soit la luminance initiale fixée ou à densité de courant égale, les OLEDs inverses subissent un plus fort déclin de la luminance au fil du temps que les OLEDs directes et ont ainsi des durées de vie plus courtes. Nous avons notamment déterminé des plus faibles T₅₀, qui correspondent au temps nécessaire pour que la luminance chute de 50% de sa valeur initiale. La dérive en tension est en revanche légèrement plus faible pour les OLEDs inverses, ce qui est avantageux pour des applications telles que les AMOLEDs. Nous avons pu montrer sur les mêmes dispositifs évaporés qu'une couche de 1 nm de MoO_x, traditionnellement utilisée pour l'injection des trous, pouvait aussi être utilisée en tant que couche injectrice d'électrons. De meilleures efficacités sont obtenues pour les OLEDs directes et inverses contenant une couche de MoO_x en EIL. Nous avons aussi fait vieillir sous courant constant les dispositifs et avons pu mettre en évidence une plus légère dérive en tension pour le même déclin de luminance en présence de MoO_x en tant qu'EIL. Cette observation peut être due à l'amélioration de l'adhésion entre couche métallique et couche organique lorsque la couche de MoO_x est intercalée entre les deux [3]. Des démonstrateurs clés USB ont été réalisés à partir de ces architectures d'OLEDs.

Perspectives :

Excepté pour les électrodes (déposées par ALD et par évaporation), les matériaux que nous avons choisi d'utiliser ont déjà été déposés par des procédés pré-industriels, tels que l'enduction à racle et *slot-die* ou l'impression jet d'encre. Un résultat marquant de ce travail de thèse indique qu'il est aussi possible de déposer une bicouche à partir d'un mélange binaire par ces procédés. Il serait intéressant de donner suite à ces travaux de thèse en remplaçant le dépôt à la tournette par des techniques de dépôt pré-industrielles sur de plus grandes surfaces. De même, l'électrode évaporée a permis dans ces travaux de conserver de bonnes performances mais elle pourrait être remplacée par une électrode déposée par voie liquide, tel le PEDOT:PSS sérigraphié déjà utilisé au laboratoire de l'IMS[4]. Le travail réalisé sur les électrodes d'AZO et de SnO₂ et sur le PEIE peut aussi être élargi à d'autres dispositifs tels que les cellules solaires ou les photodétecteurs. Il serait aussi intéressant de fabriquer la même structure OLEDs à partir d'un substrat souple (PET ou PEN) et comparer les propriétés mécaniques avec les OLEDs réalisées à partir d'ITO déposé sur substrat souple également.

De même, le dépôt de bicouches à partir de mélanges binaires est assez récent dans la littérature et est un sujet très porteur. Nous pourrions envisager de déposer ZnO/PEIE de cette façon-là : la formulation de la solution sol-gel de ZnO peut être modifiée afin de diminuer la

température de recuit de 180°C à 120°C, plus adapté au PEIE. Des nanoparticules de ZnO peuvent être aussi utilisées.

De plus, ces travaux ont utilisé comme émetteur le Super Yellow. Etant fluorescentes, les OLEDs sont limitées en performances (rendement quantique interne < 25%). Afin d'accroître les performances des OLEDs réalisées, le Super Yellow pourrait être remplacé par des matériaux phosphorescents déposables par voie liquide, tel TCTA:Ir(ppy)₃, ou des matériaux TADF. Etant donné qu'ils sont aussi plus coûteux, cela dépend de 'l'application recherchée. En réutilisant le travail sur les électrodes et EIL, nous pourrions nous tourner vers des dispositifs LECs (*Light-emitting Electrochemical Cells*) ou des OLEDs pérovskites, de plus en plus étudiées et performantes.

Ces travaux nous ont montré la difficulté de réaliser des OLEDs par voie liquide, où le dépôt de chaque couche doit être optimisé afin de ne pas détériorer les couches sous-jacentes, que ce soit en termes de solvant choisi ou de recuit. Malgré cela, nous avons réussi à déposer quatre couches successivement par voie liquide. Cela montre qu'il est possible d'atteindre de plus hauts rendements en voie liquide en multipliant les couches. En remplaçant le matériau émetteur par des matériaux phosphorescents ou TADF, les performances pourront encore se rapprocher de celles des structures toutes évaporées. Ces matériaux dernière génération sont de plus en plus étudiés en voie liquide, que ce soit en laboratoire ou en entreprise (Cynora en Allemagne). Ainsi, l'industrialisation d'OLEDs imprimées semble être de plus en plus proche.

Bibliographie

- [1] Y. Murat, G. Wantz, S. Fasquel, J.-Y. Laurent, T. Maindron, and L. Hirsch, "Physical characterizations of direct and inverted solution-processed organic light-emitting diodes," *Proc. SPIE*, vol. 9941, p. 994129, 2016.
- [2] Y. Murat *et al.*, "Bright and efficient inverted organic lith-emitting diodes with improved solution-processed electron-transport interlayers," *Org. Electron.*, 2017 (en révision).
- [3] Y. Murat, G. Wantz, J. Laurent, V. Gorge, and T. Maindron, "Highly Performant and Stable Thin-Film Encapsulated Inverted Top-emitting Organic Diodes Based on MoO X as Electron Injection Layer," pp. 654–657, 2016.
- [4] M. Kielar, O. Dhez, G. Pecastaings, A. Curutchet, and L. Hirsch, "Long-Term Stable Organic Photodetectors with Ultra Low Dark Currents for High Detectivity Applications," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. November, p. 39201, 2016.

Publications et communications scientifiques

Articles dans des revues :

Yolande Murat, Maïssa Barr, Lionel Santinacci, Jean-Yves Laurent, Lionel Hirsch, Tony Maindron, Guillaume Wantz. *Free indium-tin oxide inverted organic light-emitting diodes*. (en préparation).

