



HAL
open science

Etude du comportement électrique et photométrique des diodes électroluminescentes organiques pour l'éclairage ayant subi un vieillissement accéléré

Alaa Alchaddoud

► To cite this version:

Alaa Alchaddoud. Etude du comportement électrique et photométrique des diodes électroluminescentes organiques pour l'éclairage ayant subi un vieillissement accéléré. Energie électrique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017. Français. NNT : 2017TOU30061 . tel-01888415

HAL Id: tel-01888415

<https://theses.hal.science/tel-01888415>

Submitted on 5 Oct 2018

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

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



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3

Présentée et soutenue par

Alaa ALCHADDOUD

Le 6 juin 2017

Etude du comportement électrique et photométrique des diodes électroluminescentes organiques pour l'éclairage ayant subi un vieillissement accéléré

École doctorale

Génie Electrique, Electronique, Télécommunications (GEET)

Unité de recherche

Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE)

Directeurs de thèse :

Dr Laurent CANALE, CNRS, LAPLACE

Prof. Georges ZISSIS, Université Paul Sabatier, LAPLACE

Jury

M. Pascal MAUSSION,	Professeur, INP Toulouse,	Président
Mme Valérie VIGNERAS,	Professeur, INP Bordeaux,	Rapporteur
M. Azzedine BOUDRIOUA,	Professeur, Université Paris 13,	Rapporteur
M. Bernard RATIER,	Professeur, Université de Limoges,	Examineur
M. Laurent CANALE,	Ingénieur de Recherche, LAPLACE,	Directeur de thèse
M. Georges ZISSIS,	Professeur, Université Toulouse 3,	Directeur de thèse



Université Toulouse III - Paul Sabatier
Laboratoire LAPLACE

THÈSE

En vue de l'obtention le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ Toulouse III-Paul Sabatier

Spécialité : Génie électrique

Titre :

Etude du comportement électrique et photométrique des diodes électroluminescentes organiques pour l'éclairage ayant subi un vieillissement accéléré.

Présentée et soutenue par :

Alaa Alchaddoud

Directeurs de thèse :

Dr Laurent CANALE, CNRS, LAPLACE

Prof. Georges ZISSIS, Université Paul Sabatier, LAPLACE

Soutenue le 06 juin 2017 devant la commission d'examen composée de :

M. Pascal MAUSSION,	Professeur, INP Toulouse,	Président
Mme Valérie VIGNERAS,	Professeur, INP Bordeaux,	Rapporteur
M. Azzedine BOUDRIOUA,	Professeur, Université Paris 13,	Rapporteur
M. Bernard RATIER,	Professeur, Université de Limoges,	Examineur
M. Laurent CANALE,	Ingénieur de Recherche, LAPLACE,	Directeur de thèse
M. Georges ZISSIS,	Professeur, Université Toulouse 3,	Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier chaleureusement mes directeurs de thèse Dr. Laurent Canale et prof. Georges Zissis pour leur orientation tout au long de l'accomplissement de cette thèse, pour leurs remarques précieuses, pour la confiance qu'ils m'ont accordée et pour leur soutien bienveillant.

Je voudrais également remercier les professeurs Valérie Vigneras et Azzedine Boudrioua pour avoir accepté la lecture et l'évaluation de cette thèse.

Je remercie également les professeurs Pascal Maussion et Bernard Ratier, de m'avoir fait l'honneur d'être membres du jury de ma thèse.

Merci aux personnels du centre de microcaractérisation Raimond Castaing : Mme. Teresa Hungria, Mme. Claudie Josse et M. Lucien Datas pour les caractérisations TEM, FIB et SIMS.

J'adresse mes remerciements à messieurs Franck Carcenac, et Benjamin Reig, ingénieurs de recherche au laboratoire LAAS, pour leur aide aux mesures MEB, FIB.

Un grand merci à tous les membres de l'équipe LM pour la bonne ambiance de travail.

Mes remerciements vont également à Nordine Ouahhabi, Benoît Schlegel, Benoît Lantin, Philippe De Vivo, et Cédric Trupin pour leur soutien technique.

Ma reconnaissance va aussi à mes collègues et mes amis en France : Leng, Feng, Urbain, Farah, Amel, Ikbal, Rabie, Angel, Benoît, Benjamin pour leur encouragement.

Je remercie très spécialement mes amis Batoule, Tammam, Fadi, Mohanad, Ganem, Khaldon, Achille, Kinan, Rami pour leur amitié, leur soutien inconditionnel et leur encouragement.

Je remercie ma femme Itab pour la patience et le soutien dont elle a fait preuve pendant toute la durée de cette thèse, et un grand merci pour ma petite Douha qui éclaire ma vie.

Mes derniers remerciements vont à mes parents, mon frère et ma famille, ainsi qu'à mes proches et amis en Syrie pour leur soutien symbolique largement apprécié.

Sommaire

INTRODUCTION	19
1. GENERALITES SUR LES OLEDs.....	23
1.1. GENERALITES SUR LES MATERIAUX ORGANIQUES	24
1.1.1. Hybridation du carbone.....	24
1.1.2. n -conjugaison.....	28
1.1.3. Niveaux d'énergie HOMO/LUMO	29
1.1.4. Définition du polaron	30
1.1.5. Les excitons dans les semi-conducteurs organiques.....	30
1.1.6. Transfert d'énergie des excitons.....	31
1.1.6.1. <i>Transfert d'énergie radiatif.....</i>	<i>31</i>
1.1.6.2. <i>Transfert non radiatif</i>	<i>31</i>
1.1.6.2.1. Transfert d'énergie Förster	32
1.1.6.2.2. Transfert d'énergie Dexter	32
1.1.6.3. <i>Annihilation.....</i>	<i>33</i>
1.1.7. Transport des charges	34
1.1.7.1. <i>Transport par bande</i>	<i>34</i>
1.1.7.2. <i>Transport par saut</i>	<i>35</i>
1.1.8. Origine et distribution des pièges dans les solides organiques	36
1.2. LES DIODES ELECTROLUMINESCENTES ORGANIQUES (OLEDs).....	38
1.2.1. Principe général de fonctionnement des OLEDs monocouches	38
1.2.2. Types de semi-conducteurs organiques.....	40
1.2.3. . Le choix des électrodes	42
1.2.3.1. <i>L'anode</i>	<i>43</i>
1.2.3.2. <i>La cathode.....</i>	<i>44</i>
1.2.4. Injection et transport de charge.....	45
1.2.4.1. <i>Le premier type : le courant produit par les électrodes</i>	<i>53</i>

1.2.4.2. <i>Le deuxième type : courant limité par la charge d'espace SCLC (Space Charged Limited Current)</i>	56
1.2.4.2.1. L'équation de Mott-Gurney (1940)	57
1.2.4.2.2. Discussions sur l'équation de Mott-Gurney	58
1.2.5. La recombinaison des charges	65
1.2.6. OLEDs blanches (WOLEDs)	67
1.2.6.1. <i>Caractérisation de la lumière blanche</i>	68
1.2.7. Le circuit équivalent des OLEDs.....	70
1.2.7.1. <i>Le circuit équivalent d'une OLED monocouche</i>	70
2. MECANISMES DE DEGRADATION DES LEDS ORGANIQUES ET TECHNIQUE D'ENCAPSULATION	73
2.1. INTRODUCTION	74
2.2. LES DIFFERENTS MECANISMES DE DEGRADATION	76
2.2.1. La dégradation extrinsèque	77
2.2.1.1. <i>L'effet de l'humidité</i>	77
2.2.1.2. <i>L'effet de l'oxygène</i>	78
2.2.1.3. <i>L'effet de la température</i>	79
2.2.2. La dégradation intrinsèque	80
2.2.2.1. <i>La forte injection des électrons ou des trous dans la couche organique émissive (Alq₃)</i>	81
2.2.2.2. <i>Instabilité morphologique des couches organiques (effet Joule)</i>	81
2.2.2.3. <i>La présence des ions métalliques dans les couches organiques</i>	82
2.2.2.4. <i>L'augmentation de densité de pièges (stress électrique)</i> :	83
2.3. ENCAPSULATION	84
3. ETUDE EXPERIMENTALE	87
3.1. LES TYPES DES OLEDs ETUDIEES	88
3.2. LE BANC DE VIEILLISSEMENT	90
3.3. PROTOCOLE DE MESURE DE LA DUREE DE VIE	95
3.4. LES TECHNIQUES DES MESURES UTILISEES	97

3.4.1. Caractérisations photométriques	98
3.4.1.1. Spectrophotomètre SPECBOS 1201	98
3.4.1.2. Caméra numérique Canon 50D avec le logiciel Photolux	102
3.4.2. Caractérisations thermiques	102
3.4.3. Caractérisations électriques	103
3.4.3.1. Mesure de la caractéristique courant tension (I-V) :	104
3.4.3.2. Spectroscopie d'impédance	105
3.4.4. La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)	107
3.4.5. La sonde ionique focalisé FIB (Focused Ion Beam).....	109
3.4.6. La microscopie électronique en transmission (MET)	110
4. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	111
4.1. EFFET DES CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT SUR L'ÉVOLUTION DES DURÉES DE VIE DES OLEDS ETUDIÉES.	116
4.1.1. Effet d'un stress thermique pur sur l'évolution des durées de vie	118
4.1.2. Effet des stressés électriques purs sur l'évolution des durées de vie.....	120
4.1.3. Effet de la combinaison d'un stress électrique et d'un stress thermique à 40 °C sur l'évolution des durées de vie.....	122
4.1.4. Effet de la combinaison des stress électriques et thermique à 60 °C sur l'évolution des durées de vie.....	123
4.1.5. Effet de l'augmentation de la température sur l'évolution de la luminance relative	126
4.2. EFFET DES CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT SUR L'ÉVOLUTION DES CARACTÉRISTIQUES PHOTOMETRIQUES ET COLORIMÉTRIQUES DES OLEDS PHILIPS GL55.	134
4.2.1. Evolution de la caractéristique luminance-densité de courant	134
4.2.2. Evolution des spectres lumineux des OLEDs.	136
4.2.3. Evolution de coordonnées chromatiques CIE 1931 (x, y) et CIE 1976 (u', v'), de la température de couleur, et de l'indice de rendu de couleur des OLEDs Philips GL55.	138

4.2.4. Evolution de la distribution de la luminance et de la température sur la zone émissive pendant la dégradation des OLEDs.....	141
4.3. EFFET DES CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT SUR L'ÉVOLUTION DES CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DES OLEDS PHILIPS GL55.....	146
4.3.1. Evolution de la caractéristique densité de courant-tension (J-V) des OLEDs.....	147
4.3.2. Evolution des caractéristiques capacitance-fréquence (C-f) et capacitance-tension (C-V) des OLEDs.....	152
4.3.3. Evolution des caractéristiques impédance-fréquence (Z-f) et modèle de circuit équivalent des OLEDs.....	156
4.3.4. Etude du vieillissement en surface de la cathode	166
4.3.5. Evolution structurale de la zone émissive après la dégradation	171
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	179
ANNEXES.....	197
ANNEXE A : FICHE TECHNIQUE DE L'OLED PHILIPS GL55.....	199
ANNEXE B : FICHE TECHNIQUE DE L'OLED OSRAM ORBEOS 046	205

Liste des tableaux

Tableau 1 : Métaux utilisés comme cathode.....	45
Tableau 2: les paramètres des OLEDs étudiés.....	89
Tableau 3:OLEDs étudiées (Philips et OSRAM) et différentes conditions de vieillissements appliqués.....	94
Tableau 4: Mesures des luminances initiales en fonction des densités de courant	97
Tableau 5: Valeurs du flux lumineux avant dégradations et à LT50 pour deux valeurs de densité de courant.	101
Tableau 6:Tableau 5 : Températures de surface mesurées par IR de l'OLED induites par effet Joule.	113
Tableau 7 : durées de vie (LT70 et LT50) des OLEDs étudiées	117
Tableau 8 : les valeurs de facteurs β et τ dans la fonction exponentielle étirée.....	129
Tableau 9 : Pente de la caractéristique luminance-densité de courant avant et après la dégradation.....	134
Tableau 10 : Evolution de la luminance énergétique spectrale des OLEDs N°1/2/3 pour une densité de courant 9,49 mA/cm ² et pour les quatre pics à 663, 609, 530 et, 455nm.	136
Tableau 11:Evolution des paramètres colorimétriques (à 9,49 mA/cm ²) des OLEDs dégradée.....	138
Tableau 12: Valeurs minimales, maximales et uniformité de la luminance à t=0h, à LT70 et LT50 de l'OLED Philips GL55 N°1.....	146
Tableau 13: les valeurs de tension de seuil pour les OLEDs Philips à t=0h, LT70, et LT50.	147
Tableau 14: Valeurs de module d'impédance $ Z $, d'angle de phase φ , partie réelle de l'impédance R et partie imaginaire X des OLEDs Philips (à 7V et 1KHz) avant dégradation, à LT70 et à LT50.	162
Tableau 15: Les valeurs de paramètres de circuit équivalent d'une OLED Philips avant la dégradation et leur évolution après la dégradation (à LT70et LT50) pour une tension de 7V et une fréquence de 1KHz.	166

Table des illustrations

Figure 1 : Configuration électronique du carbone.....	24
Figure 2: Configurations électroniques de l'atome de carbone à l'état fondamental et à l'état d'hybridation sp , sp^2 , sp^3 (de gauche à droite)	25
Figure 3 : Représentation d'un atome de carbone à l'état d'hybridation sp^3	25
Figure 4: La structure de la molécule de méthane	26
Figure 5 : Représentation d'un atome de carbone à l'état d'hybridation sp^2	26
Figure 6 : La structure de la molécule d'éthylène.....	27
Figure 7 : Représentation d'un atome de carbone à l'état d'hybridation sp	27
Figure 8 : Structure de la molécule d'acétylène.....	28
Figure 9 : Ethane (à gauche) et poly acétylène (à droite)	29
Figure 10 : Schéma énergétique des polarons dans un système π -conjugué.....	29
Figure 11 : Formation d'un exciton (à gauche) et de deux types différents d'exciton (à droite).....	30
Figure 12 : Transferts d'énergie de type Förster et Dexter.....	32
Figure 13 : Piège à électron et piège à trou dans un matériau organique	36
Figure 14 : Distribution des niveaux d'énergie pour les pièges peu profonds et profonds..	38
Figure 15 : Schéma de principe de fonctionnement d'une OLED monocouche.	39
Figure 16: la zone de recombinaison des charges est plus proche de la cathode car la mobilité des trous est plus importante que celle des électrons.....	39
Figure 17 : OLEDs multicouches : à gauche, une OLED à cinq couches et à droite une OLED à sept couches incluant deux couches de blocage (HBL/EBL : Hole/Electron Blocking Layer).....	40
Figure 18 : Représente les petites molécules les plus utilisées dans la fabrication des OLEDs.	41
Figure 19 : Polymères utilisés classiquement dans la fabrication des OLEDs à base de polymère.	42
Figure 20 : La caractéristique I-V d'une OLED utilisant différentes cathodes.	45
Figure 21 : Diagrammes énergétiques d'un métal à gauche et d'un matériau organique à droite.	46
Figure 22: Diagrammes énergétiques d'interface métal-organique MO (a) sans la présence du dipôle d'interface (b) avec la présence dipôle d'interface.....	47

Figure 23: Contact métal-organique avec $W_M = W_O$ (a) avant le contact (b) après le contact.	49
Figure 24: Contact métal-organique(p) avec $W_M > W_O$ (a) avant le contact (b) après à l'équilibre thermodynamique (c) sous polarisation avec une tension négative $V_O < V_M$ (d) sous polarisation avec une tension positive $V_O > V_M$	50
Figure 25: Contact métal-organique(n) avec $W_M > W_O$ (a) avant le contact (b) après à l'équilibre thermodynamique (c) sous polarisation avec une tension négative $V_O < V_M$ (d) sous polarisation avec une tension positive $V_O > V_M$	51
Figure 26: Contact métal-organique(n) avec $W_O > W_M$ (a) avant le contact (b) après à l'équilibre thermodynamique (c) sous polarisation avec une tension négative $V_O < V_M$ (d) sous polarisation avec une tension positive $V_O > V_M$	52
Figure 27: Contact métal-organique(p) avec $W_O > W_M$ (a) avant le contact (b) après à l'équilibre thermodynamique (c) sous polarisation avec une tension négative $V_O < V_M$ (d) sous polarisation avec une tension positive $V_O > V_M$	53
Figure 28: Courant thermoïonique.....	54
Figure 29: Emission Schottky.....	55
Figure 30: Emission Tunnel.....	56
Figure 31: Tension de transition entre le régime à l'équilibre thermodynamique et celui de la loi SCLC.	59
Figure 32: Caractéristique J-V d'une couche organique.....	60
Figure 33: Distribution exponentielle de pièges à électron par rapport aux bandes d'énergie et le pseudo-niveau de fermi des électrons E_{Fn}	63
Figure 34: Caractéristique courant tension avec pièges distribués exponentiellement.....	64
Figure 35: Diagramme de Jablonski (a) le mécanisme de fluorescence (b) le mécanisme de phosphorescence.....	66
Figure 36 : Structure d'une OLED blanche (a) structure monocouche émettrice (b) structure multi couche émettrice.....	68
Figure 37: Diagramme colorimétrique CIE 1931.....	69
Figure 38: Le circuit équivalent d'une OLED monocouche.....	70
Figure 39: La caractéristique impédance- fréquence.	71
Figure 40: Caractéristique (expérimentale, théorique) capacitance-fréquence sous différentes tensions pour une OLED (ITO/Alq ₃ /Al).	72

Figure 41: Evolution de la luminance relative avec le temps à $L_0 = 800 \text{ cd/cm}^2$, (●) data expérimental (—) l'ajustement après 2200 h de fonctionnement (...) l'ajustement après 1100 h de fonctionnement (Scholz, Kondakov, Lüssem, & Leo, 2015).....	76
Figure 42: Mécanisme d'évolution des points noirs pendant le fonctionnement d'une OLED sous l'effet de l'humidité (Schaer, Nüesch, Berner, Leo, & Zuppiroli, 2001).....	78
Figure 43: Mécanisme d'évolution des points noirs dus à l'oxydation d'une OLED hors fonctionnement sous l'effet d'oxygène (Schaer, Nüesch, Berner, Leo, & Zuppiroli, 2001).....	79
Figure 44: Variation de l'électroluminescence et du courant d'une OLED (TPD/Alq ₃) avec la température sous une tension de 15 V (Nenna, et al., 2009).....	80
Figure 45: Caractéristique I-V : (a) dispositif avant la diffusion de In ; (b) en présence de In dans la couche CuPc, (c) en présence de In dans la couche NPB ; (d) en présence de In dans la couche Alq ₃ (Lee, Gao, & Hung, 1999).	82
Figure 46: (a) Caractéristique I-V d'une PLED bleue avant et après dégradations et (b) Caractéristique I-V d'une PLED blanche avant et après dégradations (Renaud & Nguyen, 2009).....	83
Figure 47: (a) Caractéristique (J-V) d'un dispositif ayant subi un stress électrique ($J = 120 \text{ mA/cm}^2$) et un stress thermique ($T = 60 \text{ C}^\circ$). (b) Courbe luminance-courant du même dispositif dans les mêmes conditions (Cester, et al., 2010).	84
Figure 48: Les techniques d'encapsulation.....	85
Figure 49: Photos d'une OLED Philips GL55.....	88
Figure 50: Photos d'une OLED OSRAM RMW-046.....	89
Figure 51: Banc de vieillissement accéléré utilisé pour appliquer des stress électriques et thermiques sur OLED.....	90
Figure 52: Vue du montage intérieur des caissons : Régulateurs de température (à gauche) et support métallique avec ventilateur et résistances chauffantes (à droite).....	91
Figure 53: Montage 4-fils.....	92
Figure 54: Vue d'ensemble du dispositif de vieillissement accéléré	93
Figure 55: Banc de mesures photométriques et électriques.....	96
Figure 56: Spectroradiomètre SPECBOS 1201.....	98
Figure 57: Caractéristique luminance relative-temps de stress d'une OLED de type Philips GL55 a subi une dégradation accélérée.....	100
Figure 58: Caractéristique luminance-courant d'une OLED de type Philips GL55 (données constructeur).....	101

Figure 59: Appareil photo numérique Canon EDS 50D (à gauche) et une carte de luminance d'une OLED Philips GL55 (à droite).	102
Figure 60: Caméra infrarouge FLIR E60 (à gauche) et une image thermique prise par cette caméra d'une OLED OSRAM RMW-046 (à droite).	103
Figure 61: photo d'une source mètre Keithley 2602A.	104
Figure 62: la caractéristique courant tension d'une OLED de type OSRAM ORBEOS CMW-031 (la tension seuil V_s est égale à 2.4 V).	105
Figure 63: La caractéristique courant-tension d'une OLED Philips GL55, un courant alternatif I_{AC} est généré par l'application d'un petit signal de tension alternative V_{AC} , et le point de travail est défini par la tension continue V_{DC}	106
Figure 64: Photo d'un impédancemètre Solartron Modulab.	107
Figure 65: Le SIMS CAMECA IMS 4F.	108
Figure 66: Le FIB Helios 600i (FEI).	109
Figure 67: Le JEM-ARM200F Cold FEG.	110
Figure 68 : Spectres de lumière émises par les OLEDs Philips (en rouge) et OSRAM (en bleu).	112
Figure 69 : a, b et c : OLED Philips, respectivement à $J = 11.25, 13$ et 15 mA/cm^2	114
Figure 70 : Photot d'une OLED avec zone non émissive suite à carbonisation par effet Joule (température au niveau de la zone $> 110 \text{ °C}$ pour une densité de courant de 20 mA/cm^2).	115
Figure 71 : Structure générale de l'OLED Philips GL55.	116
Figure 72 : Evolution de la luminance relative des OLEDs (Philips et OSRAM) sous stress thermiques purs.	120
Figure 73 : Evolution de la luminance relative des OLEDs Philips N°1, N°2, et N°3 sous stress électriques purs à $11.25 \text{ mA/cm}^2, 13 \text{ mA/cm}^2, \text{ et } 15 \text{ mA/cm}^2$ (température ambiante).	122
Figure 74: Evolution de la luminance relative des OLEDs Philips N°5, N°6, N°7, et N°8 sous stress thermique de 40 °C et stress électriques variant de 0 à 15 mA/cm^2	123
Figure 75 : Evolution de la luminance relative des OLEDs Philips N°9, N°10, N°11, et N°12 sous stress thermique de 60 °C et stress électriques variant de 0 à 15 mA/cm^2	125
Figure 76 : Evolution des luminances relatives des OLEDs OSRAM N°14, N°15, N°16, et N°17 sous stress thermique de 60 °C et stress électriques variant de 0 à 17 mA/cm^2	126

Figure 77: Luminance relative des OLEDs Philips à 23, 40 et 60°C pour : (a) stress électrique à 11,25 mA/cm ² ; (b) stress électrique à 13 mA/cm ² et (c) stress électrique à 15 mA/cm ²	127
Figure 78: Luminance relative des OLEDs Philips dégradées (avec un axe de temps normalisé par la durée de vie LT50 de chaque OLED).	130
Figure 79: Ajustement des courbes "luminance relative -temps de stress" en utilisant la fonction exponentielle étirée. (en trait continu : données expérimentales ; en pointillées : ajustement jusqu'à LT70 ; avec tirets : ajustement jusqu'à LT50).....	132
Figure 80 : Evolution de la luminance relative des OLEDs Philips (N°1/2/3) sous stress électrique pur à 11,25, 13 et 15 mA/cm ² respectivement.	133
Figure 81 : Caractéristiques luminance-densité de courant L(J) des OLEDs Philips dégradées à 23°C (bleu), 40°C (vert) et 60°C (rouge).	135
Figure 82: Les spectres lumineux des OLEDs Philips dégradées à 23°C (bleu), 40°C (vert) et 60°C (rouge) pour une densité de courant 9,49mA/cm ² (390mA).	137
Figure 83: Coordonnées chromatiques CIE 1976 (u',v') de l'OLED N°10 (à 9,49 mA/cm ²) avant la dégradation (point en vert) et à LT50 point en rouge).	140
Figure 84 : Face arrière de l'OLED Philips GL55 montrant la connexion avec les deux électrodes et le point de contact supplémentaire avec la cathode.....	141
Figure 85: Carte de luminance (a) et carte thermique (b) d'une OLED Philips GL55 avant dégradation (sous In = 390 mA (9,49 mA/cm ²) et après 10 minutes de fonctionnement).	142
Figure 86: Cartes thermiques de l'OLED Philips avant la dégradation alimenté via:(a) la cathode initiale, (b) la cathode ajoutée (en bas) et (c) les deux contacts simultanément ; (d) Profils thermiques verticaux des trois cas a, b et c.....	143
Figure 87: La figure 87 montre les cartes thermiques de l'OLED Philips : (a) avant la dégradation, (b) après la dégradation (A LT50) et (c) les profils thermiques des cas (a) et (b).....	144
Figure 88 : Cartes de luminance de l'OLED Philips N°1 : (a) avant dégradation, (b) LT70 et (c) LT50.	145
Figure 89 : Caractéristiques (J-V) des OLEDs Philips : (a) N°1/2/3 (à 23 °C), (b) N°5/6/7 (à 40 °C), et (c) N°9/10/11 (à 60 °C) aux trois points t=0h, LT70, et LT50 sur une échelle linéaire.....	148
Figure 90 : Caractéristiques (J-V) des OLEDs Philips : (a) N°1/2/3 (à 23 °C), (b) N°5/6/7 (à 40 °C), et (c) N°9/10/11 (à 60 °C) aux trois points t=0h, LT70 et LT50 (échelle logarithmique).	149

Figure 91 : Caractéristiques (J-V) d'une OLEDs Philips : (a) avant dégradation et (b) à LT70 avec les différents régimes de transport de charges.	151
Figure 92: Caractéristiques C(f) des OLEDs Philips à (a) t=0h, (b) LT70 et (c) LT50 en fonction de la tension (échelle log-log).	154
Figure 93: Caractéristiques C(V) des OLEDs Philips à 1kHz : (a) N°1/2/3 (à 23 °C), (b) N°5/6/7 (à 40 °C), et (c) N°9/10/11 (à 60 °C) à t=0h, LT70 et LT50 (échelle semi-log).	155
Figure 94: les caractéristiques impédance-fréquence (Z-f) sur une double échelle logarithmique d'une OLED Philips aux trois points t=0h, LT70, et LT50 pour différentes valeurs de la tension	157
Figure 95:Caractéristiques $\varphi(f)$ d'une OLED Philips à t=0h, LT70 et LT50 à différentes tensions.	158
Figure 96: Caractéristiques impédance-tension Z(f) des OLEDs Philips à 7V : (a) N°1/2/3 (à 23 °C), (b) N°5/6/7 (à 40 °C), et (c) N°9/10/11 (à 60 °C) à t=0h, LT70 et LT50.....	160
Figure 97: Caractéristiques $\varphi(f)$ des OLEDs Philips à 7V : (a) N°1/2/3 (à 23 °C), (b) N°5/6/7 (à 40 °C), et (c) N°9/10/11 (à 60 °C) à t=0h, LT70 et LT50.....	161
Figure 98: Circuit équivalent de l'OLED Philips.	163
Figure 99: Comparaison entre les courbes expérimentales $ Z (f)$ et $\varphi(f)$ et la simulation du circuit équivalent proposé pour une OLED Philips alimentée sous 7V : (a) avant la dégradation, (b) à LT70 et (c) à LT50.	165
Figure 100 : Images par Microscopie électronique à balayage de la surface de la cathode (Al) : (a) OLED neuve, (b) OLED après stress à LT50.....	167
Figure 101: La figure 101 montre l'évolution de points noirs dans la zone émissive de l'OLED N°2 : (a) après 3994h de dégradation, (b) après 5063h de dégradation (LT70), (c) après 5728h de dégradation, (d) après 6280h de dégradation (LT50).....	168
Figure 102: Zone émissive (avec points noirs et zones carbonisées) et face arrière (avec zones grises (flèche verte) et points blancs (flèche rouge) respectivement de l'OLED N°2 après deux mois de stockage après la dégradation catastrophique.....	169
Figure 103: Images de la surface de la cathode de l'OLED N°2 : (a) et (b) images pris par un microscope optique et un microscope électronique à balayage respectivement, (c) image MEB de bulles gazeuses de volumes variables, (d) image MEB d'une bulle avec grandissement $\times 2000$, (e) image MEB des zones grises (cercles centrés) avec grandissement $\times 200$, (f) image MEB du cercle indiqué par la flèche rouge avec grandissement $\times 1000$, (g) et (h) images MEB du centre des cercles (flèche verte) avec grandissement $\times 5000$ et $\times 10000$ respectivement.	170

- Figure 104 : (a) Image de la structure de l'OLED Philips GL55, prise par microscopie électronique en transmission, (zone d'analyse contenue dans le rectangle bleu), (b) le spectre EDX des principaux éléments chimiques présents dans cette zone.....172
- Figure 105: (a) Structure de l'OLED Philips GL55, par microscopie électronique en transmission, (b) Spectre EDX des principaux éléments chimiques présents le long de la ligne d'analyse.....172
- Figure 106 : (a) Image à l'interface cathode-couche ETL (Philips GL55), prise par microscopie électronique en transmission, (b) Analyse EDX des principaux éléments chimiques sur la ligne d'analyse.173
- Figure 107 : Profils SIMS et quantification des éléments présents (Li, Al, C) mesurés après pulvérisation de l'échantillon par un faisceau d'ions primaires de O_2^+ ($I_p = 50 \text{ nA}$) à 4,5 KV.....174
- Figure 108 : (a) Image de la zone émissive de l'OLED Philips GL55 avant dégradation par TEM, (b) Spectre EDX des principaux éléments chimiques présents dans la zone d'analyse.174
- Figure 109 : Epaisseur de la zone émissive :(a) avant dégradation; (b) après vieillissement (LT50).....175
- Figure 110 : (a) Image par MET de la zone émissive à LT50 (Philips GL55), (b) Spectre EDX des principaux éléments chimiques présents (zone d'analyse sur le rectangle rouge).175
- Figure 111 : (a) Image de la couche émissive de l'OLED Philips GL55 : (a) avant la dégradation et (b) après la dégradation, prise par un microscopie électronique en transmission, sur lesquelles on a défini la ligne d'analyse en bleu et en vert respectivement, (c) les spectres EDX de l'indium et de l'oxygène avant et après la dégradation.....177

INTRODUCTION

Depuis une vingtaine d'années, la recherche dans le domaine des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) s'est rapidement développée en raison de leurs applications innovantes et variées (affichage, éclairage).

En 1963, Pope et al. ont observé que des cristaux d'anthracène émettent de la lumière lors de l'application d'un champ électrique externe (la tension appliquée était de l'ordre de la centaine de volts). Une découverte très importante a lieu en 1977 grâce à Shirakawa, Mac Diarmid et Heeger, qui ont fait passer un polymère conjugué (le polyacétylène) de l'état d'isolant à celui de conducteur par dopage chimique. Cette découverte a ouvert la porte à de nombreuses recherches qui ont abouti, en 1987, à la réalisation de la première diode électroluminescente organique efficace à base de « petites molécules » par Tang et Van Slyke (Eastman Kodak). Ensuite, en 1990, Burroughes et al. ont réalisé les premiers dispositifs électroluminescents à base de polymères. Ces travaux ont donné le signal de départ d'un développement spectaculaire qui a conduit dès la fin des années 90 à la production de dispositifs commerciaux.

En 2016, le marché de l'OLED pour l'éclairage a dépassé 114 millions de dollars selon UBI Research qui estime que ce chiffre devrait augmenter dans un avenir proche pour atteindre 1600 millions de dollars en 2020 (Hyunjoo , 2016).

Les OLEDs présentent de nombreux avantages, en comparaison des sources d'éclairage conventionnelles : faible consommation énergétique, faible tension de fonctionnement, le panneau OLED a une faible épaisseur (1mm), avec un faible poids, des effets Joules réduits et la possibilité de produire des OLEDs transparentes ou flexibles.

Grâce au développement technologique, la durée de vie des OLEDs blanches (à LT70 où la luminance baisse de 30% pour atteindre 70% de sa valeur initiale) a dépassé 10.000 h. L'amélioration de la stabilité et l'augmentation de la durée de vie des OLEDs nécessitent l'identification et le contrôle des différents mécanismes de dégradation. Néanmoins, peu d'études sont publiées sur les dégradations des OLEDs blanches. En effet, la fabrication des OLEDs au sein des laboratoires académiques représente des investissements assez coûteux à mettre en œuvre et les études des laboratoires industrielles restent confidentielles. La plupart des recherches publiées concernent les OLEDs monochromatiques et les mécanismes de dégradation des OLEDs blanches ne sont donc pas bien identifiés.

C'est dans ce cadre que s'inscrit cette thèse. Des conditions de vieillissement accéléré (température, densité de courant) ont été appliqués sur des OLEDs commerciales de grande surface de type Philips lumiblade (GL55) et OSRAM (ORBEOS RMW-046). Des mesures électriques et photométriques ont été réalisées avant et pendant la dégradation pour identifier les signatures du vieillissement et pour les relier à leurs causes. Des mesures microstructurales ont également été effectuées.

Le manuscrit est subdivisé en quatre parties :

- La première partie comporte deux chapitres. Nous évoquerons d'abord dans le premier chapitre l'hybridation du carbone, les propriétés semi-conductrices des matériaux organiques conjugués, les niveaux d'énergie HOMO/LUMO, la définition du polaron, la formation des excitons, le transfert d'énergie des excitons, et les mécanismes de transport de charges dans les matériaux organiques. Nous présenterons également l'origine et la distribution des pièges dans les solides organiques. Dans le deuxième chapitre, nous aborderons le principe général de fonctionnement des OLEDs monocouches, les deux types de semi-conducteurs organiques et l'importance du choix des électrodes. Nous expliquerons en détail les mécanismes d'injection, de transport et de recombinaison des charges dans les OLEDs. Les différentes structures utilisées pour réaliser des OLEDs ainsi que la caractérisation de la lumière blanche et le modèle de circuit équivalent des OLEDs seront également abordés dans ce chapitre.
- Dans la deuxième partie, d'abord, nous introduisons les deux notions de durée de vie des OLEDs : la durée de vie de stockage qui désigne le temps pendant lequel il est possible de stocker une OLED non-alimentée sans changer ses caractéristiques opto-électriques initiales, et la durée de vie de fonctionnement qui représente le temps au bout duquel la luminance d'une OLED a diminué de 30% (L70) ou de 50% (L50) de sa valeur initiale. Ensuite, les différents modèles prédictifs de durée de vie seront présentés. Enfin, nous décrirons les différents mécanismes de dégradation des OLEDs et les techniques d'encapsulation.

- Dans la troisième partie, nous présenterons les deux types d'OLEDs commerciales étudiées sur lesquelles nous avons appliqué des stress thermiques et électriques pour induire des dégradations accélérées. Pour cela, nous avons développé et réalisé un banc de vieillissement spécifique qui nous permet à la fois de contrôler avec précision les différentes conditions de vieillissement et d'effectuer des caractérisations électriques et photométriques de toutes les OLEDs étudiées dans les mêmes conditions. Puis, nous préciserons les valeurs de stress électriques et thermiques choisis pour accélérer les dégradations. Le protocole de suivi de la durée de vie des OLEDs et les techniques de mesures (électriques, photométriques, structurales) utilisés dans ce travail sont développés en fin de cette partie.
- Dans la dernière partie, nous présenterons les résultats obtenus après application des conditions de stress. Les durées de vie à LT70 et LT50 de chaque OLED dégradées ont été mesurées. Nous présenterons l'évolution des caractéristiques photométriques des OLEDs étudiées (OSRAM et Philips) pendant la dégradation jusqu'à LT50 ainsi que l'évolution des caractéristiques électriques des OLEDs Philips après dégradations à LT70 et à LT50. Afin de corréler les mesures électriques et photométriques à des paramètres physico-chimiques, nous avons également effectué des caractérisations structurales des OLEDs Philips après dégradations et jusqu'à LT50. Nous présenterons des éléments de corrélation entre le vieillissement (photométrique et électrique) et les modifications structurales des OLEDs.
- Enfin, nous présenterons les résultats principaux obtenus durant cette thèse et proposerons des perspectives de recherche dans la continuité du travail effectué.

1. GENERALITES SUR LES OLEDs

Un composé chimique est dit organique lorsque sa molécule possède au moins un atome de carbone lié à au moins à un atome d'hydrogène. Composé peut aussi contenir des atomes d'oxygène, d'azote et de soufre (Flamand , 2008). Les matériaux organiques pour les OLEDs ont fait de remarquables progrès durant les deux dernières décennies au niveau de la conductivité électrique et du rendement quantique. Ceci a permis aux OLEDs d'intégrer le cercle des sources d'éclairage et d'entrer sur le marché commercial.

L'objectif de ce chapitre est de poser les bases fondamentales nécessaires à la compréhension du fonctionnement des OLEDs à partir des généralités sur les matériaux organiques, puis des semi-conducteurs organiques et enfin des mécanismes mis en jeu dans l'émission de lumière. Les briques de base pour la réalisation des OLEDs, et en particulier des OLEDs blanches, sont également présentées ainsi que le modèle électrique équivalent.

1.1. GENERALITES SUR LES MATERIAUX ORGANIQUES

1.1.1. Hybridation du carbone

Les caractéristiques semi-conductrices des matériaux organiques proviennent des propriétés atomiques du carbone dont la configuration électronique à l'état fondamental est $1s^2 2s^2 2p^2$. L'atome de carbone possède quatre électrons sur sa couche de valence et sa structure électronique est la suivante :

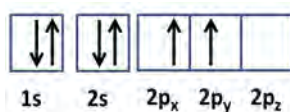


Figure 1 : Configuration électronique du carbone

Ceci lui permet de former deux liaisons covalentes avec quatre atomes, comme par exemple dans le méthylène CH_2 , qui n'est pas stable et trop réactif. Le méthane CH_4 , composant stable et se trouvant à l'état gazeux aux conditions normales de pression et de température, contient quatre liaisons covalentes identiques avec quatre atomes d'hydrogènes (C-H). L'explication de ce phénomène exige de comprendre le concept d'hybridation du carbone sp^3 , sp^2 , et sp (Figure 2).

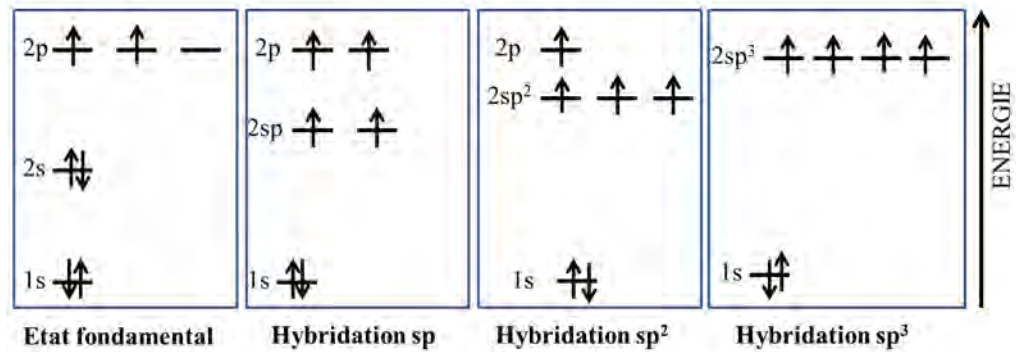


Figure 2: Configurations électroniques de l'atome de carbone à l'état fondamental et à l'état d'hybridation sp , sp^2 , sp^3 (de gauche à droite)

Dans le cas de l'hybridation sp^3 , l'orbitale $2s$ et les trois orbitales $2p$ se mélangent de façon à ce que l'on obtienne quatre orbitales hybrides sp^3 dont les énergies (équivalentes) sont la moyenne des énergies de l'orbitale $2s$ et des trois orbitales $2p$. Les quatre orbitales sp sont orientées selon quatre axes dirigés vers les sommets d'un tétraèdre régulier et faisant entre eux un angle de $109,5^\circ$ (Figure 3) (Brown, 1999) (McMurry, 2003) (McMurry & simanek, 2007) (Krausz, Benhaddou, & Granet, 2015) (Harold, Lachapelle, Després, & Liao, 2008).

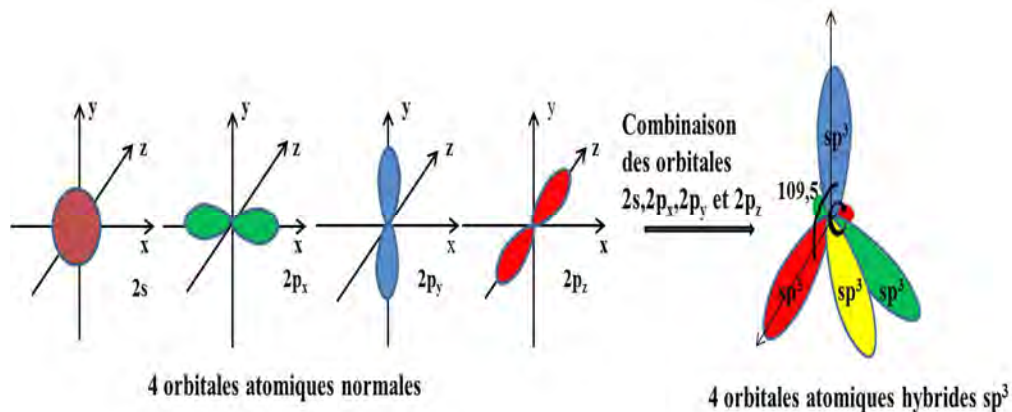


Figure 3 : Représentation d'un atome de carbone à l'état d'hybridation sp^3 .

La construction de la molécule de méthane se fait par la fusion axiale entre chaque orbitale atomique hybride sp^3 et une orbitale $1s$ (provenant d'un atome d'hydrogène. Figure 4).

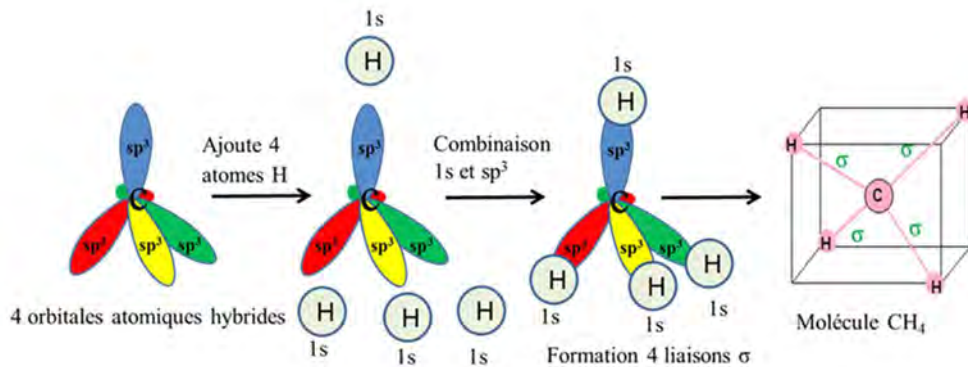


Figure 4: La structure de la molécule de méthane

Dans le cas de l'hybridation sp^2 (Figure 5) (Depovere , 2005) (Arnaud, Jamart-Grégoire , Bodiguel , & Brosse, 2009), l'orbitale $2s$ et deux des trois orbitales $2p$ se mélangent, conduisant à trois orbitales atomiques hybrides sp^2 et formant une géométrie moléculaire trigonale plane où les angles de liaison sont tous de 120° . L'orbitale $2p$ non hybridée est orientée perpendiculairement au plan défini par les trois orbitales sp^2 . On choisit la molécule d'éthylène C_2H_4 comme exemple de l'hybridation sp^2 (cf. figure 5 où l'atome de carbone est trigonal (lié à trois autres atomes)). Chaque atome de carbone forme avec ses voisins deux types de liaisons « σ » et « π ». La liaison « σ » provient de la combinaison des orbitales atomiques hybrides sp^2 . Les liaisons « σ » sont les liaisons covalentes les plus fortes. Les orbitales moléculaires $2p_z$ se recouvrent latéralement pour former des doubles liaisons liantes (π) de plus basse énergie et anti liantes (π^*) de plus haute énergie (cas de l'éthylène, Figure 6).

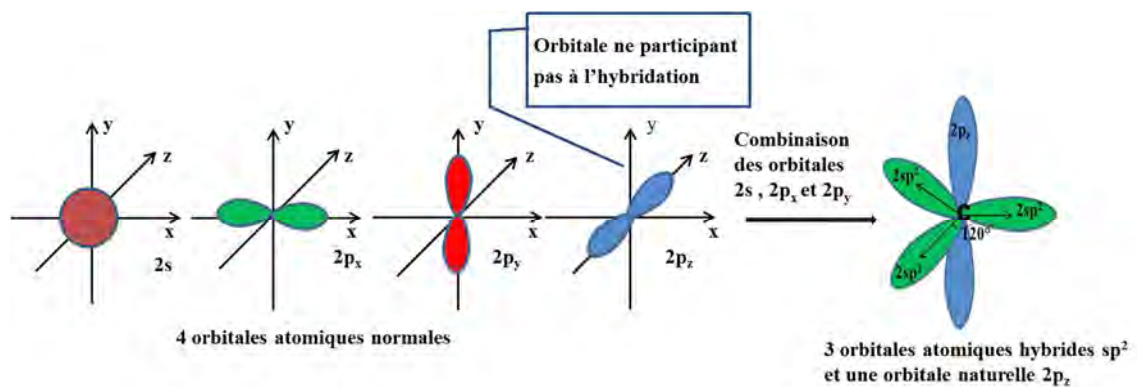


Figure 5 : Représentation d'un atome de carbone à l'état d'hybridation sp^2

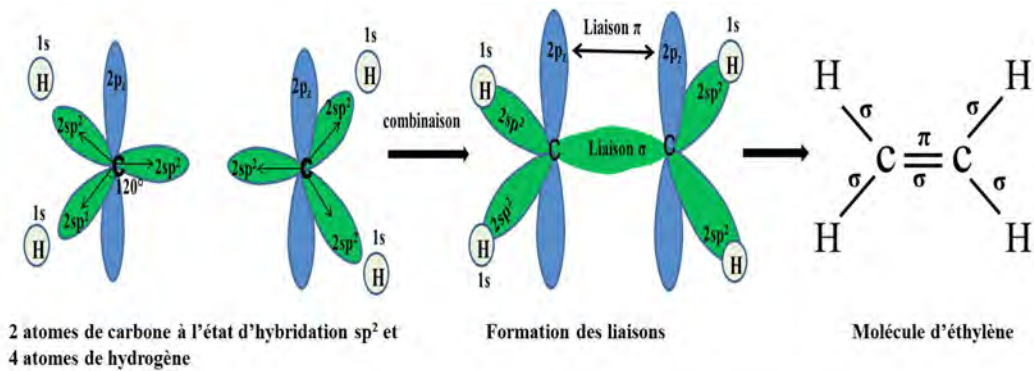


Figure 6 : La structure de la molécule d'éthylène

Enfin, le cas de l'hybridation sp (Figure 7) (Flamand & Bilodeau, 2008) (Bruice, Ouellet, & Gagnon, 2012) où une orbitale $2s$ se combine avec une orbitale $2p$ en construisant deux orbitales hybrides sp qui se situent sur le même axe et formant un angle de 180° entre elles. Les deux orbitales non hybridées $2p$ se trouvent dans un plan perpendiculaire à l'axe formé par les deux orbitales hybrides sp de la molécule d'acétylène C_2H_2 . Ceci est un exemple type d'hybridation (Figure 8).