Yolande Murat, Eric Langer, Jean-Paul Barnes, Jean-Yves Laurent, Guillaume Wantz, Lionel Hirsch, Tony Maindron. *Bright and efficient inverted organic light-emitting diodes with improving solution-processed electron-transport interlayers*. **Organic Electronics** (2017).

Sylvain Chambon, **Yolande Murat**, Guillaume Wantz, Lionel Hirsch, Pascal Tardy. *Lanthanum Hexaboride As Novel Interlayer for Improved Thermal Stability of P3HT:PCBM Organic Solar Cells*. **ACS Appl. Mater. Interfaces** 7, 25334-25340 (2015).

Proceedings de conférences :

Yolande Murat, Guillaume Wantz, Jean-Yves Laurent, Vanessa Gorge, Lionel Hirsch. *Highly Performant and Stable Thin-Film Encapsulated Inverted Top-Emitting Organic Diodes based on MoO_x as Electron Injection Layer*. Proceeding of **IDW/AD'16** (2016).

Yolande Murat, Guillaume Wantz, Sophie Fasquel, Jean-Yves Laurent, Lionel Hirsch. *Physical characterizations of direct and inverted solution-processed Organic Light-Emitting Diodes*. Proceeding of **SPIE 9941 29 1-9** (2016).

Conférences Internationales

Communications orales :

Yolande Murat, Guillaume Wantz, Jean-Yves Laurent, Vanessa Gorge, Lionel Hirsch. *Highly Performant and Stable Thin-Film Encapsulated Inverted Top-Emitting Organic Diodes based on MoO_x as Electron Injection Layer*. Proceeding of **IDW/AD'16** (2016).

International Display Workshop (IDW) 2016. Fukuoka, Japon, 7-8-9 décembre 2016.

Communications par affiche :

Yolande Murat, Guillaume Wantz, Sophie Fasquel, Jean-Yves Laurent, Lionel Hirsch. *Physical characterizations of direct and inverted solution-processed Organic Light-Emitting Diodes*.

SPIE Optics and Photonics 2016. San Diego, Etats-Unis, 29 août 2016.

Conférences Nationales

Communications orales :

Yolande Murat, Guillaume Wantz, Lionel Hirsch, Tony Maindron, Jean-Yves Laurent.

Vers des OLEDs stables à l'air déposées par voie liquide.

Science et Technologie des Systèmes pi-Conjugués (SPIC) 2015. Angers, France, 14 octobre 2015.

Communications par affiche :

Yolande Murat, Guillaume Wantz, Lionel Hirsch, Tony Maindron, Jean-Yves Laurent.

Study of inverted solution processed Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs).

Journée de l'école doctorale EDSPI 2014. Talence, France, 28 août 2014.

Annexe 1. Etat de l'art des électrodes transparentes.

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) :

L'ITO fait partie des TCO, les oxydes transparents conducteurs. Les principaux oxydes pouvant remplacer l'ITO sont l'oxyde de zinc dopé et l'oxyde d'étain dopé. Selon le taux de dopage, le dopant utilisé et le procédé de fabrication, les conductivités atteintes peuvent varier. La Fig. 1 montre l'évolution de la conductivité de ZnO dopé, ITO, et SnO₂ dopé depuis les années 1970. L'oxyde de zinc montre des résistivités semblables à celles de l'ITO, en revanche l'oxyde d'étain est moins conducteur.

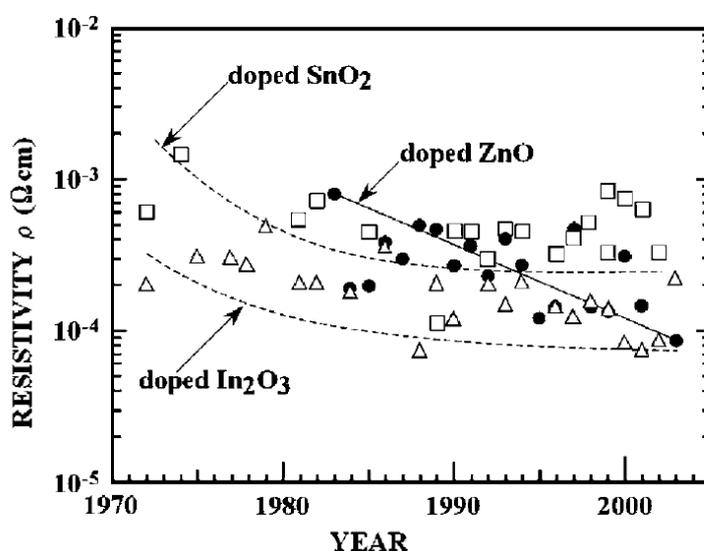


Fig. 1. Evolution de la conductivité des trois principaux TCOs. Reproduit de [1].

L'oxyde d'étain est un semi-conducteur dont le gap direct est à 3,6 eV. Il est stable thermiquement et chimiquement. Sa bonne résistance mécanique permet de l'utiliser sur substrat souple. Contrairement à l'oxyde d'indium, il représente un faible coût. Une fois dopé, les performances électriques restent inférieures à celles de l'ITO, avec une résistivité de l'ordre de 10^{-3} Ω.cm contre 10^{-4} Ω.cm pour l'ITO [1], [2]. Les dopants testés sont nombreux, les plus courants étant l'antimoine (Sb), le fluor (F) et le chlore (Cl). L'antimoine n'est pas un dopant recommandé car la couche obtenue SnO₂:Sb a une coloration bleu noirâtre ce qui réduit sa transparence [3]. De plus, du fait de la migration possible de Sb créant des macles (association de deux ou plusieurs cristaux orientés) chargées électriquement, la mobilité des porteurs de charges peut être diminuée [4]. Dans le cas du fluor et du chlore, les macles formées ne sont pas chargées et ne réduisent donc pas la mobilité des charges. Les couches sont également plus transparentes [3]. Afin d'obtenir une couche moins résistive, il est nécessaire de déposer une couche épaisse ($\sim \mu\text{m}$), comme montré Fig. 2, mais la transparence diminue alors. Il s'agit donc de faire un compromis entre transparence et résistivité en déposant une couche de l'ordre de 200 nm pour obtenir la même transparence que l'ITO (mais une résistivité beaucoup plus élevée). L'oxyde d'étain dopé fluor donne lieu à

l'électrode **FTO**, disponible commercialement et déjà très utilisée dans les cellules solaires à colorants ou Grätzel car pour ces dernières, des recuits à haute température sont nécessaires ($\sim 500^\circ\text{C}$).

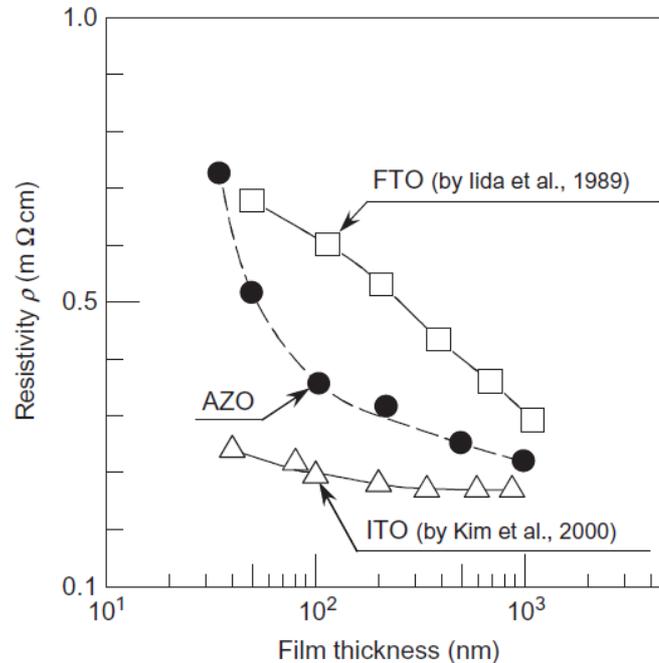


Fig. 2. Résistivité selon l'épaisseur du film pour l'ITO, l'AZO et le FTO. Reproduit de [5].

L'oxyde de zinc a un gap direct à 3,37 eV. De nombreuses études ont été faites avec différents dopants, notamment les éléments de la colonne III (B, Al, Ga) ainsi que H, F [6], voire même Y, Sc [7] et les terres rares. L'électrode de **GZO** utilise le gallium pour doper le ZnO. Des mobilités élevées sont obtenues pour le GZO car le rayon atomique du Ga est proche des atomes qu'il substitue, mais les densités de porteurs de charge ne sont pas très élevées (10^{20} cm^{-3}). L'**AZO**, qui correspond au ZnO dopé Al possède des densités de porteurs de charges beaucoup plus élevées ($8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) car l'aluminium peut être introduit en grande quantité dans le ZnO. De plus, l'AZO présente une faible résistivité, de l'ordre de $2-3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, plus proche de l'ITO que le FTO, comme montré Fig. 2. Sa transparence dans le visible et le proche infrarouge est supérieure à 85-90% [8], [9]. L'AZO semble donc le TCO le plus apte à remplacer l'ITO. En revanche, contrairement à l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc n'est pas stable chimiquement. Le ZnO doit être protégé de l'extérieur (humidité, rayonnement, UV) par une encapsulation [10]. Takada *et al.* ont réussi à fabriquer des cellules solaires inverses à partir d'électrodes d'AZO et de GZO commerciales dont les performances sont similaires à celles utilisant ITO/ZnO comme électrode [11]. Ainsi la couche de ZnO n'était plus nécessaire pour extraire les électrons.

Dans le cadre de thèse, nous sommes aussi intéressés par le travail de sortie de l'électrode qui doit rester faible afin d'injecter efficacement les électrons. La Fig. 3 montre que le ZnO a un travail de sortie plus faible que le SnO_2 ou l'ITO. Lorsque l'Al est inséré comme dopant, la

densité des porteurs de charges croît fortement comme attendu mais le travail de sortie est légèrement affecté. Cependant il reste faible devant les autres TCOs. L'AZO semble donc plus prometteur en tant que cathode que l'ITO ou le SnO_2 .

Plus récemment, l'oxyde de zinc et l'oxyde d'étain ont été utilisés ensemble pour former l'électrode de **ZTO** [12]. Insérée en électrode tri-couche (ZTO/Ag/ZTO) ou avec une grille d'argent, elle permet d'atteindre des performances d'OLEDs plus élevées qu'avec l'ITO sur substrat flexible.

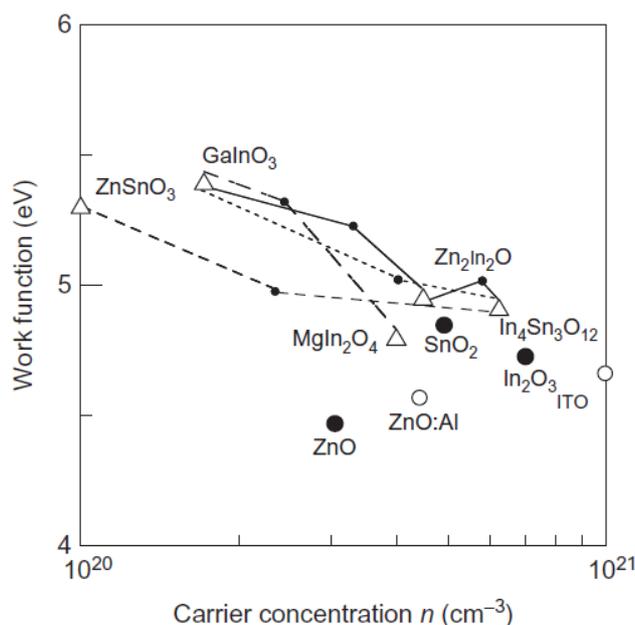


Fig. 3. Evolution de travail de sortie et de la densité des porteurs de charges selon le TCO dopé ou non. Reproduit de [5].