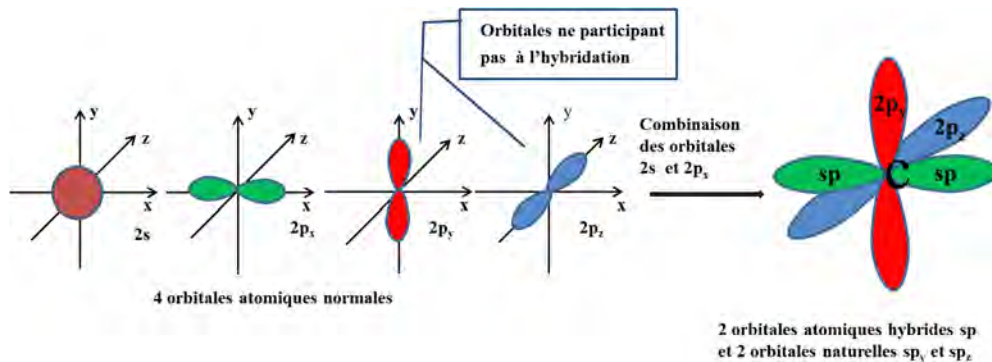


Figure 7 : Représentation d'un atome de carbone à l'état d'hybridation sp

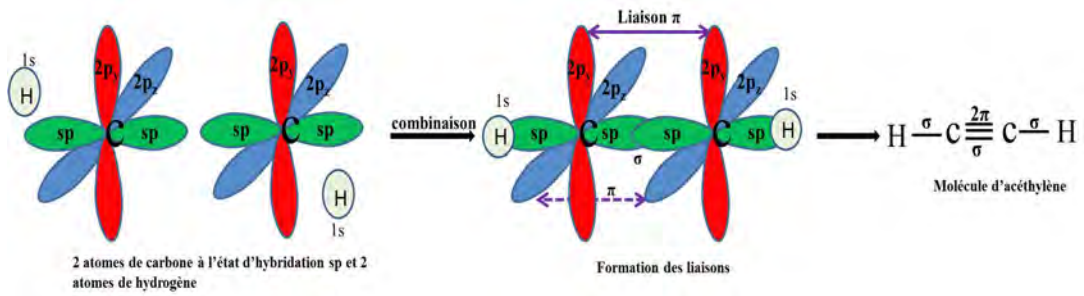


Figure 8 : Structure de la molécule d'acétylène

1.1.2. π -conjugaison

Dans un matériau organique saturé (comme l'éthane, voir figure de gauche), les atomes de carbone sont disposés dans une séquence de type -C-C-C-C-C-, où "-" représente une paire d'électrons responsable des liaisons entre les atomes de carbone. Dans ces conditions, tous les électrons sont liés aux atomes et le matériau est considéré comme un isolant électrique. Cependant, dans un matériau organique insaturé (Figure 9) une séquence comme -C=C-C=C-C- est possible ("=" représente deux paires d'électrons) (Schols, 2011). Ces matériaux, caractérisés par l'alternance des liaisons chimiques simples (C-C) et doubles (C=C), sont dits « π -conjugués ». L'exemple le plus simple d'un tel système est le poly acétylène.

Dans des systèmes conjugués, les orbitales π sont idéalement étendues sur la molécule complète (la " π -orbitale moléculaire") et des nuages électroniques délocalisés sont créés. La conduction intramoléculaire est assurée par les électrons qui peuvent circuler librement dans les recouvrements de nuages d'électrons π . Alors que la conduction intermoléculaire est assurée par les sauts des électrons entre les molécules grâce à une excitation électronique facile ($\pi - \pi^*$ dans le visible) (Choukri, 2008).

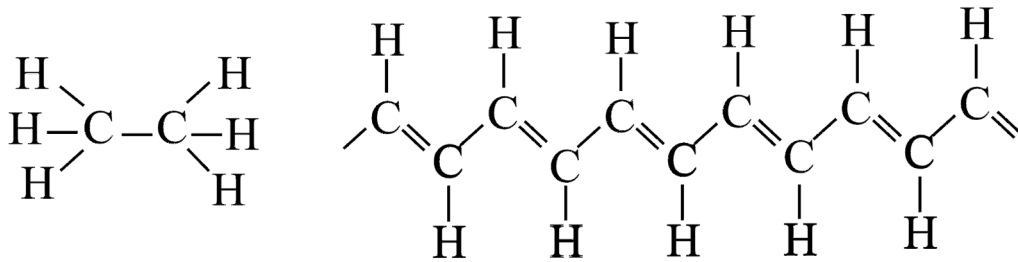


Figure 9 : Ethane (à gauche) et poly acétylène (à droite)

1.1.3. Niveaux d'énergie HOMO/LUMO

La Figure 10 montre l'existence de deux niveaux orbitaux entre les niveaux (π et π^*) :

- 1- Le niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) est le niveau de l'orbitale occupée de plus grande énergie ;
- 2- Le niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) est le niveau de l'orbitale inoccupée de plus basse énergie.

Les concepts LUMO et HOMO sont similaires aux bandes de conduction et de valence dans les semi-conducteurs inorganiques dans le sens où ils sont des états d'énergie à travers lesquels les électrons et les trous peuvent être transportés, respectivement. L'écart entre ces deux niveaux définit le gap qui se situe typiquement entre 2 et 3 eV dans les semi-conducteurs organiques électroluminescents. Ce gap représente l'énergie minimale nécessaire pour produire un courant, c'est-à-dire la circulation d'un électron vers un trou libre (Pereira, 2012).

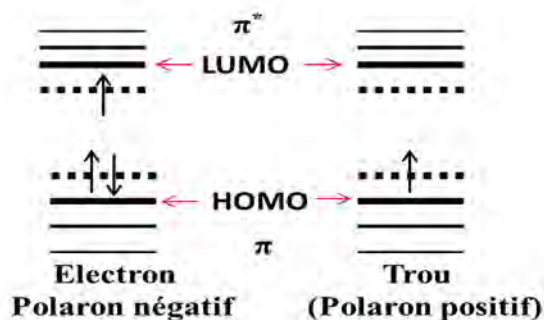


Figure 10 : Schéma énergétique des polarons dans un système π -conjugué

1.1.4. Définition du polaron

L'injection d'une charge (positive ou négative) dans une molécule π -conjuguée distord localement cette molécule ainsi que son entourage qui se « polarise » (déplacement des ions dont la charge est de signe opposé à la charge injectée) et qui se réarrange aussi au niveau vibrationnel. L'ensemble, constitué par la charge injectée et la distorsion locale qui lui est associée, est appelé "polaron". La figure 10 montre un polaron positif (trou) et un polaron négatif (électron) dont les niveaux d'énergie sont décalés légèrement par rapport aux niveaux HOMO et LUMO respectivement (Alexandrov, 2007).

1.1.5. Les excitons dans les semi-conducteurs organiques

L'interaction coulombienne entre deux polarons de signes opposés crée un exciton soit à l'état singulet ($\text{spin}=0$), soit à l'état triplet ($\text{spin}=1$) où le spin d'un électron unique est de $\pm 1/2$ ($s=1/2$), (Figure 11). Un exciton est une quasi particule neutre. Dans le cas de semi-conducteurs organiques, les charges constituant l'exciton sont fortement localisées au contraire de semi-conducteurs inorganiques où la paire électron-trou est faiblement liée. L'exciton est alors de type "Wannier-Mott" alors que, dans les matériaux organiques, l'exciton est de type "Frenkel". Ce dernier s'étend sur un rayon de l'ordre du nanomètre avec une énergie de liaison, entre l'électron et le trou, supérieure ou égale à 1 eV ce qui correspond à la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO (Kanaan, 2009).

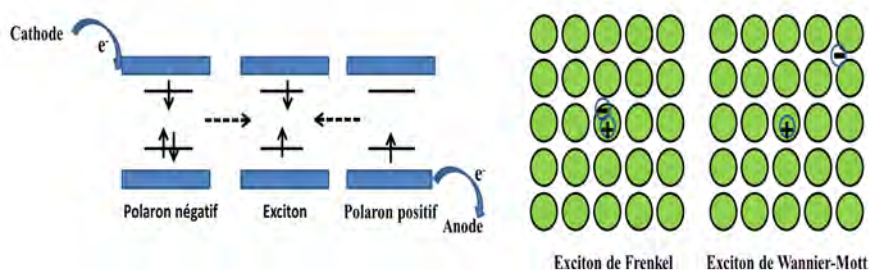
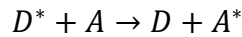


Figure 11 : Formation d'un exciton (à gauche) et de deux types différents d'exciton (à droite)

1.1.6. Transfert d'énergie des excitons

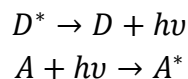
Le transfert d'énergie des excitons peut être classé en deux catégories : les transferts non radiatifs et les transferts radiatifs. Ce transfert se produit entre deux molécules, dont l'une est en état excité (donneur) D^* , et l'autre se comporte comme un accepteur (d'excitation) A , selon la relation :



Où D et D^* sont respectivement les donneurs à l'état fondamental et à l'état excité et A et A^* sont respectivement les accepteurs à l'état fondamental et à l'état excité (Laquai, Park, & Kim, 2009).

1.1.6.1. Transfert d'énergie radiatif

Le transfert d'énergie radiatif s'effectue généralement à des distances longues (>10 nm) à partir de deux molécules impliquées dans le transfert et qui ne possèdent pas une interaction directe. Ce transfert est un processus de réabsorption du photon qui peut se produire sur une bande spectrale illimitée sous conditions que le spectre d'émission de la molécule donneuse excitée (émission de photon) et que le spectre de la molécule accepteuse (absorption de photon) se recouvrent. Le taux de transfert d'énergie radiatif est déterminé par le rendement quantique de l'émission du donneur et du coefficient d'absorption de l'accepteur.



1.1.6.2. Transfert non radiatif

Les transferts non radiatifs dominent généralement sur une plage plus courte (<10 nm). Ils peuvent être divisés en deux types : transfert d'énergie Förster et transfert d'énergie Dexter.

1.1.6.2.1. *Transfert d'énergie Förster*

Le transfert d'énergie de type Förster est un transfert d'énergie résonant qui se produit par l'interaction dipôle –dipôle (distance 1-10nm). Initialement, le donneur est dans un état excité (D^*) et l'accepteur est dans l'état fondamental (A). La transition d'un photon (sans être observé) provenant du donneur à l'accepteur se produit lorsque les deux fonctions d'onde interagissent et font osciller la fonction d'onde de l'accepteur et du donneur à la même fréquence, d'où l'expression « transfert d'énergie résonant ». Ce type de transfert nécessite un bon recouvrement spectral entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption d'accepteur. Après la transition, le donneur reste dans l'état fondamental et l'accepteur se déplace vers l'état excité (Johnson , 2008).

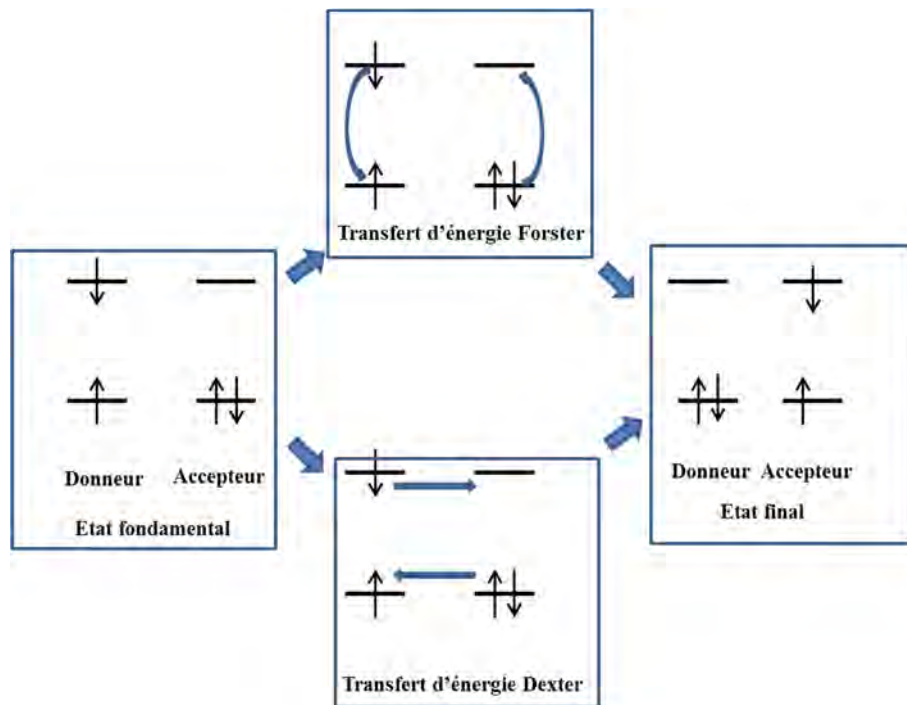


Figure 12 : Transferts d'énergie de type Förster et Dexter

1.1.6.2.2. *Transfert d'énergie Dexter*

Le transfert d'énergie "Dexter" est un transfert d'énergie basé sur l'échange physique des électrons entre le donneur et l'accepteur. Un électron, à partir de l'état excité de donneur, se déplace vers l'accepteur. Dans le même temps, un électron à partir de l'état fondamental d'accepteur se déplace vers le donneur (Figure 12). Afin d'atteindre ces

transferts d'électrons, la séparation entre les molécules de donneur et d'accepteur doit être courte (moins de 1nm). Ce type de transfert nécessite un chevauchement important entre les fonctions d'onde des molécules voisines.

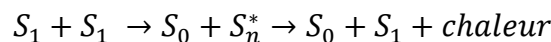
Bien que le transfert d'énergie Dexter puisse s'appliquer à un transfert singulet-singulet, il n'est pas un mécanisme dominant en raison de son taux significativement faible par rapport au taux de transfert d'énergie Förster. En revanche, le transfert d'énergie Dexter est le mécanisme prédominant de transfert pour le transfert d'énergie d'excitons triplet et le seul mécanisme qui permette le transfert d'énergie triplet-triplet entre le donneur et l'accepteur (Meng H.-F. , 2012).

1.1.6.3. Annihilation

Le transfert d'énergie se produit non seulement entre un donneur (dans un état excité) et un accepteur (dans l'état fondamental) comme précédemment mentionné. Mais il peut également se produire des transitions entre deux états excités (un donneur excité et un accepteur excité) qui donnent un donneur avec un niveau d'énergie plus élevée et un accepteur à l'état fondamental. Ce processus de transfert d'énergie est connu comme "annihilation" et il devient d'autant plus important que la densité d'excitation est élevée (King, Dai, Rothe, & Monkman, 2007).

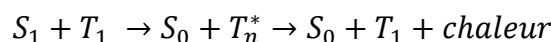
L'annihilation entre excitons peut être classée en trois types, annihilation singulet-singulet (ASS), annihilation singulet-triplet (AST) et annihilation triplet-triplet (ATT).

L'annihilation (ASS) se produit selon la relation :



Où S_0 représente l'état fondamental de l'exciton singulet et S_1 représente le premier état excité de l'exciton singulet et S_n^* représente l'état excité n de l'exciton singulet.

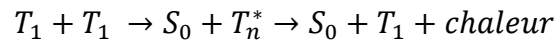
La même chose pour l'annihilation singulet-triplet(AST) :



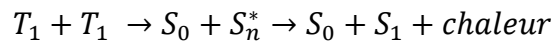
Le mécanisme de transfert d'énergie pour un processus d'annihilation impliquant un exciton singulet tend à se produire par l'intermédiaire d'un transfert d'énergie Förster. Un exciton singulet transfère son énergie à un autre exciton qui, à son tour, va se déplacer vers un état excité supérieur. Ensuite, l'exciton se désexcite et passe d'un état excité supérieur vers un état excité inférieur. Cette transformation s'accompagne de chaleur ; ce processus est appelé "conversion interne".

L'annihilation (ATT) peut avoir deux issues :

- La première aboutit à un état excité triplet et un état fondamental. Ce processus est aussi appelé triplet quenching :



La seconde aboutit à un état excité singulet et un état fondamental, ce processus est dit à "fluorescence retardée" :



Puisque la durée de vie d'un exciton triplet est plus longue que celle d'un exciton singulet, la fluorescence correspondante obtenue par le processus (ATT) a une durée de vie plus longue, d'où le terme fluorescence retardée. L'annihilation (ATT) est basée sur le transfert d'énergie Dexter.

1.1.7. Transport des charges

Les semi-conducteurs organiques sont des solides moléculaires avec des propriétés spécifiques de transport de charge, en raison de la faible interaction moléculaire. Il existe deux modèles physiques habituellement utilisés pour étudier le transport de porteurs de charges dans les semi-conducteurs organiques (Roth, 1991) (Coropceanu, et al., 2007) (Ortmann, Bechstedt, & Hannewald, 2010).

1.1.7.1. Transport par bande

Ce modèle est uniquement appliqué à un système fortement délocalisé dans lequel le libre parcours moyen de porteurs de charge dépasse de façon significative la distance intermoléculaire de réseau. La délocalisation de porteurs de charge dépend de la liaison

intermoléculaire et de l'intégrale de recouvrement entre les molécules. Dans un système fortement délocalisé, la faible interaction intermoléculaire conduit à une bande passante étroite. En théorie, dans ce cas, la mobilité des charges μ_b , dépend de l'intégrale de recouvrement, de la distance intermoléculaire et de la température. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\mu = \frac{q\lambda}{KT} * \frac{Ja}{\hbar}$$

Où q est la charge élémentaire, λ est le libre parcours moyen, K est la constante de Boltzmann, T est la température, J est l'intégrale de recouvrement entre les molécules, a est la distance intermoléculaire et \hbar est la constante de Planck réduite.

1.1.7.2. Transport par saut

La présence de défauts et la structure non cristalline des polymères organiques conduisent à la formation d'états localisés. Le transport de charges entre ces états localisés est assuré par le saut « hopping » de porteurs de charges « polarons » entre les molécules. Dans ce cas, le libre parcours moyen des porteurs de charge est de l'ordre de la distance intermoléculaire de réseau et la mobilité des porteurs de charge dépend de leur énergie. Elle augmente si la densité des états voisins (dans l'espace) est grande, et / ou s'il y a des états disponibles à faible énergie. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\mu_h \propto \left(\frac{qa^2}{\hbar KT} \right) T^{-m} e^{\left(\frac{-E}{2KT} \right)}$$

Où q est la charge élémentaire, a est la constante de réseau, K est la constante de Boltzmann, T est la température absolue, \hbar est la constante de Planck réduite, E est l'énergie de liaison polaron, m est un facteur qui varie de 0 ou 0,5 selon la relaxation de porteur de charge où $m=0$ quand il n'y a pas de relaxation et $m=0.5$ quand le processus de relaxation est terminé.

Dans les solides organiques, le transport de porteurs de charges est déterminé par la concurrence entre localisation et délocalisation (transport par saut ou par bande). Dans les cristaux moléculaires organiques, tel que l'anthracène, les porteurs de charge sont fortement délocalisés. Ainsi, la mobilité est élevée ($\mu \sim 1 \text{ cm}^2 / \text{V s}$). A contrario, les porteurs de charge dans les matériaux organiques amorphes sont localisés en raison de la faiblesse des interactions intermoléculaires. Dans ce cas, le processus de saut domine le

transport de charges et la mobilité est généralement beaucoup plus faible ($\mu \ll 1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$).

1.1.8. Origine et distribution des pièges dans les solides organiques

Plusieurs sources de pièges ont été identifiées dans les solides organiques comme les impuretés liées au « dopage », les défauts de structure, les auto- pièges (formation de polarons) et les pièges coulombiens. Le transport des charges électriques est toujours accompagné de la capture de porteurs de charges dans des états d'énergie localisés. Les porteurs de charge peuvent être libérés après une période de rétention (de l'ordre de μs) ou peuvent être recombinaison avec des charges de signe opposé. Si le taux de la libération est supérieur au taux de la recombinaison, l'état localisé forme un piège à électron (trou). Alors que si le taux de recombinaison est dominant, l'état d'énergie forme un centre de recombinaison (Schmeche & Von Seggern, 2004).

Les porteurs de charges piégés ne participant plus à la conduction électrique, les pièges affectent fortement le transport des charges. Le niveau d'énergie des pièges se situe dans un gap d'énergie entre les deux niveaux HOMO et LUMO. Nous allons distinguer deux types de pièges selon la position dans le gap d'énergie :

- 1) Piège à électron : chaque état d'énergie localisé au-dessous de la bande de conduction et qui est apte à capturer un électron représente un piège à électron ;
- 2) Piège à trou : chaque état d'énergie localisé au-dessus de la bande de valence et qui est capable de capturer un trou représente un piège à trou.

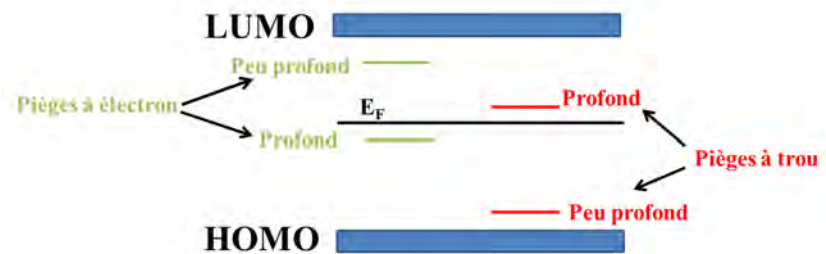


Figure 13 : Piège à électron et piège à trou dans un matériau organique

Les pièges à électrons (ou de trous) peuvent être profonds, si leur niveau d'énergie est proche du milieu de la bande interdite à l'équilibre thermodynamique ou peuvent être

peu profond si leur niveau d'énergie est proche de la bande de conduction (ou de valence). La Figure 14 représente des pièges à électron profond et peu profond à l'équilibre thermodynamique et hors équilibre (tension relativement élevée qui provoque le décalage du niveau de Fermi¹ vers la bande de conduction).

Remarques :

- ❖ Les pièges sont neutres quand ils sont vides et chargés quand ils sont remplis. Dans un régime proche de l'équilibre thermodynamique (faible tension appliquée), la plupart des pièges à électrons peu profonds qui correspondent à un niveau d'énergie situé au-dessus du quasi-niveau de Fermi E_{Fn0} , sont vides (neutre) au contraire de la plupart des pièges à électrons profonds (E_p situé au-dessous de E_{Fn0}), qui sont remplis (chargés) ;
- ❖ Dans un régime hors équilibre (tension élevée), certains des pièges à électron peu profonde sont remplis alors que tous les pièges à électron profonds sont remplis ;
- ❖ À l'équilibre thermodynamique, le nombre de charges piégées est égal au nombre de charges libérées, donc la relation suivante est réalisée (Moliton A. , 2010):

$$n_p = \frac{N_p}{1 + p/cn_l}$$

Où :

n_p : La densité volumique de pièges occupés

N_p : La densité de pièges volumique (occupés et non-occupés)

p : La probabilité de "dépiégeage" à partir d'un piège occupé

c : Le coefficient de capture d'une charge par un piège non occupé

n_l : La densité des charges libres.

¹¹ Le niveau de Fermi est une caractéristique propre à un système qui traduit la répartition des électrons dans ce système en fonction de la température.

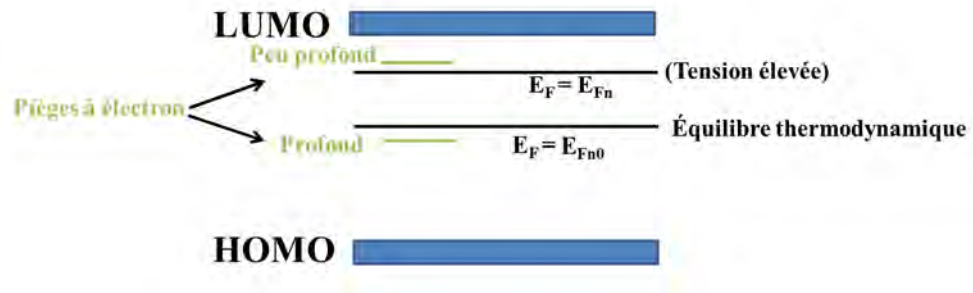


Figure 14 : Distribution des niveaux d'énergie pour les pièges peu profonds et profonds

Dans le chapitre suivant, nous allons détailler l'effet des pièges sur le transport de charges.