Il existe différentes façons de fabriquer des couches minces de TCO. Par voie sèche, ils peuvent être déposés par évaporation thermique tel le SnO_2 , par PLD ou par pulvérisation cathodique. Cette dernière présente l'avantage d'être réalisé à température ambiante pour la majorité des TCO mais requiert aussi un vide secondaire. Les TCOs peuvent aussi être déposés par ALD (*Atomic Layer Deposition*) qui ne requiert pas de vide secondaire, contrairement aux méthodes précédentes, et permet des dépôts très uniformes sur de grandes surfaces. La température de croissance va jouer sur les propriétés électriques et optiques du film mince réalisé. La Fig. 4 montre que plus la température est élevée, plus la résistivité diminue, la densité des porteurs de charges augmente ainsi que la mobilité Hall. En revanche, la transmittance diminue fortement [13].

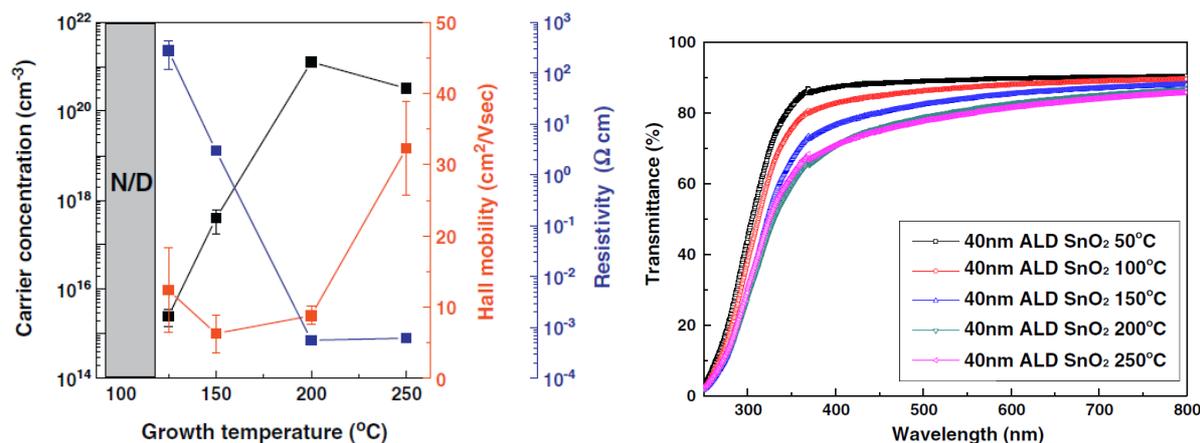


Fig. 4. Influence de la température de croissance ALD sur les propriétés électriques et optiques du film mince de SnO₂ dopé réalisé. Reproduit de [13].

L'ALD a pour principal inconvénient d'être un procédé lent et ainsi encore peu utilisé en industrie. Mais ce problème-là pourrait être résolu par le développement de l'**ALD spatiale (SALD)** par les équipes de recherche du Laboratoire des matériaux et du génie physique (CNRS, Grenoble INP et Minatec). Cette technique consiste à séparer les réactions chimiques dans l'espace plutôt que dans le temps. Jusqu'à présent, les précurseurs sont injectés tour à tour, avec une purge permettant d'éliminer les précurseurs non utilisés ou les déchets de la réaction. Même si l'enceinte est de petit volume et donc la purge vite réalisée, cette opération est répétée des dizaines de fois pour déposer quelques dizaines de nanomètres, ralentissant donc considérablement la réalisation d'un film mince. L'ALD spatiale élimine toutes les purges en injectant de manière continue tous les précurseurs mais sur des zones différents du substrat, alors en déplacement. La technique de SALD est donc beaucoup plus rapide et économique. Actuellement, des développements sont encore nécessaires notamment pour pouvoir utiliser des précurseurs peu volatiles et obtenir aussi une homogénéité en épaisseur comparable à celle obtenue par ALD.

Il est aussi possible de déposer des couches minces de TCO par **voie humide**, en partant d'un sol-gel par exemple et en le déposant à la tournette, par sérigraphie ou par impression jet d'encre. Les procédés par voie liquide présentent l'inconvénient majeur d'un recuit à haute température (> 200°C) ce qui rend incompatible ces technologies pour les substrats souples de plastique. Esro *et al.* ont ainsi déposé par spray une électrode SnO₂:Sb [14]. Des performances d'OLEDs semblables à celles avec ITO ont été obtenues. En revanche un recuit à 380°C a été réalisé.

Dans le cadre de cette thèse partiellement réalisée au CEA-LETI, nous avons profité de l'expertise du laboratoire LCV sur les films d'AZO déposés par ALD (*Atomic Layer deposition*) et de l'expertise du CINAM et de Dr. Lionel Santinacci sur les films de SnO₂ dopé. Les paramètres de dépôt de ces deux matériaux ont été longuement étudiés afin d'obtenir une bonne transmittance sans toutefois trop diminuer la conductivité électrique.

Les procédés utilisés présentent l'avantage d'un vide de 0,1 mbars et une température de dépôt (150°C dans les deux cas) qui reste acceptable pour le dépôt sur substrat plastique.

Les nanotubes de carbone :

Ils se déposent par voie liquide à partir d'une dispersion aqueuse. Les nanotubes de carbone sont hydrophobes et un surfactant doit être ajouté. Il est aussi possible de les fonctionnaliser afin de les rendre plus solubles dans l'eau. Ce sont des matériaux très flexibles et stables face à la corrosion. Les nanotubes de carbone sont encore peu utilisés dans des applications commerciales car ils présentent de nombreuses impuretés lors de leur fabrication et leurs dimensions sont très variables. De plus, leur conductivité électrique dépend grandement de leur arrangement une fois déposés en un film mince : en effet, la conduction des charges se fait par le régime de la percolation, impliquant un contact entre les différents nanotubes. Par ailleurs, ce matériau est plutôt un transporteur de trous, et afin de réaliser une électrode donnant lieu à des dispositifs performants, il est préférable de le doper [15].

Le graphène :

Le graphène possède d'excellentes propriétés électriques, mécaniques et thermiques. Mais il est peu adapté pour une utilisation en grande quantité avec un rendement reproductible. Il est fabriqué à l'échelle industrielle depuis 2009 mais encore peu utilisé dans des applications commerciales [16].

Les tricouches oxyde-métal-oxyde

De nombreuses électrodes oxyde métallique-métal-oxyde métallique (OMOs) ont été étudiées par évaporation. La couche métallique la plus étudiée est l'argent et doit être de faible épaisseur (15-20 nm) [17]. Han *et al.* ont montré qu'il était nécessaire de déposer une couche d'Ag dont l'épaisseur est supérieure ou égale à 14 nm afin d'obtenir une couche continue et ainsi une bonne conductivité [18]. La couche d'Ag ne doit pas être trop épaisse afin de conserver une bonne transmittance. Les oxydes métalliques utilisés dans les OMOs sont nombreux : ZnO, AZO [19], GZO [19], MoO_x (oxyde de molybdène) [20]–[23], WO₃ (oxyde de tungstène) [24], V₂O₅ (pentoxyde de vanadium) [25], [26], etc. La plus utilisée néanmoins reste MoO_x/Ag/MoO_x. La couche externe de l'oxyde métallique doit être étudiée selon son épaisseur afin d'améliorer les propriétés optiques du dispositif, par exemple l'extraction de la lumière dans une OLED.

Dernièrement, ces électrodes tri-couches ont aussi été étudiées par voie liquide. Cependant, du fait des faibles épaisseurs mis en jeu, les dispositifs réalisés peuvent avoir des problèmes de reproductibilité d'autant plus lorsqu'ils sont fabriqués à grande échelle sur de larges surfaces.

Les grilles métalliques

Il s'agit de déposer une grille métallique, permettant ainsi d'allier la bonne conductivité des métaux et une meilleure transparence, en laissant passer la lumière entre les grilles du métal. Il est nécessaire d'optimiser l'épaisseur et les dimensions de la grille afin de trouver un

compris entre transparence et conductivité. L'inconvénient majeur de cette électrode est sa rugosité, atteignant plusieurs dizaines de nanomètres correspondant à l'épaisseur de la grille. Il est donc nécessaire de déposer par-dessus la grille une couche continue assez épaisse pour lisser l'électrode. Le PEDOT:PSS est très utilisé pour cela. Le dépôt de la grille se faisait au début par évaporation mais beaucoup de travaux ont été publiés sur des mises en œuvre par voie liquide, notamment la sérigraphie, la flexographie ou l'impression par jet d'encre. Actuellement, une électrode a été mise en vente, *Flextrode*, par le groupe de Frederik Krebs. Elle comporte trois couches : PEDOT:PSS, oxyde de zinc et la grille d'argent. Les coûts de fabrication restent encore élevés.

Des combinaisons entre grilles métalliques et OMOs sont aussi réalisées, tels que MoO_x/grille d'Ag/MoO_x [27].

Les nanoparticules et nanofils métalliques :

Ces deux types de matériaux peuvent être fabriqués à partir de divers métaux (argent, or, cuivre, etc) ce qui va influencer les coûts de production et les propriétés de l'électrode [28]. Les nanoparticules de métal sont moins bien développées que les nanoparticules de fil et restent pour l'instant à l'état de recherche de laboratoire. Comme elles sont sphériques et de petite taille, elles doivent être incluses dans un autre matériau tel un polymère conducteur. Les nanofils de métaux sont bien plus développés, notamment ceux d'argent. Ceux-ci présentent un bon compromis conductivité/transmittance relativement proche de celui de l'ITO [29]. Ils permettent aussi de rendre l'électrode flexible en conservant de bonnes performances [30], [31]. Ils peuvent être déposés par différentes techniques de voie liquide, par exemple dépôt par spray [32].

Les nanofils présentent le même inconvénient majeur que les nanotubes de carbone : la conductivité est assurée par le régime de percolation. Les couches formées sont aussi très rugueuses en surface mais cela peut être réduit via un traitement après le dépôt [33]. En revanche, la stabilité des nanofils reste problématique. La conductivité de l'électrode se dégrade lors qu'elle est soumise à un courant électrique continu [34].

Annexe 2. Etat de l'art de l'utilisation du Super Yellow dans les OLEDs.

Référence	Type	Solvant	Concentration	Epaisseur	Recuit	Eff. (cd/A)	Note
2010/Snedden <i>et al.</i> [35]	OLED directe	p-xylène 30 min 80°C	3,05 mg.ml ⁻¹				Problème de gélification
2010/Youn <i>et al.</i> [36]	OLED directe	toluène		60 nm		6,3	
2012/Lee <i>et al.</i> [37]	OLED directe	toluène	5 mg.ml ⁻¹	65 nm	120°C		
2013/Wetzelaer <i>et al.</i> [38]	OLED directe						
2013/Youn <i>et al.</i> [39]	OLED directe	toluène	4,33 wt%	70 nm	130°C	9,9	Durée de vie
2014/Cha <i>et al.</i> [40]	OLED directe	CB	4,33 wt%	70 nm	140°C 30min	12,6	
2014/Costenaro <i>et al.</i> [41]	OLED directe	toluène RT 12h	5 mg.ml ⁻¹				Dopage du SY par ZnO, résultats tres faibles <1 lm/W
2014/Ng <i>et al.</i> [42]	OLED directe			80 nm	100°C 10min	14	Rinçage du SY par un solvant fluoriné ou par de l'éthanol
2015/Gilissen <i>et al.</i> [43]	OLED directe	o-DCB 50°C 12h	2,5 mg.ml ⁻¹	80 nm	50°C 15 min		Dépôt par spray
2015/Kim <i>et al.</i> [44]	OLED directe	toluène	4,33 wt%	80 nm	140°C 10min	15,1	
2017/Burns <i>et al.</i> [45]	OLED directe	toluène		90 nm	50°C 20 min	12,03	Effet du recuit à différentes températures (50-200°C)
2003/Gong <i>et al.</i> [46]	OLED directe			80 nm		8,0	
2008/Tseng <i>et al.</i> [47]	OLED directe						Dépôt par doctor-blade