1.2. LES DIODES ELECTROLUMINESCENTES ORGANIQUES (OLEDs)

1.2.1. Principe général de fonctionnement des OLEDs monocouches

Une diode électroluminescente organique (OLED, Organique Light-Emitting Diode) se compose de plusieurs couches semi-conductrices organiques en structure sandwich entre deux électrodes dont l'une (au moins) est transparente. La Figure 15 représente la structure la plus simple d'une OLED (monocouche) qui se compose d'une couche organique émissive prise en sandwich entre une anode et une cathode. Le mécanisme d'électroluminescence peut être résumé par les processus suivants :

1. Lorsqu'un champ électrique est appliqué entre les électrodes, les électrons et les trous sont injectés respectivement depuis la cathode et l'anode dans la couche organique. Cette injection forme des polarons positifs et négatifs ;
2. Le transport des polarons s'effectue dans la couche organique jusqu'à leur zone de recombinaison ;
3. Les excitons se forment lors de rencontre entre les polarons positifs et les polarons négatifs ;

4. La désexcitation de ces excitons produit une émission de lumière dont la couleur dépend du gap d'énergie de la couche émissive (Ainsebaa, 2010) (Vaufrey, 2003).

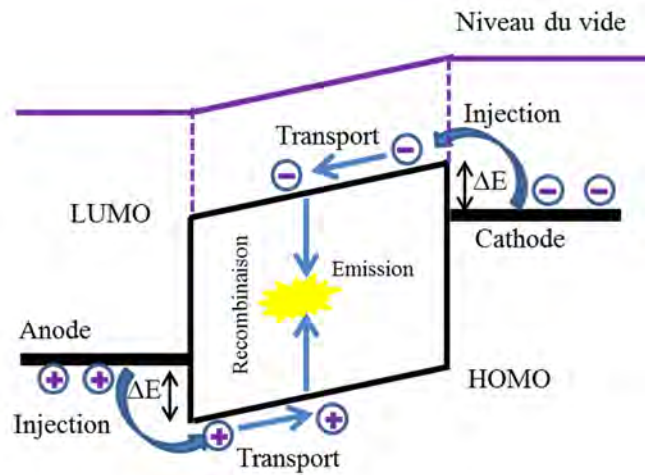


Figure 15 : Schéma de principe de fonctionnement d'une OLED monocouche.

La structure monocouche possède plusieurs inconvénients. Par exemple, au niveau de l'équilibre de transport de charges, la mobilité des électrons et la mobilité des trous sont différentes, ce qui induit une recombinaison des charges au voisinage de l'électrode injectrice des charges lentes (Figure 16), et ce qui produit aussi le phénomène de quenching. De plus, les charges doivent franchir une barrière d'énergie assez importante ce qui impose une tension seuil assez élevée.

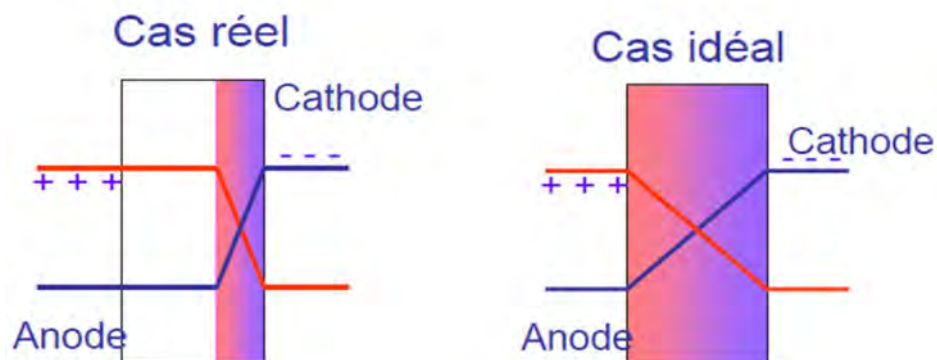


Figure 16: la zone de recombinaison des charges est plus proche de la cathode car la mobilité des trous est plus importante que celle des électrons

L'utilisation d'une structure plus complexe, composée de plusieurs couches organiques, va permettre de corriger ces inconvénients. La figure 17 représente une OLED à cinq couches organiques qui combine la présence d'une cathode, d'une couche d'injection

d'électrons (EIL), d'une couche de transport d'électrons (ETL), d'une couche émettrice (EML), d'une couche de transport de trous (HTL), d'une couche d'injection de trous (HIL) et d'une anode (ITO). Certaines OLEDs peuvent contenir une couche de blocage de trou et une couche de blocage d'électron pour atteindre les performances souhaitées (Huby, 2006) (Blochwitz, 2001) (Flämmich, 2011).

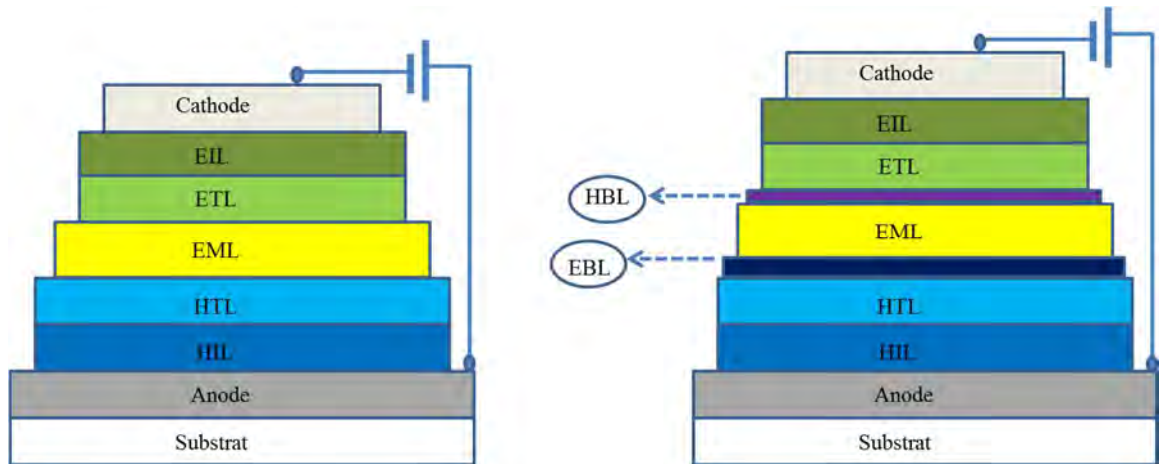


Figure 17 : OLEDs multicouches : à gauche, une OLED à cinq couches et à droite une OLED à sept couches incluant deux couches de blocage (HBL/EBL : Hole/Electron Blocking Layer).

En effet, la plupart des recherches actuelles sur les OLED se concentre sur le développement de l'architecture la plus simple possible, avec un processus facile à maîtriser et un meilleur rendement.

1.2.2. Types de semi-conducteurs organiques

On distingue deux types de matériaux organiques utilisés dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques organiques :

1. Les petites molécules dont la masse molaire est petite ($M < 1000 \text{ g/mol}$), dans ce cas, la technique utilisée pour la réalisation des couches organiques est l'évaporation thermique sous vide, l'utilisation de cette technique limite la possibilité de produire des OLEDs de grande surface, mais elle permet le dépôt de films homogènes, bien contrôlés, et la construction de structures multicouches complexes. Les petites

molécules utilisées classiquement pour la fabrication des OLEDs sont (Geffroy, le Roy, & Prat, 2006) (Figure 18) :

- Alq₃ (8-tris-hydroxyquinoline-aluminium) servant comme matériau émetteur et transporteur d'électrons (Yawalkar, Dhoble, Thejo Kalyani, Atram, & Kokode, 2013);
- TPD (N, N'-diphényl-N,N'-(3-méthylphényl)-1,1'-biphényl-4,4'-diamine) (Tsuboi, Bansal, & Penzkofer, 2009), le NPB (4,4-bis [N-(1-naphthyl)-N-phenylamino] biphenyl) (Nakayama, et al., 2012) et le MTDATA (4,4',4''-tris (N-3-méthylphényl-N-phenylamino) triphenylamine) (Kuwabara, Ogawa, Inada, Noma, & Shirota, 1994) qui servent comme matériaux transporteurs de trous ;
- Le CuPc (la phthalocyanine de cuivre) qui sert comme couche d'injection de trous (Tadayyon , et al., 2004) ;
- Le BCP (la bathocupuroïne) qui sert comme couche de blocage des trous (Kim, Kim, Lee, & Kwon, 2008) :

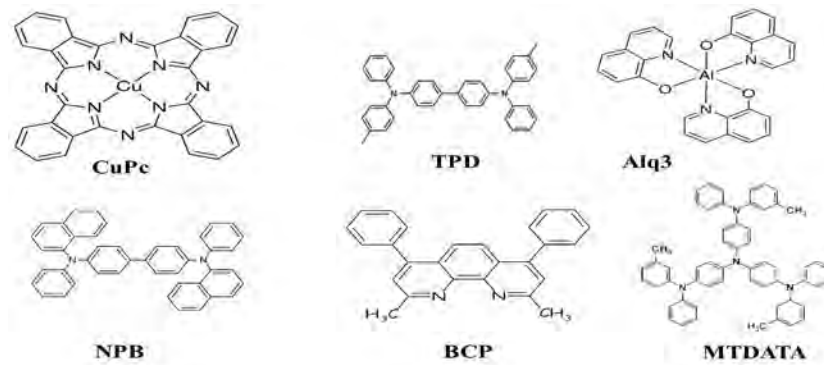


Figure 18 : Représente les petites molécules les plus utilisées dans la fabrication des OLEDs.

2. Les polymères dont la masse molaire est grande. Dans ce cas, on ne peut pas utiliser l'évaporation thermique pour la fabrication de couche organique parce que les liaisons du polymère ne peuvent pas résister à de fortes températures. La technique utilisée, est le "spin-coating" (tournette) (Chang, Pai, Chen, & Jenekhe, 2005). Cette méthode est plus adaptée à la formation de films de grande surface, le vide n'est pas nécessaire et les matériaux émissifs peuvent également être appliqués sur le substrat par l'impression jet d'encre. Toutefois, comme l'application des couches suivantes tend à

dissoudre celles déjà présentes, la formation de structures multicouches par cette technique reste difficile. La cathode métallique est déposée par évaporation thermique sous vide. Les polymères utilisés classiquement pour la fabrication des OLEDs) sont :

- Le poly-fluorène (PF) qui sert comme couche émissive dans le bleu (Fan, Sun, Wang, Yang, & Cao, 2007) ;
- Le poly (2-méthoxy-5-(2'-éthyl-hésoxy) -1,4-phénylène vinylène (MEH-PPV) qui sert comme couche émissive dans le jaune-orangé (Jung, Yates, Samuel, & Petty, 2001) ;
- Le polyvinyle carbazole (PVK) qui sert comme couche de transport de trous (Khalifa, Vaufrey, Bouazizi, Tardy, & Maaref, 2002) ;
- Le PEDOT- PSS poly (3,4-éthylènedioxythiophène) dopé au poly (styrène sulfonate) qui sert comme couche d'injection de trous (Wu, et al., 2011) (De Kok, et al., 2004) ;
- Le CN-PPV cyano-polyparaphénylène (vinylène) qui sert comme couche de transport d'électrons (Peng & Galvin, 1998) (Figure 19).

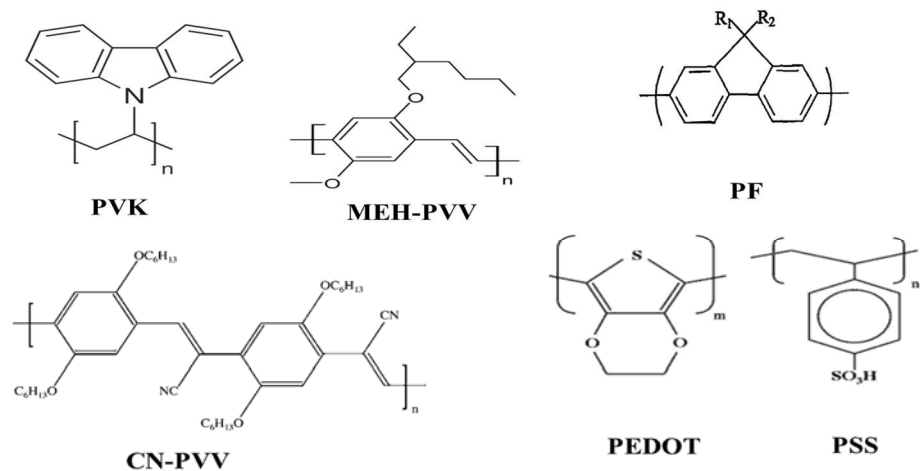


Figure 19 : Polymères utilisés classiquement dans la fabrication des OLEDs à base de polymère.

1.2.3. . Le choix des électrodes

L'importance du choix des électrodes provient de la dépendance entre les travaux de sortie des électrodes et l'injection des charges dans les couches organiques. Cette

dépendance influence fortement la tension de fonctionnement et l'efficacité lumineuse. Pour avoir une injection équilibrée et efficace, il faut que le travail de sortie de l'anode et de la cathode soient respectivement proches des niveaux HOMO et LUMO du matériau organique (He, 2015).

1.2.3.1. L'anode

L'anode est généralement réalisée à partir d'une couche d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) (Lu & Yokoyama, 2004) (Tak, Kim, Park, Lee, & Lee, 2002), déposée sur un substrat de verre ou de plastique.

Les exigences générales pour qu'un matériau puisse servir d'anode sont (Nagamoto, Maruta, & Omoto, 1990) :

1. Bonne conductivité afin de réduire la résistance de contact ;
2. Travail de sortie élevée ($W_M > 4.1\text{eV}$) pour assurer une injection efficace des trous ;
3. Bonne stabilité, à la fois thermique et chimique ;
4. Bonne propriété filmogène pour assurer un bon contact avec la couche organique adjacente ;
5. Transparence.

L'anode en ITO satisfait aux trois conditions : transparence ($> 80\%$ entre 400-800 nm), conductivité (sa résistance est comprise entre 10-20 Ω/\square) et adéquation de son travail de sortie au niveau HOMO avec plupart des polymères conjugués (4,7 – 5,2 eV). L'utilisation de l'ITO permet l'émission de lumière à travers l'électrode. Toutefois, une diffusion de l'indium ou de l'oxygène de cet oxyde est possible vers les couches organiques, ce qui cause leur détérioration. De plus, sa surface est souvent rugueuse et inhomogène.

1.2.3.2. La cathode

Puisque la cathode ne nécessite généralement pas d'être transparente, les contraintes sur les matériaux de cathode sont également plus faibles que sur les matériaux destinés à l'anode. En général, les matériaux utilisés pour la cathode sont des métaux purs ou des alliages métalliques. Les exigences relatives aux matériaux utilisés pour la cathode sont :

1. Bonne conductivité ;
2. Faible travail de sortie pour assurer une injection efficace des électrons ;
3. Bonne stabilité, à la fois thermique et chimique ;
4. Bonne propriété filmogène pour assurer un bon contact avec la couche organique ;
5. Bonne réflectivité (Meng & Norman , 2007).

De nombreux métaux peuvent jouer le rôle de cathode pour une OLED (Tableau 1). Le calcium est le métal le plus utilisé pour la cathode grâce à son faible travail de sortie (2,9 eV) ce qui permet d'améliorer l'injection des électrons au sein de la couche organique. Néanmoins, à cause de sa forte réactivité chimique, il est nécessaire de le protéger contre l'air (encapsulation). Pour cela, le calcium doit souvent être accompagné d'autres métaux tels que l'aluminium. L'utilisation de l'aluminium comme cathode réduit les performances car il a une grande valeur de travail de sortie (4,3 eV). Pour pallier à ce problème, on insère une fine couche de LiF (~ 1 nm) entre la couche organique et la cathode en Al (Park, Lee, Song, & Seoul, 2001) (Grozea, et al., 2002). Ceci facilite l'injection des électrons, car le LiF permet d'aligner le niveau de Fermi de l'aluminium avec le niveau LUMO de la couche organique (Hung, Tang, & Mason, 1997). Malgré le faible travail de sortie de Yb ($W_M=2.63$ eV), sa faible réflectivité l'empêche d'être une cathode convenable pour une OLED. Le tableau suivant permet de comparer le travail de sortie pour les métaux utilisables comme cathode :

Tableau 1 : Métaux utilisés comme cathode

Métaux	Cu	Ag	Al	Mg	Li	Ca	Sm	Yb
Travail de sortie (eV)	4.7	4.32	4.3	3.7	2.95	2.9	2.73	2.63

Stossel et al. ont montré que la luminance d'une OLED augmente quand le travail de sortie de la cathode diminue (Stossel, Staudigel, Steuber, & Simmerer, 1999). (Figure 20).

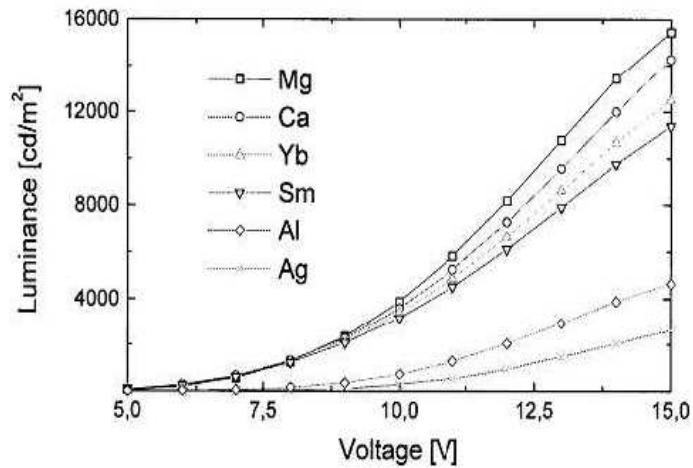


Figure 20 : La caractéristique I-V d'une OLED utilisant différentes cathodes.

Les matériaux les plus utilisés pour la cathode sont : Al ($W_M=4.3$ eV), LiF/Al ($W_M=3.6-3.8$ eV), Ca/Al, Mg/Ag ($W_M=2.9$ eV), Ba/Al ($W_M=2.6$ eV).

1.2.4. Injection et transport de charge

L'injection des charges à partir des électrodes est la première étape du fonctionnement d'une OLED et elle influence essentiellement le mécanisme d'émission de la lumière. Tout d'abord, nous allons définir les grandeurs qui caractérisent l'interface "électrode-semi-conducteur" (métal/organique) et conditionnent le transfert des charges dans la couche organique.

Les diagrammes des niveaux d'énergie d'un métal et d'un matériau organique sont représentés sur la figure 21. Le niveau du vide représente le niveau d'énergie correspondant à un électron libre fugitif extrait d'un matériau sans vitesse initiale, c'est-à-dire l'énergie potentielle de l'électron dans le vide juste à l'extérieur de la surface du matériau étudié. Le travail de sortie est l'énergie qu'il faut fournir à un électron situé au niveau de Fermi pour l'arracher d'un matériau et l'amener au niveau du vide. De la même façon que dans les semi-conducteurs inorganiques, l'affinité électronique d'un matériau organique est l'énergie qu'il faut fournir à un électron situé dans le niveau LUMO (de la bande de conduction dans les semi-conducteurs inorganiques), pour l'extraire du matériau et l'amener dans le niveau du vide sans vitesse initiale. Le potentiel d'ionisation d'un matériau organique est l'énergie qu'il faut fournir à un électron situé dans le niveau HOMO (de la bande de valence dans les semi-conducteurs inorganiques), pour l'extraire du matériau et l'amener dans le niveau du vide sans vitesse initiale (Tse, Cheung, & So, 2010).

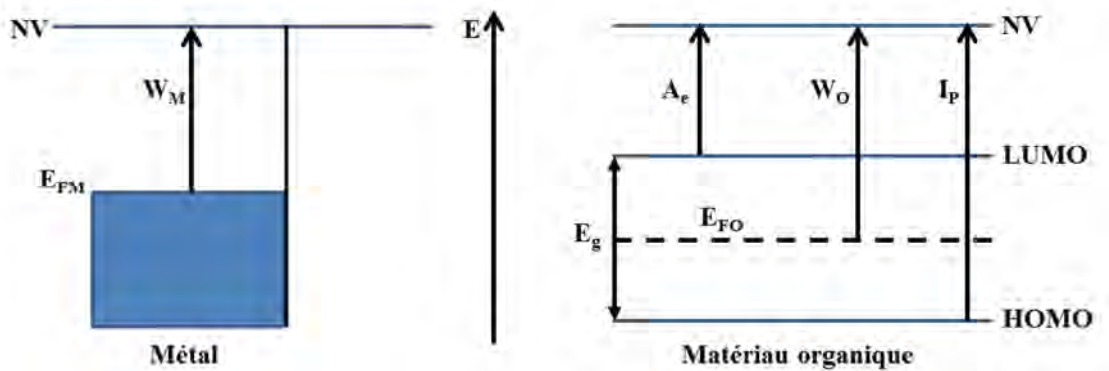


Figure 21 : Diagrammes énergétiques d'un métal à gauche et d'un matériau organique à droite.

La hauteur de la barrière pour l'injection d'électrons est déterminée par la différence entre la fonction de travail de la cathode et le niveau d'énergie LUMO. La hauteur de la barrière pour l'injection de trous est déterminée par la différence entre la fonction de travail de l'anode et le niveau d'énergie HOMO.

Nous avons ignoré la présence d'un dipôle à l'interface lors de la mise en contact d'un métal et un semi-conducteur organique (MO). Aucune interaction ne se produit à

l'interface MO et l'alignement des niveaux d'énergie des matériaux obéit au modèle classique de Mott-Schottky (Figure 22 a).