Référence	Type	Solvant	Concentration	Epaisseur	Recuit	Eff. (cd/A)	Note
2009/Bolink <i>et al.</i> [48]	iOLED	CB		80 nm		8,0 avec Cs ₂ CO ₃	
2014/Höfle <i>et al.</i> [49]	iOLED	Toluène	4 mg.ml ⁻¹			22 avec PEI	
2014/Höfle <i>et al.</i> [50]	iOLED	Toluène	4 mg.ml ⁻¹	70 nm			OLEDs tandem
2014/Kim <i>et al.</i> [51]	iOLED	Toluène		230 nm	80°C 20min	13,5 avec PEI	
2004/Edman <i>et al.</i> [52]	LEC	Toluène 24h RT + 2h 60°C	5,3 mg.ml ⁻¹		75°C 3h		Mesures de mobilités. $\mu_{trous} > \mu_{électrons}$
2007/Shao <i>et al.</i> [53]	LEC	Toluène	6 mg.ml ⁻¹ in total	50 nm			
2011/Yu <i>et al.</i> [54]	LEC	THF					
2014/Sandström <i>et al.</i> [55]	LEC	Toluène 50°C 12h					
2005/Swensen <i>et al.</i> [56]	OLET				200°C 30min		
2008/Namdas <i>et al.</i> [57]	OLET				200°C 30min		
2013/Tandy <i>et al.</i> [58]	OLET	Toluène	7 mg.ml ⁻¹		150°C		

Bibliographie des annexes 1 et 2.

- [1] T. Minami, "Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 4, pp. S35–S44, 2005.
- [2] D. H. Zhang and H. L. Ma, "Scattering mechanisms of charge carriers in transparent conducting oxide films," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 62, no. 5, pp. 487–492, 1996.
- [3] E. Elangovan and K. Ramamurthi, "A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 249, no. 1–4, pp. 183–196, 2005.
- [4] A. Messad, J. Bruneaux, H. Cachet, and M. Froment, "Analysis of the effects of substrate temperature, concentration of tin chloride and nature of dopants on the structural and electrical properties of sprayed SnO₂ films," *J. Mater. Sci.*, vol. 29, pp. 5095–5103, 1994.
- [5] T. Minami, *Transparent Conductive Oxides for Transparent Electrode Applications*, 1st ed., vol. 88. Elsevier Inc., 2013.
- [6] S. S. Shinde, P. S. Shinde, S. M. Pawar, a. V. Moholkar, C. H. Bhosale, and K. Y. Rajpure, "Physical properties of transparent and conducting sprayed fluorine doped zinc oxide thin films," *Solid State Sci.*, vol. 10, no. 9, pp. 1209–1214, 2008.
- [7] T. Minami, T. Yamamoto, and T. Miyata, "Highly transparent and conductive rare earth-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 366, no. 1–2, pp. 63–68, 2000.
- [8] Y. Igasaki and H. Saito, "Substrate temperature dependence of electrical properties of ZnO:Al epitaxial films on sapphire (110 $\bar{2}$ 0)," *J. Appl. Phys.*, vol. 69, no. 4, pp. 2190–2195, 1991.
- [9] J. F. Chang and M. H. Hon, "The effect of deposition temperature on the properties of Al-doped zinc oxide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 386, no. 1, pp. 79–86, 2001.
- [10] W. Beyer, J. H??pkes, and H. Stiebig, "Transparent conducting oxide films for thin film silicon photovoltaics," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 2–4, pp. 147–154, 2007.
- [11] M. Takada, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito, "Inverted organic light-emitting diodes using different transparent conductive oxide films as a cathode," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 3, 2016.
- [12] M. Morales-Masis *et al.*, "An Indium-Free Anode for Large-Area Flexible OLEDs: Defect-Free Transparent Conductive Zinc Tin Oxide," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 3, pp. 384–392, 2016.
- [13] D. W. Choi and J. S. Park, "Highly conductive SnO₂ thin films deposited by atomic layer deposition using tetrakis-dimethyl-amine-tin precursor and ozone reactant," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 259, no. PB, pp. 238–243, 2014.
- [14] M. Esro *et al.*, "Solution processed SnO₂:Sb transparent conductive oxide as an alternative to indium tin oxide for applications in organic light emitting diodes," *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 16, pp. 3563–3570, 2016.
- [15] J. Du, S. Pei, L. Ma, and H. M. Cheng, "25th anniversary article: Carbon nanotube- and graphene-based transparent conductive films for optoelectronic devices," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 13, pp. 1958–1991, 2014.
- [16] S. S. Shams, R. Zhang, and J. Zhu, "Graphene synthesis: A Review," *Mater. Sci. Pol.*, vol. 33, no. 3, pp. 566–578, 2015.