La hauteur de la barrière d'interface pour l'injection des électrons dans le semi-conducteur organique (φ_e) est donnée par la relation :

$$\varphi_e = W_M - A_e$$

Alors que la hauteur de la barrière d'interface pour l'injection des trous dans le semi-conducteur organique (φ_t) est donnée par la relation :

$$\varphi_t = I_P - W_M$$

Cependant, dans le cas réel d'un interface métal organique MO, l'alignement des niveaux d'énergie est souvent non réalisé en raison de la formation de dipôles à l'interface MO. Par conséquent, on a une déviation du niveau du vide (Figure 22 b). On a donc une chute de potentiel brutale (Δ) à travers la couche dipolaire et la hauteur de la barrière d'interface pour l'injection des électrons (φ_e) et des trous (φ_t) est donnée par les relations (Kahn, Koch, & Gao, 2003) :

$$\varphi_e = W_M - A_e - \Delta$$

$$\varphi_t = I_P - W_M + \Delta$$

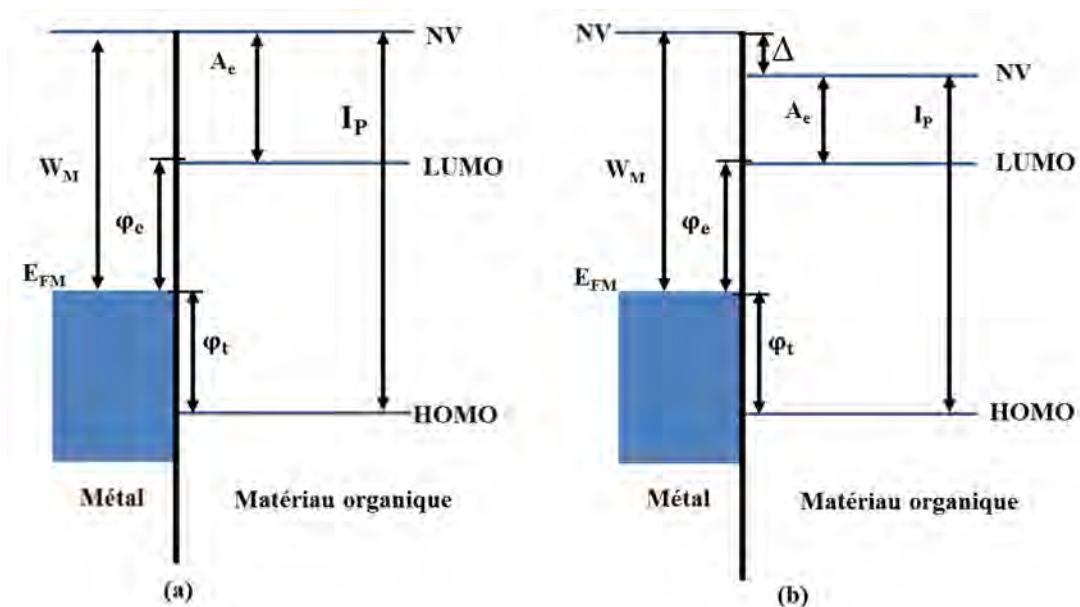


Figure 22: Diagrammes énergétiques d'interface métal-organique MO (a) sans la présence du dipôle d'interface (b) avec la présence dipôle d'interface

L'origine du dipôle d'interface reste mal définie. Il existe plusieurs hypothèses et son apparition peut provenir :

- 1- d'un transfert d'électrons entre le métal et la couche organique ;
- 2- de l'effet de la force de l'image ou de la modification de la surface du métal venant de la queue du nuage d'électrons à l'intérieur du métal ;
- 3- d'une interaction chimique à l'interface pouvant conduire à l'arrangement ou la formation de nouvelles liaisons ;
- 4- de l'existence d'états d'interface ;
- 5- d'un moment dipolaire permanent pouvant conduire à la formation d'un important dipôle d'interface.

L'alignement des niveaux d'énergie (métal-organique) est atteint à l'équilibre thermodynamique. Ceci se produit par le transfert des charges à travers l'interface MO, comme indiqué sur la figure 22. Le nombre d'électrons transférés dépend de la position relative des deux niveaux de Fermi avant le contact entre l'électrode et la couche organique, car, après la mise au contact, les électrons passent du matériau, dont le travail de sortie est le plus faible, au matériau dont le travail de sortie est le plus élevé pour atteindre l'équilibre thermodynamique.

En décrivant les diagrammes d'énergie d'un système (métal-organique), on considère que les deux matériaux n'interagissent pas fortement à l'interface, donc, on peut ignorer la présence d'un dipôle d'interface ($\Delta=0$). Ainsi, même s'il est possible de faire une analogie avec les notions de type "n" ou type "p" d'un semi-conducteur inorganique, celle-ci ne possèdent pas la même signification que dans les semi-conducteurs organiques.

Un semi-conducteur organique est dit de type "n" lorsque le niveau de Fermi est plus proche du niveau LUMO que du niveau HOMO, ceci facilite l'injection des électrons, alors qu'un semi-conducteur organique est dit de type "p" lorsque le niveau de Fermi est plus proche du niveau HOMO que du niveau LUMO, ceci facilite l'injection des trous (Ueno, Sueyoshi, Bussolotti, & Kera, 2013).

Nous allons étudier trois cas, qui se produisent lors de la mise en contact d'un métal et d'un matériau organique, en fonction de la position des niveaux de Fermi de chaque matériau (Reisdorffer, 2013) (Hummel, 2001) :

1. Le travail de sortie du métal W_M est égal au travail de sorti du matériau organique W_O . Dans ce cas, quel que soit le type (p ou n) du matériau organique, les niveaux de Fermi sont alignés avant et après la mise en contact (Figure 23), donc l'équilibre thermodynamique est atteint sans aucun échange de charges et les bandes ne souffrent d'aucune courbure. Le système (métal-organique) est en régime dit "de bandes plates".

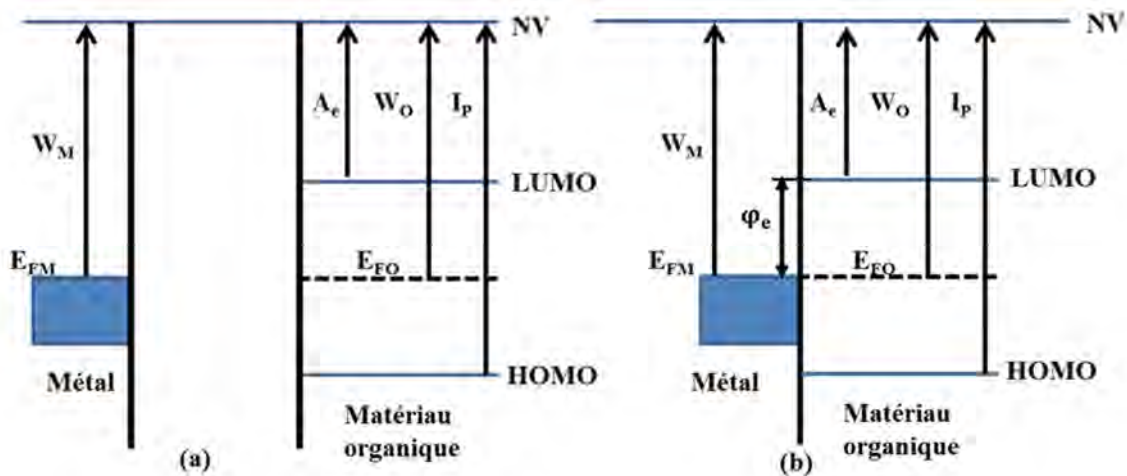


Figure 23: Contact métal-organique avec $W_M = W_O$ (a) avant le contact (b) après le contact.

2. Le travail de sortie du métal W_M est supérieur à celui du matériau organique W_O . La figure 24 (a) montre le diagramme d'énergie d'un système métal-organique « p » avant le contact et la figure 25 (a) montre le diagramme d'énergie d'un système métal-organique « n » avant le contact. Lors de la mise en contact, les électrons diffusent du matériau organique vers le métal jusqu'à alignement des niveaux de Fermi, et le système métal-organique se stabilise quand l'équilibre thermodynamique est atteint. Ceci crée, dans le métal, une zone de charge d'espace due à une accumulation d'électrons à l'interface. Dans le matériau organique, il apparaît alors une zone de charge d'espace positive qui varie en fonction du type du matériau utilisé et où, dans le matériau organique de type "n", cette zone correspond à un régime de déplétion de charge. Par contre, dans le matériau organique de type "p", cette zone correspond à un régime d'accumulation

de charges. La zone de charge ainsi créée est accompagnée d'une courbure vers la haut des niveaux HOMO et LUMO (Figures 24 (b) et (c)). Si on polarise le système métal-organique de type "p" par une tension négative ($V_O < V_M$) ou positive ($V_O > V_M$), le courant circule librement dans les deux sens au niveau du contact. Le contact est ohmique (Figures 24 (c) et (d)).

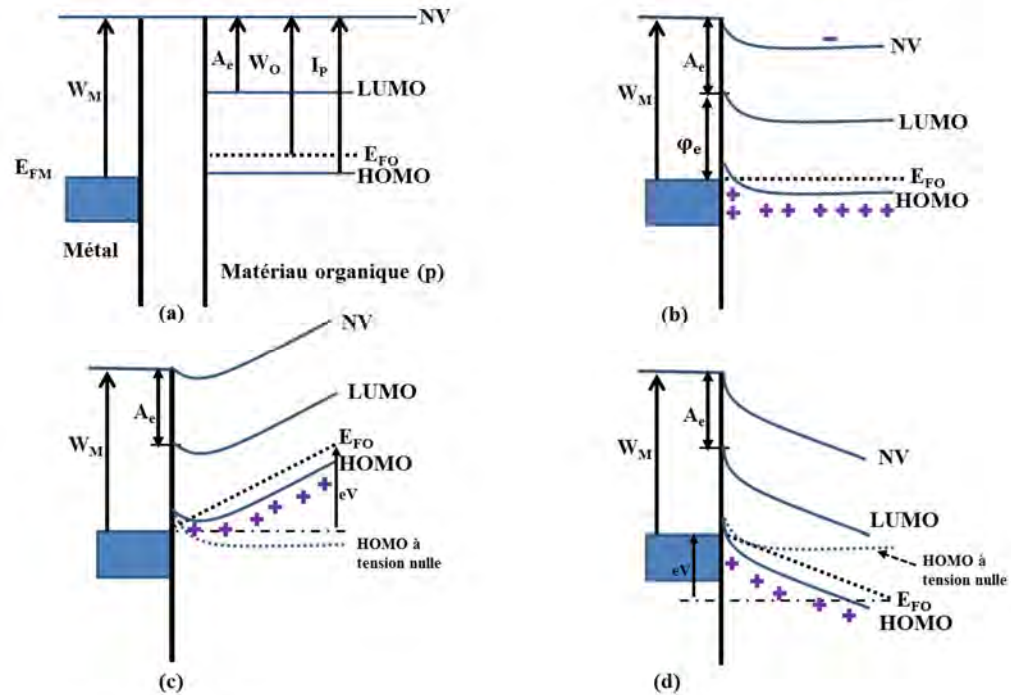


Figure 24: Contact métal-organique(p) avec $W_M > W_O$ (a) avant le contact (b) après à l'équilibre thermodynamique (c) sous polarisation avec une tension négative $V_O < V_M$ (d) sous polarisation avec une tension positive $V_O > V_M$.

Ce n'est pas le cas pour le système métal-organique de type "n" où la polarisation négative (Figure 25 (c)) ($V_M > V_O$) conduit à la réduction de la largeur de la zone de déplétion. La barrière de diffusion des électrons depuis le matériau organique diminue avec l'augmentation de la tension appliquée et un courant électrique passe donc du métal vers le matériau organique. Par contre, la polarisation positive (Figure 25 (d)) de ce système ($V_O > V_M$) augmente la largeur de zone de déplétion et la barrière de diffusion des électrons depuis le métal vers le matériau organique augmente. Le système est alors polarisé en inverse et le contact est dit "bloquant" ou redresseur (Grundmann, 2010) (Sze & Ng, physics of semiconductor devices, 2007).

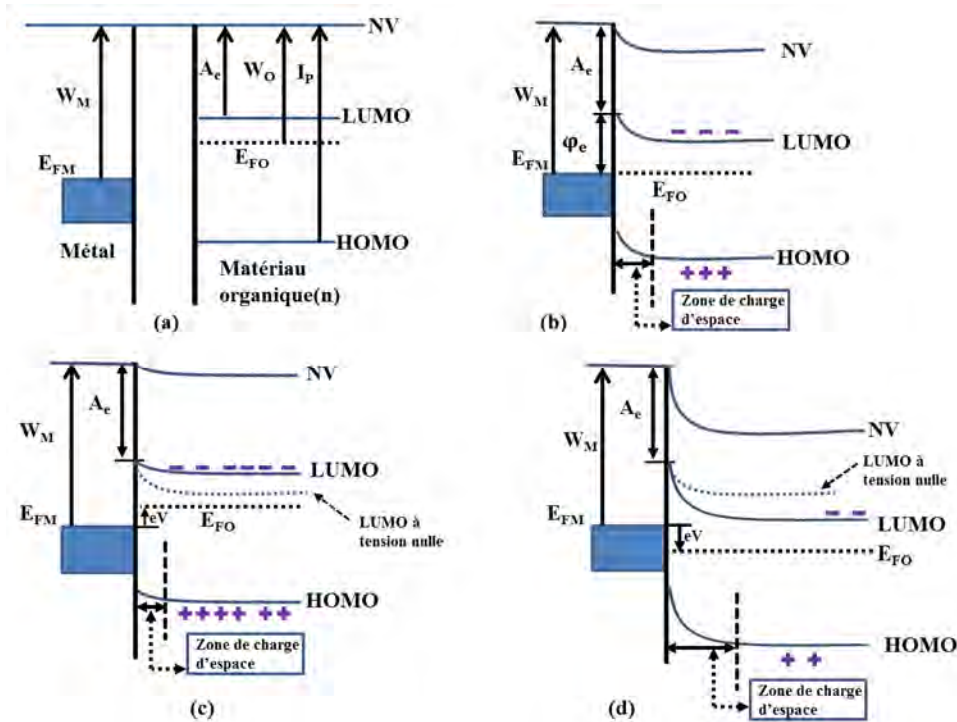


Figure 25: Contact métal-organique(n) avec $W_M > W_O$ (a) avant le contact (b) après à l'équilibre thermodynamique (c) sous polarisation avec une tension négative $V_O < V_M$ (d) sous polarisation avec une tension positive $V_O > V_M$.

3. Le travail de sortie du métal W_M est inférieur à celui du matériau organique W_O

Les figures 26 (a) et 27 (a) montrent respectivement les diagrammes d'énergie d'un système métal-organique de type "n" et de type "p" avant contact. Lors de la mise en contact, les électrons diffusent depuis le métal vers le matériau organique jusqu'à alignement des niveaux de Fermi, le système métal-organique se stabilise quand l'équilibre thermodynamique est atteint. Ceci crée dans le métal une zone de déficit d'électron localisée à la surface, alors que dans le matériau organique, il apparaît une zone de charge d'espace négative. Celle-ci varie en fonction de type du matériau organique où dans le matériau organique de type "p", cette zone correspond à un régime de déplétion de charge (Figure 27 (b)), par contre dans un matériau organique de type "n", cette zone correspond à un régime d'accumulation (Figure 26 (b)). La zone de charge ainsi créée est accompagnée d'une baisse des niveaux d'énergie des niveaux HOMO et LUMO. Si on polarise le système métal-organique de

type "n" négativement ($V_O < V_M$) ou positivement ($V_M < V_O$) le courant circule librement dans les deux sens au niveau du contact. Le contact est de type "ohmique" (Figure 26 (c) et (d)).

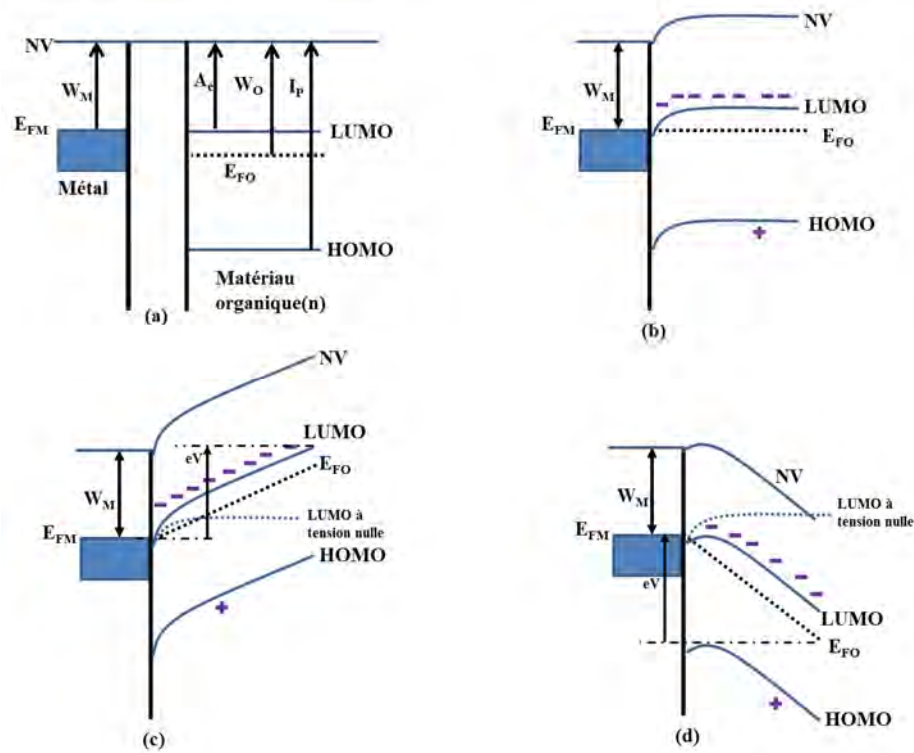


Figure 26: Contact métal-organique(n) avec $W_O > W_M$ (a) avant le contact (b) après à l'équilibre thermodynamique (c) sous polarisation avec une tension négative $V_O < V_M$ (d) sous polarisation avec une tension positive $V_O > V_M$.

Ce n'est pas le cas pour le système métal-organique de type "p" où la polarisation négative ($V_M > V_O$) conduit à la réduction de la largeur de zone de déplétion, et la barrière de diffusion des électrons depuis le métal diminue avec l'augmentation de la tension appliquée. Un courant électrique passe donc du métal vers le matériau organique (Figure 27(c)), par contre la polarisation positive de ce système ($V_O > V_M$) augmente la largeur de zone de déplétion et la barrière de diffusion des électrons depuis le métal vers le matériau organique augmente. Le système est alors polarisé en inverse et le contact est dit bloquant ou redresseur (Figure 27 (d)) (Tyagi, 1984) (Neamen, 2012).

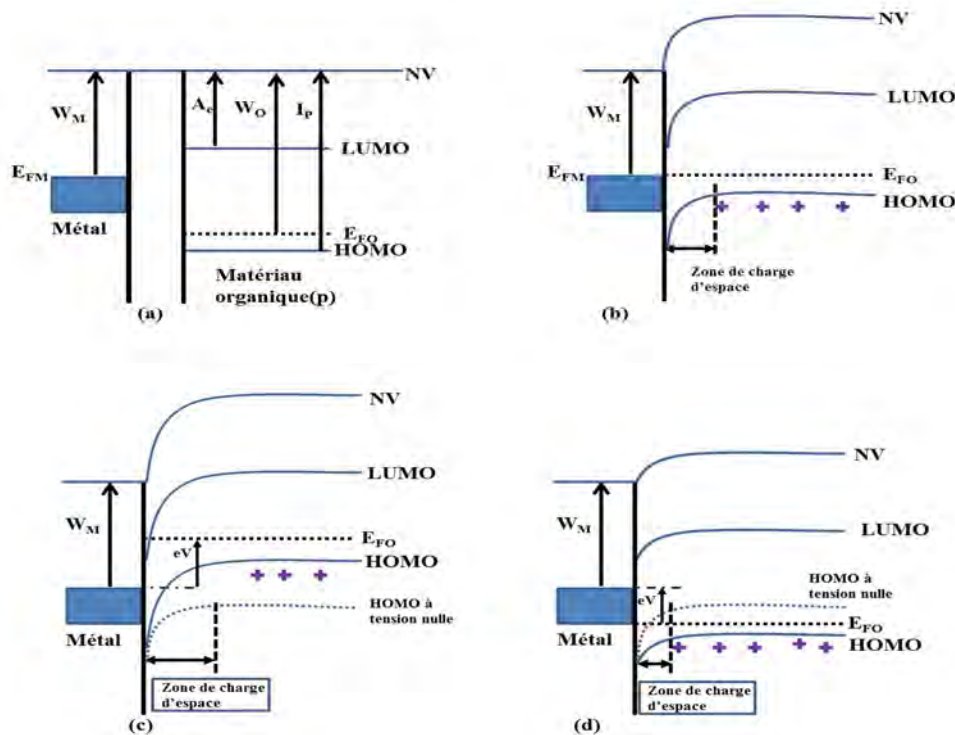


Figure 27: Contact métal-organique(p) avec $W_O > W_M$ (a) avant le contact (b) après à l'équilibre thermodynamique (c) sous polarisation avec une tension négative $V_O < V_M$ (d) sous polarisation avec une tension positive $V_O > V_M$.

En résumé :

Quand $W_O > W_M$: le contact métal-organique de type "n" est ohmique, le contact métal-organique de type "p" est rectifiant ;

Quand $W_O < W_M$: le contact métal-organique de type "p" est ohmique, le contact métal-organique de type "n" est rectifiant.

Selon le type de contact électrode-couche organique (rectifiant ou ohmique), on a deux types de courant : soit le courant contrôlé par les électrodes, soit le courant contrôlé par le volume.

1.2.4.1. Le premier type : le courant produit par les électrodes

Il apparaît trois formes de courant produites par les électrodes selon le champ électrique appliqué E_a lorsque le contact électrodes métalliques - matériau organique est rectifiant (on va traiter le cas d'un matériau organique de type "n" où $(W_O < W_M)$). Les trois formes sont les suivantes (Moliton A. , 2009) (Sze & Lee, 2013) :

- Courant thermoionique ($t \neq 0$; champ électrique appliqué, $E_a = 0$)

Ce courant est principalement dû à l'agitation thermique des molécules. La densité de courant émise est donnée par :

$$J_{0ST} \sim T^2 \exp\left(-\frac{\varphi_e}{K_B T}\right), \text{ avec } \varphi_e = W_M - A_e$$

Où W_M est le travail de sortie du métal, A_e est l'affinité électronique de la couche organique, T est la température, et K_B : est la constante de Boltzmann. Ce courant est toujours présent, mais il n'est en général pas prépondérant. (Figure 28).

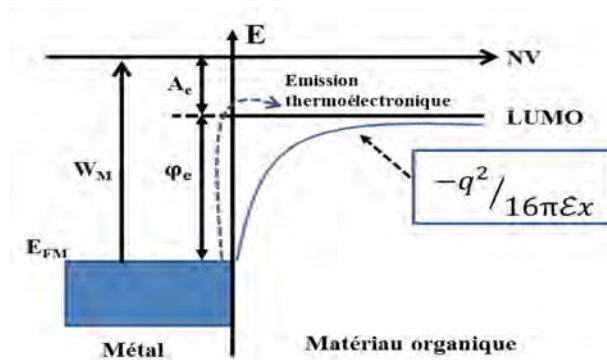


Figure 28: Courant thermoionique.

- Émission par effet Schottky (champ électrique. E_a moyennement intense) :

Sous ce régime, l'injection de courant augmente grâce à l'abaissement de la barrière d'énergie par le champ électrique appliqué, E_a . Dans le processus d'émission par effet Schottky, la densité de courant est donnée par l'expression suivante :

$$J_{0SCH} = J_{0ST} \exp\left(\frac{\beta \sqrt{E_a}}{K_B T}\right)$$

Avec :

$$\beta = \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon}}$$

Où J_{0ST} : est le courant thermoionique, T est la température, K_B est la constante de Boltzmann, ϵ est la permittivité diélectrique de la couche organique, et q est la charge

élémentaire de l'électron. Pour $T = \text{constante}$, $\log J_{0SCH} = f(\sqrt{E_a})$ est linéaire. La relation $\Delta W = q \left(\frac{qE_a}{4\pi\epsilon}\right)^{0.5}$ représente la diminution de la barrière de l'énergie après l'application d'un champ électrique E_a . Si $E_a = 10\text{kv/cm}$ et $\epsilon = 35.4 \cdot 10^{-12}\text{F/m}$ la barrière d'énergie va diminuer de 0,0189 eV, ce qui conduit au doublement du courant thermoïonique pour une température de 298 K ($\sim 25^\circ\text{C}$) donc $J_{0SCH} = 2J_{0ST}$.

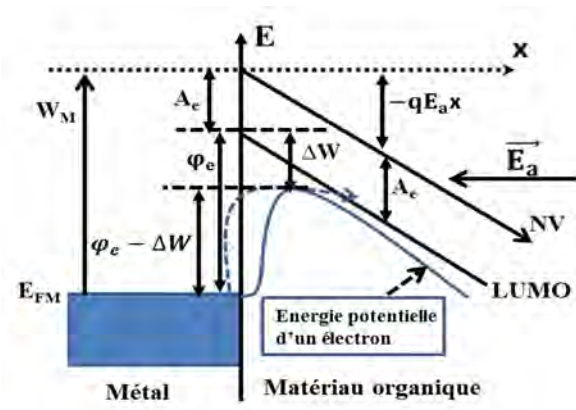


Figure 29: Emission Schottky

- Émission par effet tunnel ; équation de Fowler-Nordheim

Avec un champ électrique très intense, les porteurs de charges peuvent être injectés directement depuis le niveau de Fermi. On peut définir le courant qui résulte d'un effet tunnel, sous la forme de Fowler- Nordheim :

$$J_{FN} \sim E_a^2 \exp\left(-\frac{b}{E_a}\right)$$

E_a est le champ électrique appliqué ;

b est une constante dépendant de la hauteur de la barrière d'énergie et de la masse effective de charges.