- [17] A. E. L. Hajj, "ECOLE DOCTORALE Science et Ingénierie pour l'Information," 2013.
- [18] H. Han, N. D. Theodore, and T. L. Alford, "Improved conductivity and mechanism of carrier transport in zinc oxide with embedded silver layer," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 1, 2008.
- [19] H. K. Park, J. W. Kang, S. I. Na, D. Y. Kim, and H. K. Kim, "Characteristics of indium-free GZO/Ag/GZO and AZO/Ag/AZO multilayer electrode grown by dual target DC sputtering at room temperature for low-cost organic photovoltaics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 11, pp. 1994–2002, 2009.
- [20] C. Tao *et al.*, "Semitransparent inverted polymer solar cells with MoO₃/Ag/MoO₃ as transparent electrode," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 5, p. 053303, 2009.
- [21] L. Cattin, M. Morsli, F. Dahou, S. Y. Abe, a. Khelil, and J. C. Bernède, "Investigation of low resistance transparent MoO₃/Ag/MoO₃ multilayer and application as anode in organic solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 16, pp. 4560–4563, 2010.
- [22] W. Cao, Y. Zheng, Z. Li, E. Wrzesniewski, W. T. Hammond, and J. Xue, "Flexible organic solar cells using an oxide/metal/oxide trilayer as transparent electrode," *Org. Electron.*, vol. 13, no. 11, pp. 2221–2228, 2012.
- [23] M. Makha *et al.*, "MoO₃/Ag/MoO₃ anode in organic photovoltaic cells: Influence of the presence of a CuI buffer layer between the anode and the electron donor," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 23, pp. 3–6, 2012.
- [24] F. Li *et al.*, "Semitransparent inverted polymer solar cells using MoO₃/Ag/ WO₃ as highly transparent anodes," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 3, pp. 877–880, 2011.
- [25] L. Shen, S. Ruan, W. Guo, F. Meng, and W. Chen, "Semitransparent inverted polymer solar cells using MoO₃/Ag/ V₂O₅ as transparent anodes," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 97, no. 3, pp. 59–63, 2012.
- [26] L. Shen, Y. Xu, F. Meng, F. Li, S. Ruan, and W. Chen, "Semitransparent inverted polymer solar cells using V₂O₅/Ag/V₂O₅ as transparent anodes," *Org. Electron.*, vol. 12, no. 7, pp. 1223–1226, 2011.
- [27] C.-T. Wang, C.-C. Ting, S.-R. Li, and S.-Y. Chu, "Characterization of the MoO₃/Ag grids/MoO₃ sandwich electrode deposited on flexible substrate via thermal deposition method," vol. 9941, p. 994121, 2016.
- [28] A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, and S. a. Jenekhe, "Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 23, pp. 4556–4573, Nov. 2004.
- [29] S. Ye, A. R. Rathmell, Z. Chen, I. E. Stewart, and B. J. Wiley, "Metal nanowire networks: The next generation of transparent conductors," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 39, pp. 6670–6687, 2014.
- [30] D. L. Simonato, G. Giusti, C. Mayousse, C. Celle, D. Bellet, and Jean-Pierre, "Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 45, p. 452001, 2013.
- [31] L. Yang, T. Zhang, H. Zhou, S. C. Price, B. J. Wiley, and W. You, "Solution-processed flexible polymer solar cells with silver nanowire electrodes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 10, pp. 4075–84, 2011.
- [32] G. Laurans, "Electrode transparente en nanofils d'argent : intégration dans les cellules et modules photovoltaïques organiques sur substrat souple," 2016.

- [33] E. C. Garnett *et al.*, “Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions,” *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 241–9, 2012.
- [34] C. Mayousse, C. Celle, A. Fraczkiewicz, and J. Simonato, “Stability of silver nanowire based electrodes under environmental and electrical stresses,” *Nanoscale*, vol. 7, pp. 2107–2115, 2015.
- [35] E. W. Snedden, L. a. Cury, K. N. Bourdakos, and a. P. Monkman, “High photoluminescence quantum yield due to intramolecular energy transfer in the Super Yellow conjugated copolymer,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 490, no. 1–3, pp. 76–79, 2010.
- [36] H. Youn and M. Yang, “Solution processed polymer light-emitting diodes utilizing a ZnO/organic ionic interlayer with Al cathode,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 24, pp. 2–5, 2010.
- [37] H. Lee, Y. K. Kim, and C. Lee, “P-111: Improved Performances in Phosphorescent Organic Light-emitting Diodes using Solution-processed Vanadium Pentoxide as a Hole Injection Layer,” *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, vol. 43, no. 1, pp. 1477–1480, 2012.
- [38] G. a. H. Wetzelaer, a. Najafi, R. J. P. Kist, M. Kuik, and P. W. M. Blom, “Efficient electron injection from solution-processed cesium stearate interlayers in organic light-emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 5, p. 053301, 2013.
- [39] J. H. Youn *et al.*, “Improving the lifetime of a polymer light-emitting diode by introducing solution processed tungsten-oxide,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, pp. 3250–3254, 2013.
- [40] S. J. Cha, S. N. Cho, W. H. Lee, H. S. Chung, I. N. Kang, and M. C. Suh, “Thermally cross-linkable hole transport polymers for solution-based organic light-emitting diodes,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 35, no. 8, pp. 807–812, 2014.
- [41] D. Costenaro, F. Carniato, G. Gatti, and C. Bisio, “Organo-modified ZnO nanoparticles : tuning of the optical properties for PLED device fabrication,” *New J. Chem.*, vol. 38, pp. 6205–6211, 2014.
- [42] C. Y. Bin Ng *et al.*, “High efficiency solution processed fluorescent yellow organic light-emitting diode through fluorinated alcohol treatment at the emissive layer/cathode interface,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 1, p. 015106, 2014.
- [43] K. Gilissen *et al.*, “Ultrasonic spray coating as deposition technique for the light-emitting layer in polymer LEDs,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 20, pp. 31–35, 2015.
- [44] J. Kim, A. Kanwat, H. M. Kim, and J. Jang, “Solution processed polymer light emitting diode with vanadium-oxide doped PEDOT:PSS,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 212, no. 3, pp. 640–645, 2015.
- [45] S. Burns, J. MacLeod, T. Trang Do, P. Sonar, and S. D. Yambem, “Effect of thermal annealing Super Yellow emissive layer on efficiency of OLEDs,” *Sci. Rep.*, vol. 7, p. 40805, 2017.
- [46] X. Gong, D. Moses, a. J. Heeger, S. Liu, and a. K. Y. Jen, “High-performance polymer light-emitting diodes fabricated with a polymer hole injection layer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 1, pp. 183–185, 2003.
- [47] S. R. Tseng, H. F. Meng, K. C. Lee, and S. F. Horng, “Multilayer polymer light-emitting diodes by blade coating method,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 15, pp. 1–5, 2008.
- [48] H. J. Bolink, E. Coronado, J. Orozco, and M. Sessolo, “Efficient polymer light-emitting diode using air-stable metal oxides as electrodes,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 1, pp. 79–82, 2009.