Le tracé $\log(J_{FN}/E_a^2) = f(1/E_a)$ est linéaire.

Parker a trouvé que l'épaisseur de la couche organique n'influence pas la variation de la densité de courant avec le champ électrique appliqué, la tension d'allumage est également indépendante de l'épaisseur de la couche organique (Parker, 1994).

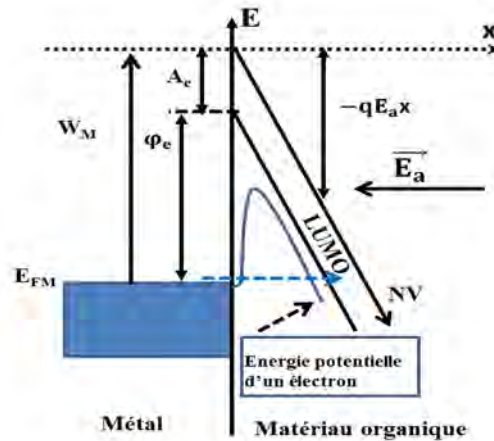


Figure 30: Emission Tunnel

1.2.4.2. Le deuxième type : courant limité par la charge d'espace SCLC (Space Charged Limited Current)

Lorsque le contact métal-couche organique est ohmique, l'électrode (cathode ou anode) se comporte comme un réservoir infini de charge (électron ou trou) et ce comportement représente une condition indispensable pour l'occurrence de la SCLC. Dans ce cas-là, le courant n'est contrôlé que par l'impédance du volume du matériau organique et la quantité des charges fournies par les électrodes par unité de temps. La quantité des charges injectées est supérieure à la quantité des charges arrivées sur l'autre électrode. Il y a donc une accumulation de charges, ce qui crée un champ électrique, et augmente le temps de transit des charges entre les deux électrodes. Le courant est limité par l'influence de la charge d'espace (SCLC). Ce courant est donné par l'expression de *Mott-Gurney* à condition que plusieurs hypothèses soient réalisées (Pinot, 2008) (Moliton A. , 2006) :

- Un courant unipolaire (injection des électrons seulement à partir de la cathode) ;
- La cathode est considérée comme un réservoir infini d'électrons disponibles pour l'injection ;
- Un isolant parfait (sans porteur de charge intrinsèque et sans piège) ;
- La mobilité des porteurs et la permittivité diélectrique sont considérées constantes ;
- Le modèle de bande est applicable pour traiter l'injection des porteurs et le courant n'est pas limité par la cathode ;
- Le champ électrique au niveau de la cathode est nul ($E=0$) ;

- Le courant de conduction est prépondérant devant le terme de diffusion (la tension V appliquée est beaucoup plus élevée que le potentiel thermique $(\frac{k_B T}{q})$).

1.2.4.2.1. L'équation de Mott-Gurney (1940)

Pour avoir l'expression du courant (SCLC) en régime stationnaire ($\frac{dJ}{dt} = 0$, $J = cste$), on applique la condition $E_{(x=0)} = 0$ à l'équation, ce qui donne le courant de conduction dans le diélectrique :

$$J = q n(x) \mu E(x)$$

L'équation de Poisson s'écrit :

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{\rho(x)}{\epsilon} = \frac{qn(x)}{\epsilon} = \frac{J}{\epsilon \mu E(x)}$$

Alors :

$$2E(x) \frac{dE(x)}{dx} = \frac{d[E(x)]^2}{dx} = \frac{2J}{\epsilon \mu}$$

En intégrant l'équation précédente avec la condition ($E(0) = 0$ pour $J = J_{SCLC}$) on a :

$$E(x) = - \sqrt{\frac{2}{\epsilon \mu} J_{SCLC} x}$$

On choisit la solution avec un signe négatif car la tension appliquée est positive ($V_a > 0$)

$$-\frac{dV}{dx} = E(x) \text{ donc } V_a = \int_0^d dV = - \int_0^d E(x) dx$$

$$V_a = \sqrt{\frac{2J_{SCLC}}{\epsilon \mu}} \int_0^d \sqrt{x} dx \text{ donc } V_a^2 = \frac{8J_{SCLC}}{9\epsilon \mu} d^3$$

Et :

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V_a^2}{d^3} \quad (1)$$

C'est l'équation de Mott-Gurney. Pour appliquer cette relation en régime dynamique ($\frac{d\vec{j}}{dt} \neq 0$), il faut que la période (t) du signal électrique appliqué soit supérieure au temps de transit (t_s) d'un électron sur l'épaisseur d , donc la fréquence du champ électrique appliqué ne doit pas dépasser la fréquence critique ($\nu_c = \frac{1}{t_s}$). On a la relation $dt = \frac{dx}{v}$ où la vitesse (v) est donnée par la relation suivante : $v = -\mu E$.

$$t_s = - \int_0^d \frac{dx}{\mu E(x)} \text{ Puisque } E(x) = -\sqrt{\frac{2}{\varepsilon\mu} J_{sclc} x} \quad \text{Alors}$$

$$t_s = \sqrt{\frac{\varepsilon}{2\mu J_{sclc}}} \int_0^d x^{-0.5} dx = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu J_{sclc}}} d^{0.5} \quad \text{Alors}$$

$$t_s = \frac{4}{3} \frac{d^2}{\mu V_a} \quad \text{donc} \quad \nu_c = \frac{3}{4} \frac{\mu V_a}{d^2}$$

Par exemple, pour une couche organique de transport de trous de NPB (cf. §1.2.2) dont l'épaisseur est de $d = 1 \mu m$ et pour $V_a = 10 V$ et $\mu = 7.64 * 10^{-4} cm^2/Vs$ (Chu & Song, 2007), on obtient $\nu_c \approx 1$ MHz.

1.2.4.2.2. Discussions sur l'équation de Mott-Gurney

Dans ce contexte, nous allons discuter l'évolution de la relation (1), si les hypothèses évoquées ci-avant ne sont pas vérifiées :

- ✓ Si la tension appliquée est faible, la densité d'électrons générés thermiquement n_0 est supérieure à la densité d'électrons injectés par la cathode, la conduction ohmique est alors prépondérante, elle s'exprime comme suit :

$$J_{\Omega} = qn_0\mu V_a d = qn_0\mu E_a \quad (2)$$

La tension seuil V_{Ω} entre la loi ohmique et la loi quadratique est donnée par l'expression suivante à partir des équations (1) et (2) (Figure 31) :

$$V_{\Omega} = \frac{8}{9} \frac{qn_0 d^2}{\varepsilon}$$

Selon Burrows et *al.*, la loi ohmique est dominante dans les couches organiques les plus épaisses sous faible tension (Burrows, et al., 1996).

- ✓ La mobilité μ varie en fonction du champ électrique appliqué. Dans ce cas, le courant est donné par l'approximation de Murgatroyd (Murgatroyd, 1970) :

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \varepsilon \mu_0 \frac{V^2}{d^3} \exp\left(0.891\beta \sqrt{\frac{V}{d}}\right) \quad (3)$$

Cette relation est obtenue en considérant que la mobilité μ est de type Poole-Frenkel (Montero & Bisquert, 2011) :

$$\mu(E) = \mu_0 \exp(\beta \sqrt{E})$$

Où :

μ_0 est la mobilité à champ nul

E est le champ électrique appliqué ;

β est le paramètre caractéristique de dépendance en champ électrique.

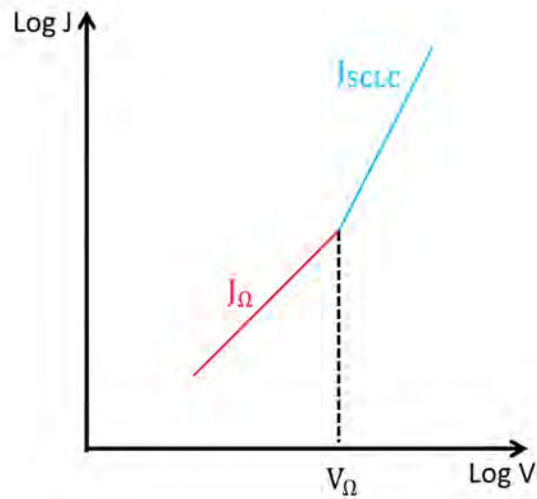


Figure 31: Tension de transition entre le régime à l'équilibre thermodynamique et celui de la loi SCLC.

Montero (2010) a démontré que la relation (3) donnait des résultats plus exacts qu'avec la relation (1) pour la détermination de la mobilité des charges électriques (Montero J. M., 2010), (Figure.32).

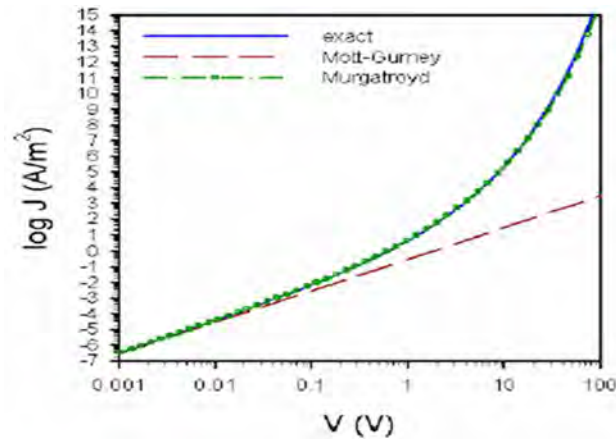


Figure 32: Caractéristique J-V d'une couche organique

($d = 100 \text{ nm}$, $\mu_0 = 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{Vs}$, $\gamma = 10^{-3} \cdot (\frac{m}{V})^{0.5}$, $\epsilon_r = 3$). Le tracé en rouge représente l'équation (1), le tracé en vert représente l'équation (3) et le tracé en bleu représente le résultat expérimental.

- ✓ Avec l'existence de pièges à électron (trous), on va distinguer deux cas selon la distribution énergétique des pièges :

Cas (1) la distribution discrète de pièges profonds et peu profonds.

Selon le régime de tension appliquée, on va discuter de l'effet de la distribution discrète des pièges sur le transport des charges.

a : en régime de basse tension (pas d'injection des charges) :

Nous avons vu dans les discussions précédentes que le courant ohmique est dominant dans le régime de basse tension (sans pièges), (Eq. 2). Dans ce régime, il n'y a pas d'injection de charges et la densité des charges injectées n_{in} est négligable devant la densité des charges générées thermiquement. Avec l'existence des pièges, la densité des charges générées thermiquement est donc :

$$n_0 = n_{0l} + n_{0p}$$

Où n_{0l} est la densité des charges libres et n_{0p} est la densité des charges piégées. Donc l'équation (2) devient, à l'instant où la mobilité des charges piégées μ_{0t} , est nulle (les charges piégées à cet instant ne sont pas mobiles) :

$$J_{\Omega} = q n_{0l} \mu_{0l} E_a \quad (4)$$

Où μ_{0l} est la mobilité des charges libres.

Si on regarde sur un intervalle de temps, des charges piégées vont se libérer et leur mobilité μ_{0p} ne sera plus nulle, alors que la mobilité des charges initialement libres μ_{0l} devient nulle après piégeage et l'équation 2 devient la suivante :

$$J_{\Omega} = q n_{0l} \mu_{0p} E_a \quad (5)$$

Généralement, on définit une mobilité effective (moyenne de la mobilité des charges initialement libres et piégés) (Moliton A. , 2010):

$$J_{\Omega} = q (n_{0l} + n_{0p}) \mu_{eff} E_a \quad (6)$$

Des équations (4) et (6), on en déduit :

$$\mu_{eff} = \frac{n_{0l}}{n_{0l} + n_{0p}} \mu_{0l}$$

Alors

$$\mu_{eff} = \theta \mu_{0l} \quad \text{Où } \theta = \frac{n_{0l}}{n_{0l} + n_{0p}} < 1$$

En s'appuyant sur les remarques du paragraphe §1.1.8, on trouve :

- pour les pièges peu profonds (en basse tension, $V = 0$ à $2V$), la densité des pièges occupés est nulle $n_{0p} = 0 \Rightarrow n_0 = n_{0l}$ donc la densité de courant est donnée par l'équation (4) ;

- pour les pièges profonds, la densité des pièges occupés n'est pas nulle $n_{0p} \neq 0$ et la densité de courant est donnée par l'équation (6) ;

Le tracé d'une première caractéristique de la densité de courant en fonction de la tension $J(V)$ montre l'existence des pics de courant résultant du piégeage de la minorité des charges injectées en régime basse tension alors que le tracé de la deuxième caractéristique va être plus lisse après l'occupation de pièges profonds qui sont la cause de pics de courant (Moliton A. , 2010).

b : pour des tensions plus élevées (avec injection des charges) :

En régime d'injection, une partie des charges injectées par l'électrode est piégée par les pièges profonds ou peu profonds et la densité de courant s'écrit sous la forme (la densité des charges générées thermiquement est négligeable devant la densité des charges injectées) :

$$J_{SCLC}^p = \frac{9}{8} \varepsilon \mu_{eff} \frac{V_a^2}{d^3} \quad (7)$$

Où :

$$\mu_{eff} = \frac{n_l}{n_{inj}} \mu_n = \frac{n_l}{n_l + n_p} \mu_n$$

$$\text{Alors } \mu_{eff} = \theta_n \mu_n \quad \text{où } \theta_n < 1$$

Où :

μ_n : La mobilité des charges libres ;

μ_{eff} : La mobilité effective ;

n_l : La densité des charges libres ;

n_p : La densité de charges piégées.

Donc les pièges discrets limitent la mobilité des charges libres d'un facteur θ_n et par conséquent, limitent le courant du même facteur.

Cas (2) -La distribution énergétique de pièges profonds est exponentielle :

Dans ce régime, la densité de pièges par unité d'énergie centrée sur l'énergie E est donnée par la relation :

$$N_p(E) = \left(\frac{N_p}{E_p} \right) \exp\left(-\frac{E - E_{LUMO}}{E_p} \right)$$

Où :

E_p : L'énergie caractéristique de la distribution de pièges, $T_p = \frac{E_p}{K_B} = m T$ où K_B est la constante de Boltzmann, T_p est la température caractéristique de la distribution exponentielle de pièges, m est la caractéristique de la profondeur moyenne des niveaux de pièges E_p , T est la température ambiante, E est le niveau énergétique discret considéré, E_{LUMO} est le niveau LUMO et N_p est la densité totale de pièges (Nicolai, Mandoc, & Blom, 2011).

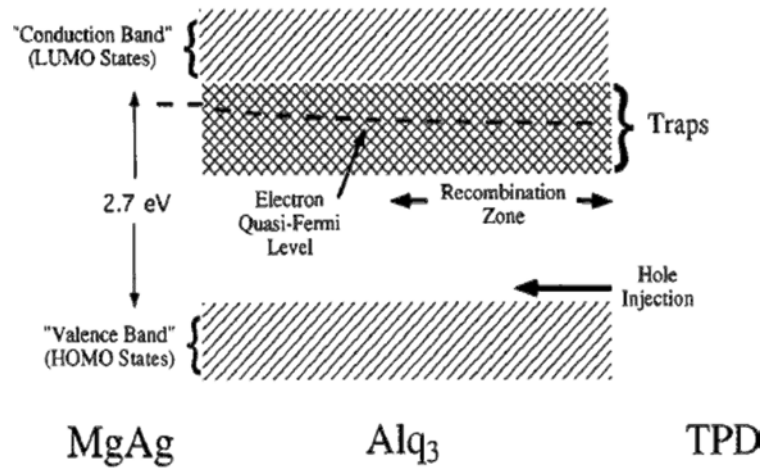


Figure 33: Distribution exponentielle de pièges à électron par rapport aux bandes d'énergie et le pseudo-niveau de fermi des électrons E_{Fn} .

Mark-Helfrich suppose que les pièges à électrons sont remplis au-dessous du pseudo-niveau de Fermi des électrons E_{Fn} , et vides au-dessus de celui-ci, lorsque $T_t \gg T$. Donc, la probabilité d'occupation des niveaux de pièges $f(E)$ peut être représentée par la distribution de Fermi Dirac (Figure 33) :

$$f(E) = \begin{cases} 1 & \text{pour } -\infty < E < E_{Fn} \\ 0 & \text{pour } E > E_{Fn} \end{cases}$$

Ainsi, la densité de pièges à électron remplis s'exprime par :

$$n_p = N_p \exp\left(\frac{E_{Fn} - E_{LUMO}}{E_p}\right)$$

La résolution analytique donne la formule suivante qui décrit le courant TCL (Trapped Charge Limited Current), (Figure 34), (Mark & Helfrich, 1962):

$$J_{TCL} = N_{LUMO} \mu_n q^{(1-m)} \left(\frac{2m+1}{m+1}\right)^{m+1} \left(\frac{m}{m+1} \times \frac{\varepsilon}{N_t}\right)^m \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}}$$

Où :

N_{LUMO} est la densité d'états (DOS) au niveau LUMO (pour les électrons) ou au niveau HOMO (pour les trous) et q est la charge électronique élémentaire. La figure 34 montre que pour une basse tension le courant dominant est de nature ohmique, où la densité des charges générées thermiquement est supérieure à la densité des charges injectées. Avec l'augmentation de la tension, la densité des charges injectées dépasse progressivement la densité des charges générées thermiquement et le pseudo-niveau de

Fermi des électrons E_{Fn} se déplace vers E_{lum0} . De ce fait, les pièges qui se retrouvent au fur et à mesure de ce déplacement sous le niveau E_{Fn} se remplissent en réduisant la densité des pièges vides, ce qui augmente la mobilité effective des électrons. C'est le régime TCL où le courant suit la tension selon une loi en puissance élevée (V^{m+1}). Une fois que tous les pièges sont pleins, une transition du courant TCL vers un courant SCLC sans pièges se produit (Burrows, et al., 1996).

Burrows et al. ont proposé $m = 1$ en basse tension et $m = 8 \pm 1$ pour des tensions plus élevées pour une couche organique Alq_3 d'épaisseur de moins de 300 Å. L'expression de I devient donc $I \sim \frac{V^2}{d^3}$. Pour une épaisseur de plus de 300 Å, m varie avec l'augmentation de la tension de 0 à 8 ± 1 donc $I \sim V$ (Burrows, et al., 1996).

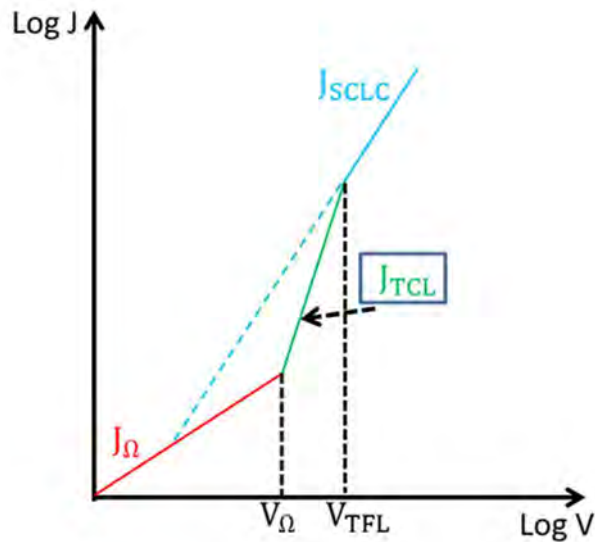


Figure 34: Caractéristique courant-tension avec pièges distribués exponentiellement.

La caractéristique "densité de courant-tension" pour la distribution gaussienne de piège suit la même loi (puissance élevée) comme dans le cas de la distribution exponentielle où $J \sim V^{m+1}$ avec un paramètre m donné par la relation suivante :

$$m = \sqrt{1 + \frac{2\pi\sigma_p^2}{16K_B^2 T^2}}$$

Où :

σ_p^2 : variance de la distribution gaussienne de pièges

- ✓ Le cas de double injection (injection d'électrons et de trous).

Dans ce régime, l'expression qui donne la densité de courant dans les solides organiques est :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon (\mu_p + \mu_n) \frac{V^2}{d^3}$$

Alors

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu_{eff} \frac{V^2}{d^3}$$

Où :

$\mu_{eff} = \mu_p + \mu_n$ avec μ_p, μ_n qui sont respectivement la mobilité des trous et la mobilité des électrons (Pitarch, Garcia-Belmonte, Bisquert, & Bolink, 2006).

On va distinguer deux cas selon les matériaux organiques utilisés :

- Soit $\mu_n \gg \mu_p$ (cas des petites molécules : tel que Alq₃), alors $\mu_{eff} \approx \mu_n$:

Le courant SCLC d'électrons est dominant et la recombinaison aura lieu près de l'anode injectrice de trous ;

- Soit $\mu_p \gg \mu_n$ (cas des polymères conjugués), alors $\mu_{eff} \approx \mu_p$:

Le courant SCLC de trous est dominant et la recombinaison aura lieu près de la cathode injectrice d'électrons (Moliton A. , 2006). En effet, il est très rare de trouver un matériau organique possédant les mêmes mobilités d'électron et de trou.

1.2.5. La recombinaison des charges

Durant l'excitation électrique, un seul exciton singulet est créé pour trois excitons triplets. Dans un matériau fluorescent, les excitons singulets se désexcitent vers l'état fondamental d'une manière radiative (fluorescence), par contre la désexcitation des excitons triplets se fait sous forme de vibration s'accompagnant de chaleur, la relaxation radiative des excitons triplets étant impossible. Le rendement quantique interne (rapport entre le nombre de photons émis à l'intérieur de l'OLED et le nombre de paires électron-trou injectées) d'une OLED fluorescente (η_{int}) est limité à 25%. Au contraire, dans les OLEDs électro-phosphorescentes où l'émetteur de lumière est un matériau phosphorescent, tous les excitons triplets peuvent se désexciter d'une manière radiative

vers l'état fondamental à la température ambiante (phosphorescence). Les excitons singulets sont par ailleurs susceptibles de subir une conversion inter-systèmes vers l'état triplet et se désexcitent en émettant de la lumière. Par conséquent, les deux types d'excitons peuvent se désexciter d'une manière radiative vers l'état fondamental et le rendement quantique interne (η_{int}) d'une OLED électro-phosphorescente peut atteindre théoriquement 100% (Geoghegan & Hadziioannou, 2013).

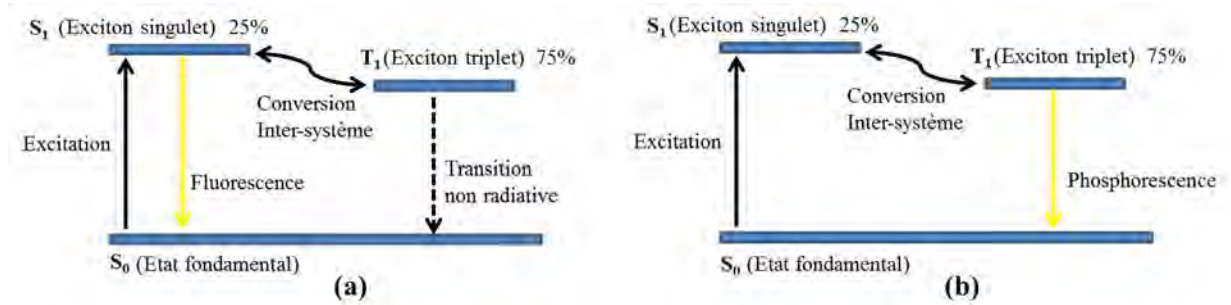


Figure 35: Diagramme de Jablonski (a) le mécanisme de fluorescence (b) le mécanisme de phosphorescence.