- [49] S. Höfle, A. Schienle, M. Bruns, U. Lemmer, and A. Colmann, “Enhanced electron injection into inverted polymer light-emitting diodes by combined solution-processed zinc oxide/polyethylenimine interlayers,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 17, pp. 2750–2754, 2014.
- [50] S. Höfle, A. Schienle, C. Bernhard, M. Bruns, U. Lemmer, and A. Colmann, “Solution processed, white emitting tandem organic light-emitting diodes with inverted device architecture,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 30, pp. 5155–5159, 2014.
- [51] Y. H. Kim, T. H. Han, H. Cho, S. Y. Min, C. L. Lee, and T. W. Lee, “Polyethylene imine as an ideal interlayer for highly efficient inverted polymer light-emitting diodes,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 24, pp. 3808–3814, 2014.
- [52] L. Edman, M. a. Summers, S. K. Buratto, and A. J. Heeger, “Polymer light-emitting electrochemical cells: Doping, luminescence, and mobility,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 11, pp. 1–7, 2004.
- [53] Y. Shao, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, “Long-lifetime polymer light-emitting electrochemical cells,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 3, pp. 365–370, 2007.
- [54] Z. Yu, M. Wang, G. Lei, J. Liu, L. Li, and Q. Pei, “Stabilizing the dynamic p-i-n junction in polymer light-emitting electrochemical cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, no. 5, pp. 367–372, 2011.
- [55] A. Sandström, A. Asadpoordarvish, J. Enevold, and L. Edman, “Spraying light: Ambient-air fabrication of large-area emissive devices on complex-shaped surfaces,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 29, pp. 4975–4980, 2014.
- [56] J. S. Swensen, C. Soci, and A. J. Heeger, “Light emission from an ambipolar semiconducting polymer field-effect transistor,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 25, pp. 1–3, 2005.
- [57] E. B. Namdas *et al.*, “High performance light emitting transistors High performance light emitting transistors,” vol. 183304, no. 2008, pp. 2006–2009, 2016.
- [58] K. Tandy, M. Ullah, P. L. Burn, P. Meredith, and E. B. Namdas, “Unlocking the full potential of light emitting field-effect transistors by engineering charge injection layers,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 14, no. 11, pp. 2953–2961, 2013.

Nouvelles structures électroluminescentes organiques pour applications signalétiques et petits afficheurs.

Résumé : La filière OLED (diode électroluminescente organique) est depuis quelques années fortement industrialisée notamment depuis leur utilisation dans les smartphones et les téléviseurs. Cependant, les procédés de fabrication, notamment l'évaporation thermique sous vide, restent coûteux et ne peuvent pas être utilisés pour développer des applications à faible valeur ajoutée (petits afficheurs, signalétique, éclairage). Ces travaux de thèse ont pour objectif de développer une OLED performante et stable fabriquée à coût réduit afin de répondre à cette problématique. La voie liquide a été privilégiée afin de diminuer les coûts de fabrication de l'OLED et il a été choisi de développer une structure inverse pour améliorer la stabilité. Dans ce travail de thèse, le polymère PEIE (polyéthylénimine éthoxylate) a été utilisé pour diminuer le travail de sortie de la cathode transparente. Nous avons montré qu'il était possible d'atteindre des performances supérieures en structure inverse qu'en structure conventionnelle à partir du même polymère émissif, le Super Yellow. Afin de simplifier le procédé de dépôt, nous avons montré qu'un mélange binaire {PEIE et matériau bloqueur de trous} pouvait être déposé en une seule fois tout en conservant un fonctionnement optimal. Une étude par TOF-SIMS (Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol) a permis de mettre en évidence une ségrégation verticale du mélange binaire. Par ailleurs, l'électrode en oxyde d'étain-indium (ITO), qui représente généralement plus d'un quart du coût de fabrication, a été remplacée avec succès par une électrode de SnO₂ (oxyde d'étain), déposée par ALD (dépôt de couches minces atomiques).

Mots clés : OLED inverse, voie liquide, polymères, PEIE (polyéthylénimine éthoxylé), Super Yellow, électrode de SnO₂.

New structures of organic light-emitting diodes for signage applications and displays.

Abstract: OLED (Organic Light-Emitting Diode) technology has been exploited on an industrial scale for several years, principally in smartphones, TV displays, and similar devices. However, current fabrication processes, such as thermal evaporation under high vacuum, are expensive and cannot be used for low-cost applications (signage, lighting, etc.). This work aims to develop high-performance, stable, low-cost OLEDs. Fabrication by solution processing was chosen to reduce the processing costs in any future commercialization of the work, while the inverted architecture was used to optimize device stability. In this work, ethoxylated polyethylenimine (PEIE) was used to reduce the work function of the transparent cathode. It was shown that higher performances could be obtained with inverted OLEDs compared to direct devices incorporating the same emissive polymer (Super Yellow). Furthermore, it was demonstrated that a binary blend, (PEIE and a hole blocking material) could be deposited in a single step without reducing the OLED device's performance – greatly simplifying the fabrication process. A TOF-SIMS (Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry) study was conducted which demonstrated a vertical phase segregation of the binary blend. Finally, the indium-tin oxide (ITO) electrode, which represents at least 25% of the fabrication cost, was successfully replaced with a tin oxide (SnO₂) layer, deposited by ALD (Atomic Layer Deposition).

Keywords : Inverted OLED, wet process, polymers, PEIE (polyethylenimine ethoxylated), Super Yellow, SnO₂ electrode.

Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système

Université de Bordeaux et CNRS, UMR 5218, F-33400 Talence, France.