L'efficacité d'une OLED est mesurée par son rendement quantique, le rendement de courant (cd/A), ou par le rendement énergétique (lm/W).

- Le rendement quantique externe (η_{ext}) est défini par le rapport entre le nombre de photons émis à l'extérieur de l'OLED et le nombre des paires électron-trou injectés. Il est donné par la relation suivante :

$$\eta_{ext} = \Psi \cdot \eta_{int}$$

Où Ψ est le rendement optique d'extraction des photons et η_{int} est le rendement quantique interne qui peut être exprimé par la relation suivante : $\eta_{int} = \gamma \cdot \rho \cdot \xi$

Où γ est le facteur d'équilibre des charges (électrons et trous), ρ est l'efficacité de génération des excitons susceptibles d'émettre de la lumière ($\rho = 0.25$ pour les fluorescents et $\rho = 1$ pour les phosphorescents) et ξ est l'efficacité de génération de la lumière à partir des excitons (fluorescence pour les singulets et phosphorescence pour les triplets).

- Le rendement de courant (η_c) est la relation entre la luminance et la densité de courant qui traverse l'OLED ;

$$\eta_c = \frac{L}{J} \text{ (cd/A)}$$

Où : L est la luminance de la lumière émise par l'OLED (cd/m^2), J est la densité de courant (A/m^2).

- Le rendement énergétique ou le rendement lumineux (η_L) est la relation entre le flux lumineux et l'énergie électrique consommée par l'OLED :

$$\eta_L = \frac{L \cdot \pi}{J \cdot V} = \eta_c \frac{\pi}{V} \text{ (lm/W)}$$

Où : V est la tension de fonctionnement.

Le travail de cette thèse est basé sur l'étude de dégradation des OLEDs blanches, c'est pourquoi nous aborderons les techniques de production et de caractérisation de la lumière blanche dans les paragraphes suivants :

1.2.6. OLEDs blanches (WOLEDs)

La lumière blanche peut être formée en mélangeant les trois couleurs primaires RVB (rouge, vert, bleu) ou deux couleurs complémentaires (jaune et bleu ou cyan et rouge ou magenta et vert). Plusieurs structures ont été proposées pour réaliser des OLEDs blanches (Kamalasanan, et al., 2010) (Reineke, Thomschke, Lüssem, & Leo, 2013):

- Structure monocouche émettrice

Les WOLEDs à une seule couche émettrice sont fabriquées en mélangeant les émetteurs de différentes couleurs dans un hôte commun pour former la couche émettrice (Figure 36 - (a)).

- Structure multi couche émettrice

L'approche la plus utilisée pour la réalisation des OLEDs blanches est la structure multicouche émettrice où l'émission simultanée de différentes longueurs d'ondes de la lumière visible à partir de deux ou plusieurs couches émettrices séparées produit de la lumière blanche. Puisque les différentes couches sont intégrées dans un seul dispositif, la structure multi couche émettrice ne peut pas être fabriquée à partir de polymères, donc

tous les colorants et leurs couches hôtes sont de petites molécules dont la méthode de dépôt est l'évaporation thermique sous vide (Figure 36 - (b)).

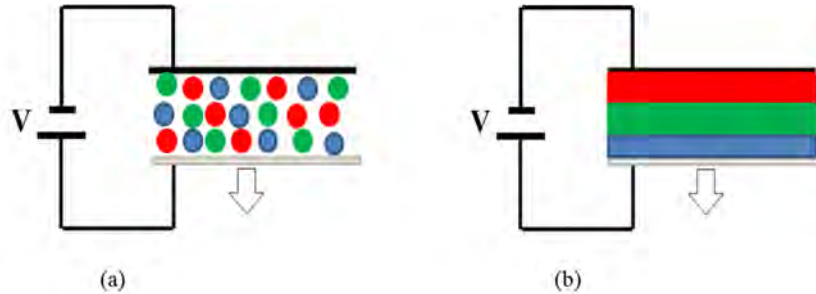


Figure 36 : Structure d'une OLED blanche (a) structure monocouche émettrice (b) structure multi couche émettrice.

1.2.6.1. Caractérisation de la lumière blanche

La lumière émise par les OLEDs blanches est caractérisée par ses coordonnées CIE (x ; y) de la Commission Internationale de l'Eclairage, ainsi que sa température de couleur corrélée CCT (correlated color temperature), et de son indice de rendu des couleurs CRI (Color Rendering Index).

- Coordonnées CIE (x ; y) de la Commission Internationale de l'Eclairage

La couleur de la lumière émise d'une source lumineuse est généralement caractérisée par les coordonnées CIE (x ; y), chaque couleur peut être représentée par les coordonnées chromatiques (x , y) sur le diagramme de chromaticité CIE 1931 (Figure 37). Ce diagramme se présente sous la forme d'un fer à cheval dont le contour, appelé "spectrum locus", correspond à la lumière de toutes les sources monochromatiques, alors que toutes les couleurs résultants de la combinaison de différentes lumières monochromatiques sont représentées sur la surface délimitée par ce contour.

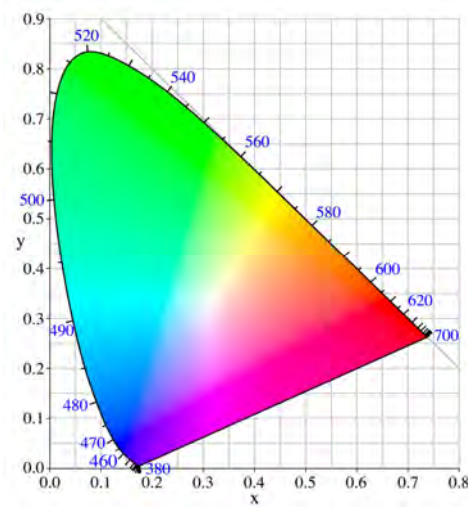


Figure 37: Diagramme colorimétrique CIE 1931

- La température de couleur

La température de couleur d'une source de lumière, exprimée en Kelvin (K), est la température pour laquelle un corps noir chauffé acquiert la même tonalité de couleur que la source lumineuse. On l'utilise pour qualifier la lumière blanche. Pour les "blancs chauds", la température de couleur est inférieure à 3500K, pour un blanc froid, elle est supérieure à 5000K.

- L'indice de rendu des couleurs

L'indice de rendu des couleurs (IRC) est un concept qui mesure la capacité d'une source lumineuse à restituer la vraie couleur d'un objet par rapport à une source de référence spécifique qui doit posséder la même température de couleur que la source lumineuse en test. L'IRC est compris entre 0 et 100, la valeur maximale IRC=100 est obtenue quand la source en test et la source référence possèdent le même rendu des couleurs. Par exemple, une lampe à incandescence qui émet une lumière blanche telle que la lumière naturelle possède un IRC=100, alors qu'une source lumineuse monochromatique (lampe à vapeur de sodium) possède un IRC=0.

1.2.7. Le circuit équivalent des OLEDs

Les modèles de circuit équivalent des dispositifs sont la description des phénomènes révélés extérieurement en utilisant des éléments électriques simples.

1.2.7.1. Le circuit équivalent d'une OLED monocouche

Le circuit équivalent d'une OLED monocouche (Figure 38) comprend généralement trois éléments décrivant son comportement électrique :

- une résistance R_s représente la résistance à l'interface entre l'anode et la couche organique ;
- une résistance R_p représente la résistance de volume de la couche organique ;
- une capacitance C_p représente la capacitance de volume de la couche organique (Chung & Kim, 2007) (Jonda & Mayer, 1999).

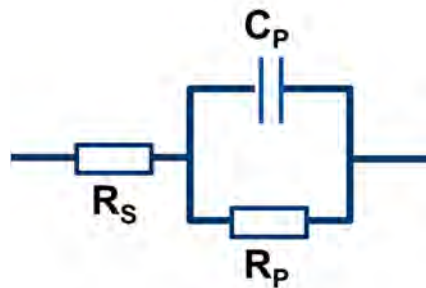


Figure 38: Le circuit équivalent d'une OLED monocouche.

L'impédance du circuit équivalent d'une OLED monocouche est donnée par la relation :

$$\begin{aligned}
 Z &= R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + j\omega C_p} \\
 &= \left[R_s + \frac{R_p}{1 + (\omega\tau)^2} \right] - j \left[\frac{\omega\tau R_p}{1 + (\omega\tau)^2} \right] = Z' - jZ''
 \end{aligned}$$

Où :

$$\tau = R_p C_p$$

$$Z' = R_s + \frac{R_p}{1 + (\omega\tau)^2}$$

$$Z'' = \frac{\omega\tau R_p}{1 + (\omega\tau)^2}$$

L'amplitude de cette impédance est : $|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$. Avec la variation de la fréquence de 0 à ∞ les valeurs de Z' , Z'' et $|Z|$ sont les suivantes (Figure 39) :

$$\omega = 0, \quad Z' = R_s + R_p, \quad Z'' = 0, \quad |Z| = R_s + R_p$$

$$\omega\tau = 1, \quad Z' = R_s + \frac{R_p}{2}, \quad Z'' = \frac{R_p}{2}, \quad |Z| = \sqrt{\left(R_s + \frac{R_p}{2}\right)^2 + \left(\frac{R_p}{2}\right)^2}$$

$$\omega = \infty, \quad Z' = R_s, \quad Z'' = 0, \quad |Z| = R_s$$

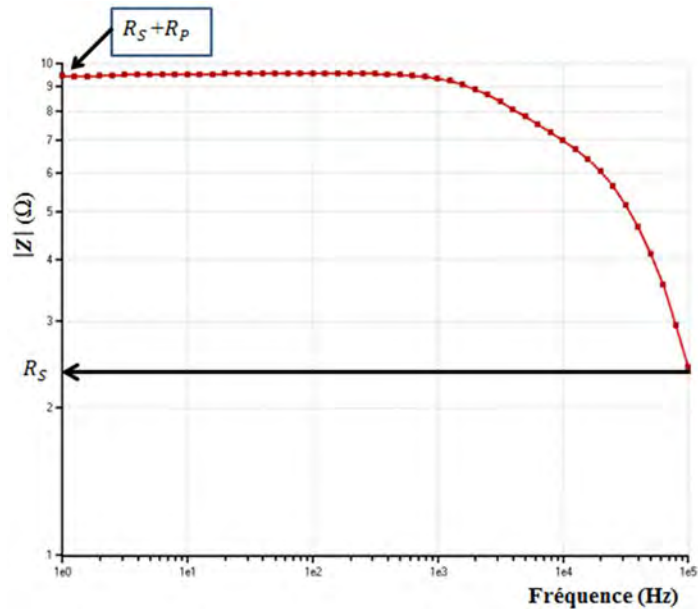


Figure 39: La caractéristique impédance- fréquence.

Lee et *al.* ont constaté que les valeurs des éléments du circuit équivalent d'une OLED (ITO/TPD/Al), (sous $v(t) = V_{DC} + V_m \sin(2\pi f.t)$, avec la tension $V_{DC} = 0V$ et à basse fréquence) sont : $R_s = 80 \Omega$, $R_p \approx 147 k\Omega$ et $C_p \approx 2,92 nF$, alors que pour une OLED (ITO/Alq₃/Al) et sous les mêmes conditions, les valeurs des éléments du circuit équivalent sont : $R_s = 80 \Omega$, $R_p \approx 625 k\Omega$ et $C_p \approx 2,81 nF$. Ces auteurs ont constaté aussi que la capacitance d'une OLED varie légèrement en basse fréquence, alors que pour une fréquence plus élevée, la capacitance décroît d'une manière brutale. Ils ont constaté également que la capacitance d'une OLED (ITO/Alq₃/Al) est indépendante de la tension

appliquée pour une fréquence au-dessus de 500 kHz. Alors que, en basse fréquence, la capacitance décroît légèrement jusqu'à 4 V, et puis elle croît avec la tension au-dessus de 4V (Figure 40) (Lee, Park, Choi, & Han, 2003).

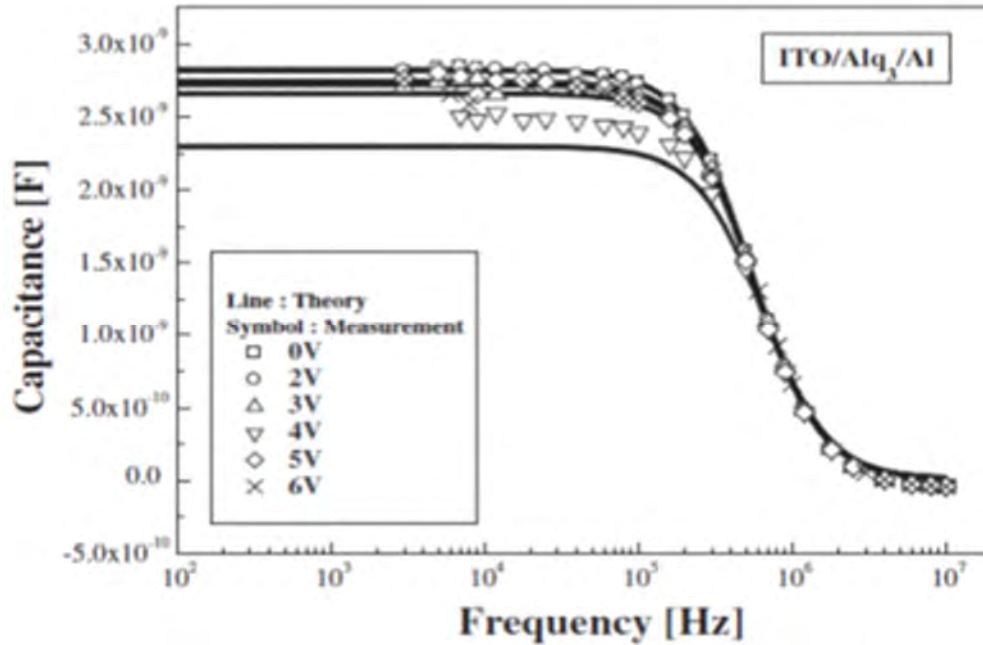


Figure 40: Caractéristique (expérimentale, théorique) capacitance-fréquence sous différentes tensions pour une OLED (ITO/Alq₃/Al).

Pour une OLED multicouche, chaque couche organique peut être représentée par une résistance R_p et une capacitance C_p branchées en parallèle en prenant en compte l'effet de l'interface entre les différentes couches (Shahul Hameed, Predeep, & Baiju, 2011).

**2. MECANISMES DE
DEGRADATION DES LEDS
ORGANIQUES ET TECHNIQUE
D'ENCAPSULATION**

2.1. INTRODUCTION

Durant les deux dernières décennies, la durée de vie et l'efficacité de diodes électroluminescentes organiques ont connu des progrès importants qui ont permis à cette technologie d'entrer sur le marché de l'affichage et de l'éclairage. Néanmoins, la durée de vie des OLEDs reste relativement courte (en 2014, LG Chem a produit une OLED avec une durée de vie LT70 (perte de 30% du flux lumineux) de 40000h pour une luminance de 3000cd/cm² et une efficacité de 60 lm/W) (Bardsley, et al., 2015) en comparaison avec celle des LEDs (avec une durée de vie nominale de l'ordre de 60000 h) (Khanna, 2014). Le prolongement de la durée de vie des OLEDs représente un but essentiel pour la plupart des études sur les matériaux organiques.

Il y a deux notions de la durée de vie d'une OLED (Jou, Kumar, & Jou, 2013) :

- la durée de vie de stockage : Elle désigne le temps pendant lequel il est possible de stocker une OLED non-alimentée sans changer ses caractéristiques opto-électriques initiales. Par exemple, OSRAM² conseille de stocker son produit ORBEOS sous une température entre (-40 et 60°C), sous une pression comprise entre de 0.8 et 1.2 bar. Ils considèrent que la durée de vie de stockage d'une OLED est de l'ordre de dix ans dans des conditions ambiantes (25°C, 50 % RH, sans exposition à la lumière de soleil etc.). Philips³ conseille de stocker son produit lumiblade sous une température comprise entre 15 et 40 °C et une humidité relative inférieure à 70%.

- la durée de vie de fonctionnement (LT70 ou LT50) : elle représente le temps au bout duquel la luminance d'une OLED a diminué jusqu'à 70% ou 50% de sa valeur initiale (avec respectivement une perte de 30 ou 50%). OSRAM a défini la température de fonctionnement de son produit ORBEOS entre -20 à 40 °C sous une pression située

² Osram : est une entreprise allemande spécialisée dans la production de lampes

³ Philips : est une entreprise néerlandaise spécialisée dans la production de lampes

dans le domaine de 0.8 à 1.2 et une humidité relative de 93% à 40 °C (OSRAM, 2011). Sous ces conditions, la durée de vie LT50 de ce produit est de 5000h (pendant le fonctionnement sous un courant nominal de 216 mA pour le produit RMW- 046). Philips a défini la température de fonctionnement de son produit Lumiblade entre 15 et 40°C. La durée de vie de fonctionnement LT50 des OLEDs Lumiblade est de 10000h (sous conditions recommandées et à un courant nominal de 390 mA pour le produit GL55).

Les modèles de durée de vie d'une OLED, qui décrivent l'évolution de la diminution de la luminance avec le temps de fonctionnement, peuvent être exprimés par plusieurs équations dépendantes des facteurs qui induisent les dégradations. L'expression empirique suivante $L_0^n \cdot LT50 = C$ décrit la dégradation coulombienne de l'OLED (Meerheim, Walzer, Pfeiffer, & Leo, 2006). La luminance est proportionnelle à la densité de courant appliquée ce qui conduit à une diminution de la durée de vie avec l'augmentation de la densité de courant. L'expression précédente définit la relation entre la luminance initiale (avant dégradation et à l'instant initial $t = 0 h$) et la durée de vie LT50, où n est le facteur de dégradation dépendant des matériaux utilisés pour la fabrication de l'OLED et de sa structure, et C est une constante. Cette expression n'est plus valable quand la luminance est relativement élevée où l'effet Joule participe également aux dégradations.

Une autre expression a été proposée pour décrire les dégradations d'une OLED induites par des facteurs indépendants où l'on peut distinguer deux phases de dégradation : une phase de diminution rapide de la luminance suivie par une phase où la luminance montre une diminution plus modérée. Cette expression est la combinaison de fonctions à décroissance exponentielle, généralement constituée de deux termes, le premier représentant la phase à court terme, le second représentant la phase à long terme (Scholz, Kondakov, Lüssem, & Leo, 2015),

$$\frac{L(t)}{L_0} = a e^{-\alpha t} + b e^{-\beta t}$$

Où a , α , b et β sont les paramètres d'ajustement

$L(t)$: est la luminance après $t(h)$ de fonctionnement

L_0 : est la luminance initiale avant dégradation.

La validité de cette expression est liée à la manière et à l'instant où l'ajustement est fait. La figure 41 montre un cas où l'ajustement est effectué avec cette expression après 1100h et 2200h de fonctionnement. Les résultats donnent des durées de vie LT50 de 3600 h et 4400 h respectivement.

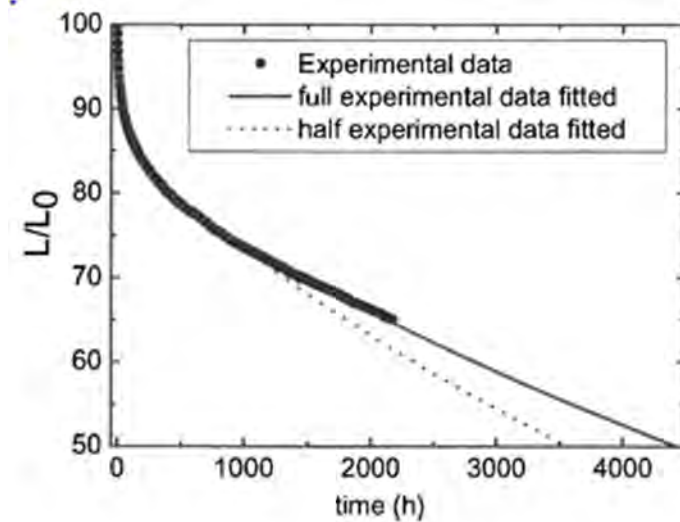


Figure 41: Evolution de la luminance relative avec le temps à $L_0 = 800 \text{ cd/cm}^2$, (●) data expérimental (—) l'ajustement après 2200 h de fonctionnement (...) l'ajustement après 1100 h de fonctionnement (Scholz, Kondakov, Lüssem, & Leo, 2015).

Féry *et al.* avaient montré que le remplacement de cette expression par la fonction exponentielle étirée donne une extrapolation plus correcte (Féry, Racine, Vaufrey, Doyeux, & Cinà, 2005).

Selon Féry, la fonction exponentielle étirée est capable de donner une prédiction exacte de la durée de vie de fonctionnement des OLEDs (Zhang, et al., 2011):

$$\frac{L}{L_0} = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right]$$

Où τ est une constante de décroissance et β est le facteur d'étirement.

2.2. LES DIFFERENTS MECANISMES DE DEGRADATION

Les mécanismes de dégradation des OLEDs peuvent être classés en deux catégories, extrinsèques ou intrinsèques, selon leurs origines externes ou internes :

2.2.1. La dégradation extrinsèque

L'humidité, l'oxygène et la température ont été identifiés comme les principales sources extrinsèques dans l'atmosphère qui causent la dégradation des OLEDs (Cai, 2010).

2.2.1.1. L'effet de l'humidité

Aziz et *al.* ont montré que l'humidité induit une cristallisation d' Alq₃ ce qui conduit à la délamination de la cathode et renforce la création de points noirs non émissifs qui grossissent avec le temps (Aziz H. , et al., 1998). Alors que, Do et *al.* ont étudié la dégradation d'une OLED bicouche ITO/TPD/Alq₃/Al et ils ont supposé que H₂O provoque la formation d'alumine (Al₂O₃) avec dégagement de gaz H₂ qui peut être une cause de la formation des bulles (Do, et al., 1996). Luo et *al.* ont également étudié l'effet de l'humidité sur la dégradation d'une PLED bicouches à base de polymère verre-ITO/PEDOT-PSS/PVK/Ca/Al, ils ont trouvé que le dégagement de H₂ se produit par la réaction entre H₂O d'un côté et le calcium et l'aluminium d'un autre côté en formant des bulles. Il a également montré que l'apparition de ces bulles a lieu autour des trous d'épingle de la cathode ou autour de défauts préexistants (bord des points de contacts). Ces bulles sont responsables de la délamination de la cathode qui n'est plus capable d'injecter les électrons dans la zone de délamination, donc cette zone n'émet plus de lumière (apparition d'un point noir).

De plus, les bulles facilitent le passage de l'humidité et leurs éclatements ouvrent des voies supplémentaires favorisant davantage la pénétration de celle-ci (Schaer, Nüesch, Berner, Leo, & Zuppiroli, 2001) (Figure 42). L'encapsulation présente une solution efficace contre ses effets, mais la présence d'humidité résiduelle impose la mise au point de processus tel que le chauffage du substrat lors des phases de dépôt des couches organiques

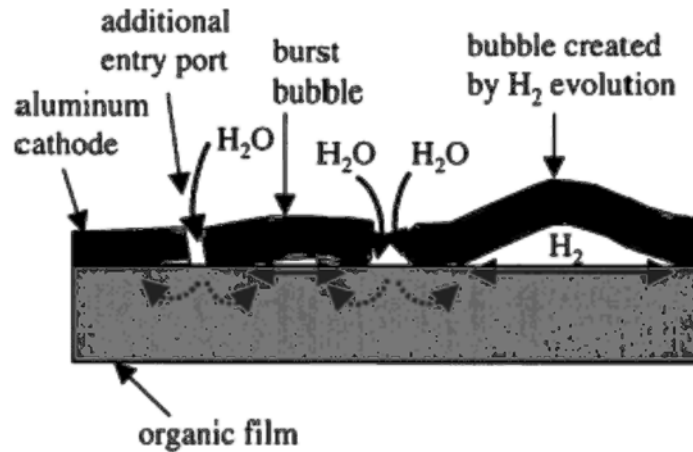


Figure 42: Mécanisme d'évolution des points noirs pendant le fonctionnement d'une OLED sous l'effet de l'humidité (Schaer, Nüesch, Berner, Leo, & Zuppiroli, 2001).

2.2.1.2. L'effet de l'oxygène

L'exposition à l'oxygène provoque également la formation de points noirs non émissifs avec, de surcroît, une délamination de la cathode en raison des changements chimique et morphologique de la couche organique et de la cathode à l'interface. Andersson et al. ont trouvé, lors leurs études autour de l'effet de l'oxygène sur une PLED mono couche ITO/ OC1C10-PPV /Ca, que la réaction entre O₂ et le polymère PPV induit une perte totale de la luminosité, alors que l'oxydation de la cathode Ca par l'oxygène change légèrement l'efficacité du dispositif (Andersson, et al., 2002). Zyung et Kim ont observé une photo-dégradation de PPV par sa propre lumière en présence d'oxygène (Zyung & Kim, 1995).

Pour éviter cette défaillance, il est nécessaire de déposer le PPV sous gaz inerte et d'éviter autant que possible tout contact avec l'air. Sacher et al. ont montré que la formation des points noirs était due à l'oxydation de la cathode Al à l'interface avec la couche émissive Alq₃ (Figure 43). Ils ont démontré également que la formation de points noirs est mille fois plus rapide en présence d'humidité qu'en présence d'oxygène, et que les effets de l'humidité sont mille fois destructifs que ceux de l'oxygène, malgré le fait qu'une pression d'oxygène de 1 bar soit cinquante fois plus grande que la pression partielle de vapeur de l'eau utilisée pour tester les effets de l'humidité (Schaer, Nüesch,

Berner, Leo, & Zuppiroli, 2001). Une bonne encapsulation suffit à protéger les dispositifs des effets de l'oxygène et de l'humidité et les rendre commercialement viables.

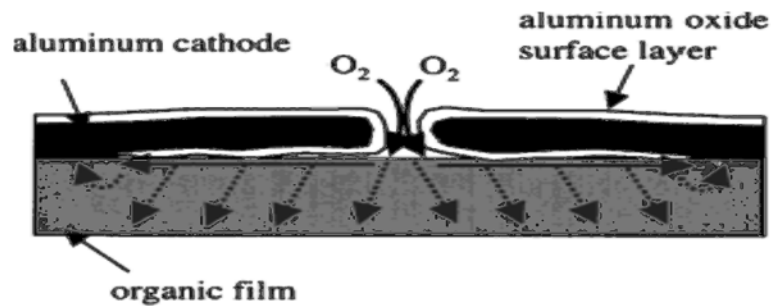


Figure 43: Mécanisme d'évolution des points noirs dus à l'oxydation d'une OLED hors fonctionnement sous l'effet d'oxygène (Schaer, Nüesch, Berner, Leo, & Zuppiroli, 2001).

2.2.1.3. L'effet de la température

Il existe une température (différente pour chaque polymère) appelée *température de transition vitreuse* (T_g). Quand un polymère amorphe (état vitreux) est chauffé au-dessus de cette température, il devient mou (état caoutchouteux) (Tashiro, 2013) (Drobny, 2012). Les petites molécules possèdent des températures de transition vitreuses relativement faibles. L'échauffement d'un film amorphe (petite molécule) au-delà de sa température de transition vitreuse induit la cristallisation de ce film (Nicholson, 2006).

L'augmentation de la température (extérieure) accélère la cristallisation de TPD dont la température de transition vitreuse est de 60 °C, ce qui produit la délamination entre la couche de transport de trous, HTL, (TPD) et la couche de transport d'électrons, ETL (Alq_3). Nenna et *al.* ont étudié l'effet de la température sur le fonctionnement d'une OLED ($Al/Alq_3/TPD/ITO$), ils ont montré que la dépendance entre l'électroluminescence et la température et la dépendance entre le courant et la température restent normales avec une augmentation de la température de 25 °C jusqu'à 55°C, alors que dans le domaine de 55 °C à 68 °C, le courant croît rapidement avec la température au contraire de l'électroluminescence (EL) qui décroît de la même manière (figure 44). Au-delà de 68 °C, l'OLED montre un comportement instable jusqu'à arriver à une défaillance catastrophique à la température 87 °C. Le graphique présent dans le coin supérieur gauche

de la figure 44 montre que la variation d'EL ne dépend pas de la modification de spectre mais de la densité d'émission de la lumière (Nenna, et al., 2009).

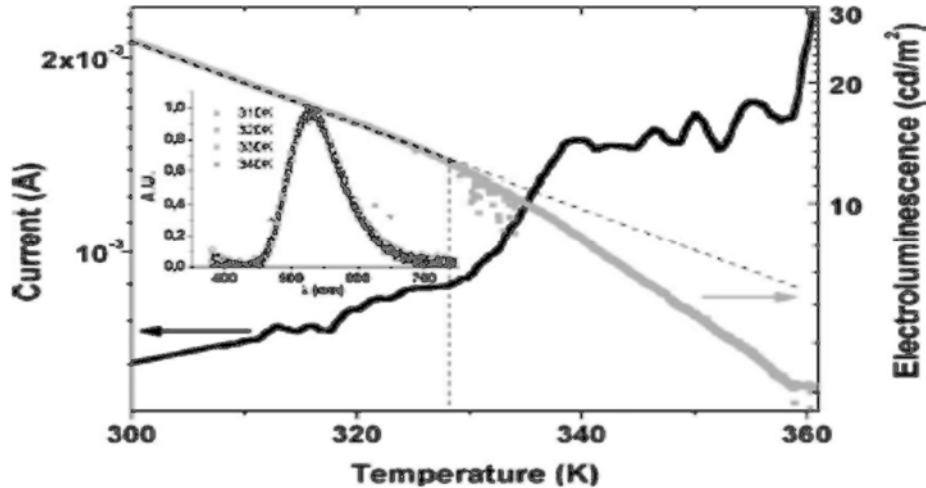


Figure 44: Variation de l'électroluminescence et du courant d'une OLED (TPD/Alq₃) avec la température sous une tension de 15 V (Nenna, et al., 2009).

De ce fait, on peut conclure que l'échauffement d'une OLED à une température critique, normalement la température de transition vitreuse de HTL, cause une défaillance soudaine et catastrophique. L'introduction d'un autre matériau organique en tant que dopant dans la HTL, et créant ainsi un système hôte-invité, augmente la stabilité de fonctionnement des dispositifs. Ce phénomène a été attribué au rôle de l'invité dans la prévention de la cristallisation de l'hôte (HTL) par un effet d'entropie (Aziz & Popovic, 2004).

2.2.2. La dégradation intrinsèque

La dégradation intrinsèque est caractérisée par la diminution de la luminosité et l'augmentation de la tension pour une densité de courant constante sans la participation de l'environnement. Plusieurs modèles ont été proposés pour la description de la dégradation intrinsèque :

2.2.2.1. La forte injection des électrons ou des trous dans la couche organique émissive (Alq₃)

Avec ce modèle, la rapidité de la dégradation est déterminée par la densité des charges injectées à l'interface HTL/Alq₃. Un fort courant de trous cause la formation des cationiques de l'Alq₃ qui sont instables et provoquent le piégeage (quenching) des excitons (Aziz & Popovic, 2004) (Aziz H. , Popovic, Hu, Hor, & Xu, 1999) (Luo, Aziz, Popovic, & Xu, 2007). Une forte injection d'électrons (courant d'électrons) cause la formation des charges d'espace électroniques qui sont responsables de la dégradation de l'électroluminescence (Luo, Aziz, Xu, & Popovic, *Electron-induced quenching of excitons in luminescent materials*, 2007). Il est possible d'éviter ces problèmes en injectant de façon équilibrée des électrons et des trous, en utilisant des couches organiques bloquant les charges les plus injectées, ceci va augmenter le taux de recombinaison dans la couche organique Alq₃ (Luo, Aziz, Xu, & Popovic, 2007).

2.2.2.2. Instabilité morphologique des couches organiques (effet Joule).

Les barrières énergétiques pour l'injection de charge (électron et trou) et celles pour le transport de charge entre les différentes couches dans une structure multicouche peuvent produire une grande quantité de chaleur par effet Joule (Cao, Li, Yang, & Zhou, 2015). Dans les OLEDs de grande surface, l'effet Joule a un impact important sur l'accélération des dégradations (Park, Shin, & Park, 2011). La chaleur qui se produit dans les matériaux organiques lors du fonctionnement (effet Joule) cause une agrégation locale liée à la cristallisation des molécules organiques dont la température de transition vitreuse est relativement faible. La chaleur excessive produite par effet Joule peut provoquer la carbonisation des matériaux organiques avec dégagement d'un gaz. Fujihira et *al.* ont trouvé que la chaleur produit par effet Joule cause l'inter-diffusion entre la couche de transport de trou TPD et la couche émissive Alq₃ où la conductivité des zones de mélange entre les deux couches diminue donc le courant qui passe par ces zones diminue et ces zones deviennent non émissives (points noirs) (Fujihira, Do, Koike, & Han, 1996).

2.2.2.3. La présence des ions métalliques dans les couches organiques.

La diffusion des ions métalliques à partir des électrodes dans les couches organiques et son effet sur les performances de l'OLED a été largement étudié au cours des deux dernières décennies. Dans ce modèle, la tension augmente alors que l'électroluminescence diminue pour un courant constant pendant la durée de fonctionnement. Les ions métalliques, comme l'indium (In), le lithium (Li) et le magnésium (Mg), peuvent pénétrer dans la couche organique pendant la construction des OLEDs ou par la diffusion à partir de la cathode au cours du fonctionnement. Haskal *et al.* ont montré que le lithium diffuse rapidement dans les couches organiques à partir de la cathode Li/Al, ce qui provoque la décroissance de la luminescence et diminue la durée de vie. La diffusion d'indium à partir de l'anode (ITO) dans les couches organiques (polymères ou petites molécules) cause la défaillance du dispositif (Haskal, Curioni, Seidler, & Andreoni, 1997). Lee *et al* ont étudié l'influence des diffusions de magnésium et d'indium dans les couches organiques d'une OLED (ITO/CuPc/NPB/Alq₃/MgAg) et ils ont démontré que l'influence du magnésium est très légère alors que la diffusion d'indium dans la couche émissives Alq₃ augmente la tension de fonctionnement et réduit l'électroluminescence de manière sévère (Lee, Gao, & Hung, 1999) (figure 45).

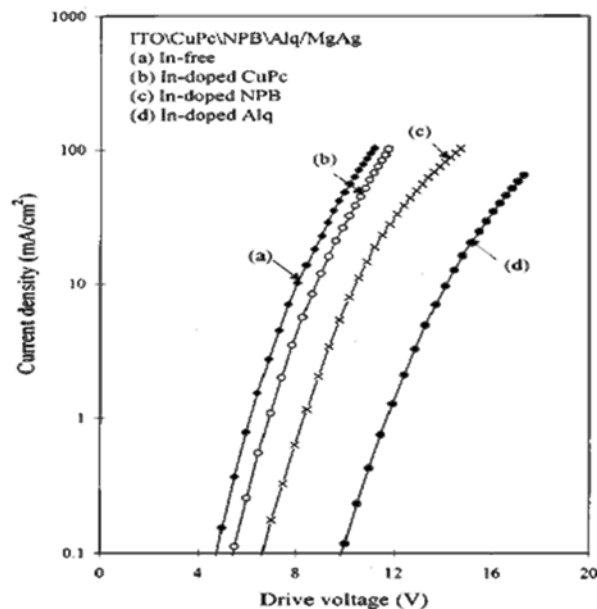


Figure 45: Caractéristique I-V : (a) dispositif avant la diffusion de In ; (b) en présence de In dans la couche CuPc, (c) en présence de In dans la couche NPB ; (d) en présence de In dans la couche Alq₃ (Lee, Gao, & Hung, 1999).

2.2.2.4. L'augmentation de densité de pièges (stress électrique) :

Nguyen et *al.* ont étudié la dégradation d'une PLED bleue encapsulée en fonctionnement normal (Nguyen, et al., 2008). Ils ont observé que la densité de pièges électroniques dans la couche PF augmente au cours du fonctionnement (sans création de nouveaux niveaux de pièges), ce qui produit la décroissance de la performance et la conversion de la lumière bleue en lumière bleue verte. Renaud et *al.* ont fait une comparaison entre la dégradation par un stress électrique d'une PLED bleue et d'une PLED blanche. Dans les deux cas, ils ont trouvé que la densité de pièges profonds augmente avec le temps sans créer de nouveaux niveaux de pièges, ce qui produit la dégradation des PLED (Renaud & Nguyen, 2009).

Les figures (46-a) et (46-b) montrent deux courbes semi-logarithmiques de la caractéristique I-V d'une PLED bleue et d'une PLED blanche à une température de $T=300\text{K}$ (température ambiante) respectivement avant et après la dégradation. À partir de ces courbes, Renaud et *al.* ont montré que la tension de seuil des OLED (tension d'allumage) augmente de 3 à 5 V à cause des dégradations ; et la densité de courant avant la dégradation est supérieure de la densité de courant après la dégradation pour une tension constante. Les dégradations observées sur les PLED bleues sont plus importantes que celles observées sur les PLED blanches.

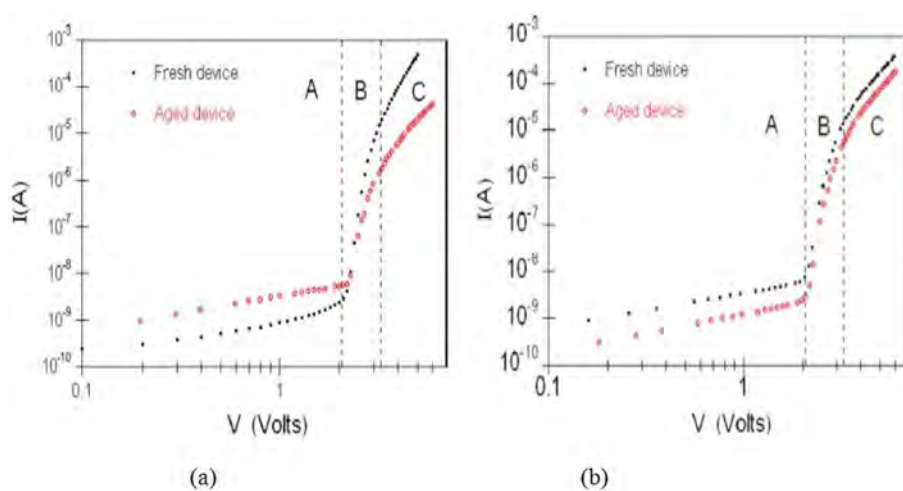


Figure 46: (a) Caractéristique I-V d'une PLED bleue avant et après dégradations et
(b) Caractéristique I-V d'une PLED blanche avant et après dégradations (Renaud & Nguyen, 2009).

Cester et *al.* ont étudié les dégradations d'une OLED (Al-LiF/Alq₃/NPD/HIL/ITO_Glass) sous stress électrique et stress thermique. Leurs résultats montrent que l'application uniquement d'un stress thermique jusqu'à 60°C n'induit aucune dégradation, alors que l'application d'un stress thermique à différente température (T=20°C, 40°C, 60°C) avec un stress électrique (densité de courant : 120mA/cm²) accélère la dégradation du dispositif (augmentation de la tension pour un courant, constant la puissance optique diminue jusqu'à 20% de sa valeur initiale après un stress thermique à 60°C et un stress électrique à 120mA/cm²), et ils ont attribué cette dégradation à la formation de pièges discrètes (0.3eV) sous le niveau LUMO de Alq₃ (Fig. 47-a-b) (Cester, et al., 2010) (Cester, Bari, Wrachien, & Meneghesso, 2012).

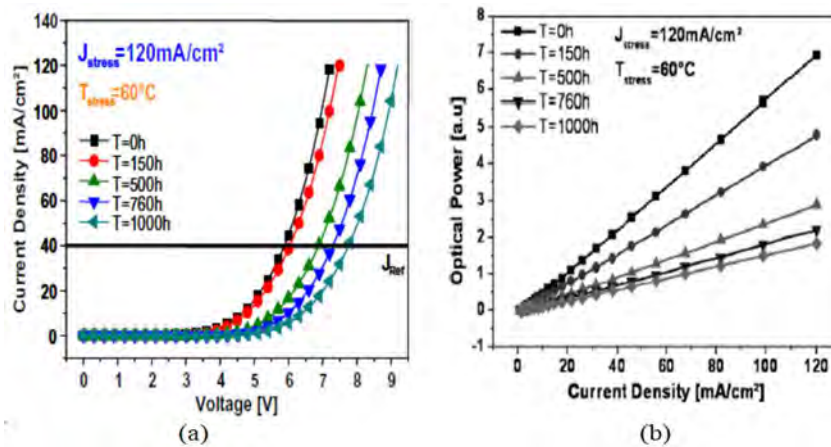


Figure 47: (a) Caractéristique (J-V) d'un dispositif ayant subi un stress électrique ($J= 120\text{mA}/\text{cm}^2$) et un stress thermique ($T= 60^\circ\text{C}$). (b) Courbe luminance-courant du même dispositif dans les mêmes conditions (Cester, et al., 2010).

2.3. ENCAPSULATION

La durée de vie d'OLEDs non encapsulées est très courte car la dégradation des matériaux utilisés (couche organique et/ou électrodes) est très rapide en présence d'oxygène et d'humidité (Burrows, et al., 1994). Les critères communément admis pour l'encapsulation des OLEDs sont définis en termes de taux de transfert de vapeur d'eau (WVTR) et de taux de transfert d'oxygène (OTR). Les limites sont généralement définies

comme WVTR < 10^{-6} g/m²/jour (Weaver, et al., 2002) (Burrows, et al., 2001) et OTR < 10^{-4} cm³/m²/jour (Lewis & Weaver, 2004).

La figure 48 représente deux techniques d'encapsulation. À droite (Fig.48), l'encapsulation est réalisée grâce à l'utilisation d'un capot de verre collé sur la cathode à l'aide d'une colle spécifique présentant notamment une faible perméabilité à l'eau. En général, on ajoute un gaz inerte et un absorbeur d'humidité solide ou « getter » entre le substrat et le capot pour prolonger la durée de vie du dispositif. L'encapsulation par capot est bien adaptée aux dispositifs rigides, mais elle ne l'est pas pour les dispositifs à supports souples (ex. écrans flexibles). La deuxième technique d'encapsulation dite « monolithique » est illustrée à gauche (Fig. 48). Cette technique est réalisée en déposant une couche mince, mais dense, d'oxyde amorphe possédant de bonnes qualités de barrière à l'oxygène et à la vapeur d'eau, sur la cathode par la méthode PVD⁴ ou CVD⁵. La couche utilisée étant très fine, il faut la protéger contre les dommages mécaniques par une couche de verre laminé supplémentaire ou par application d'une couche de laque de revêtement etc. (Maindron & Vaufrey, 2008).

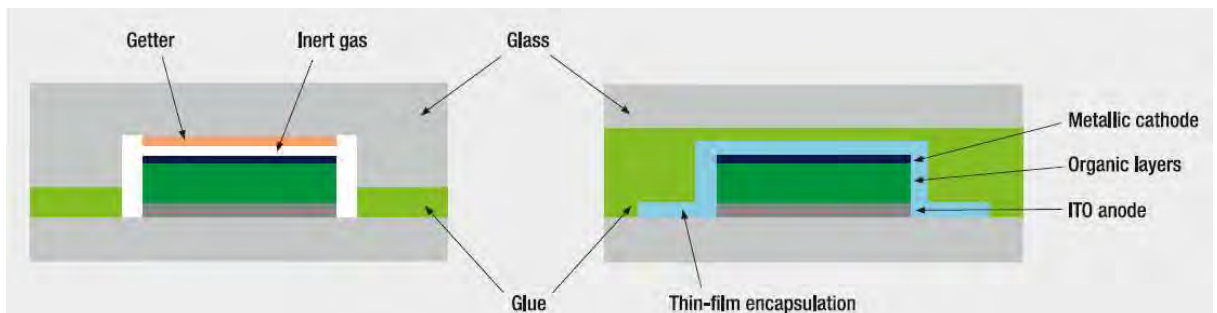


Figure 48: Les techniques d'encapsulation

Yamashita et *al.* ont montré que l'utilisation d'un film de polymère (composé de poly (p-xylylène et/ou poly (2-chloro-p-xylylène)), déposé par la technique TCVD⁶, pour

⁴ Dépôts Physiques en Phase Vapeur

⁵ Dépôts Chimiques en Phase Vapeur

⁶ Dépôts Thermique-chimique en Phase Vapeur

la pré-encapsulation d'une OLED basée sur Alq₃ ne change ni la caractéristique courant-tension I-V ni le spectre électroluminescent de cet appareil, alors que la durée de vie de cette OLED est plus longue que celle d'une OLED non encapsulée. L'encapsulation par ce film de polymère protège l'OLED contre l'humidité et l'oxygène. De plus, elle contribue à la dissipation de la chaleur qui se produit par effet de Joule (Yamashita, Mori, & Mizutani, 2001).

3. ETUDE EXPERIMENTALE

3.1. LES TYPES DES OLEDs ETUDIÉES

L'estimation de la durée de vie d'une OLED est un critère très important pour les fabricants. Les avancées technologiques dans ce domaine ont permis d'accroître la durée de vie à LT70 (quelques milliers d'heures).

Le besoin de faire des tests de vieillissement accéléré est évident non seulement pour estimer la durée de vie d'une OLED mais aussi pour identifier les différentes causes de dégradations et améliorer la fiabilité.

Dans cette partie, nous détaillerons les différentes étapes de nos études de dégradation accélérée sur les OLEDs commerciales pour l'éclairage.

Dans cette thèse, nous avons étudié la dégradation des diodes électroluminescentes organiques pour l'éclairage. Nous avons appliqué des stress accélérés sur des OLEDs commerciales Philips GL55 (Fig.49) et OSRAM Orbeos RMW-046 (Fig. 50).



Figure 49: Photos d'une OLED Philips GL55.



Figure 50: Photos d'une OLED OSRAM RMW-046.

Ces OLEDs sont bien encapsulées et les processus de fabrication sont bien maîtrisés, ceci nous permet d'éliminer les effets de l'humidité et de l'oxygène, qui sont les principales causes des dégradations extrinsèques, ainsi que l'influence de processus de fabrication (propreté de substrat, la vitesse de dépôt et la pression), donc nous avons étudié seulement l'effet de la température (extrinsèque) sur la dégradation, ainsi que les mécanismes de dégradation pendant le fonctionnement (intrinsèque).

L'OLED Philips GL55 est une OLED blanche dont la température de couleur est 3200K. C'est une OLED dite "de grande surface" avec une surface émettrice de 41 cm².

L'OLED OSRAM ORBEOS (RMW-46) est aussi une OLED blanche de grande surface dont la température de couleur est de 2800K. Sa surface émettrice est de 39,5 cm². Le tableau résume les informations données par les fiches techniques pour les deux types (cf. annexe A et B).

Tableau 2: les paramètres des OLEDs étudiés

Paramètre	Philips GL55	OSRAM RMW-046
Courant nominal (I_N) mA	390	216
Courant maximal (I_{MAX}) mA	450	432
Tension nominale (V)	7.2	3.95
Tension maximale (V)	7.5	4.5
Température de couleur (K)	3200	2800
Luminance (cd/m ²)	4200	610
Efficacité (lm/W)	20	13
Durée de vie (h) (Pour $I = I_N$ et à 25 °C)	10000	5000

3.2. LE BANC DE VIEILLISSEMENT

J'ai développé avec l'aide de Monsieur Laurent Canale un banc de vieillissement spécifique (Fig. 51) pour réaliser une étude de dégradation accélérée sur les OLEDs.

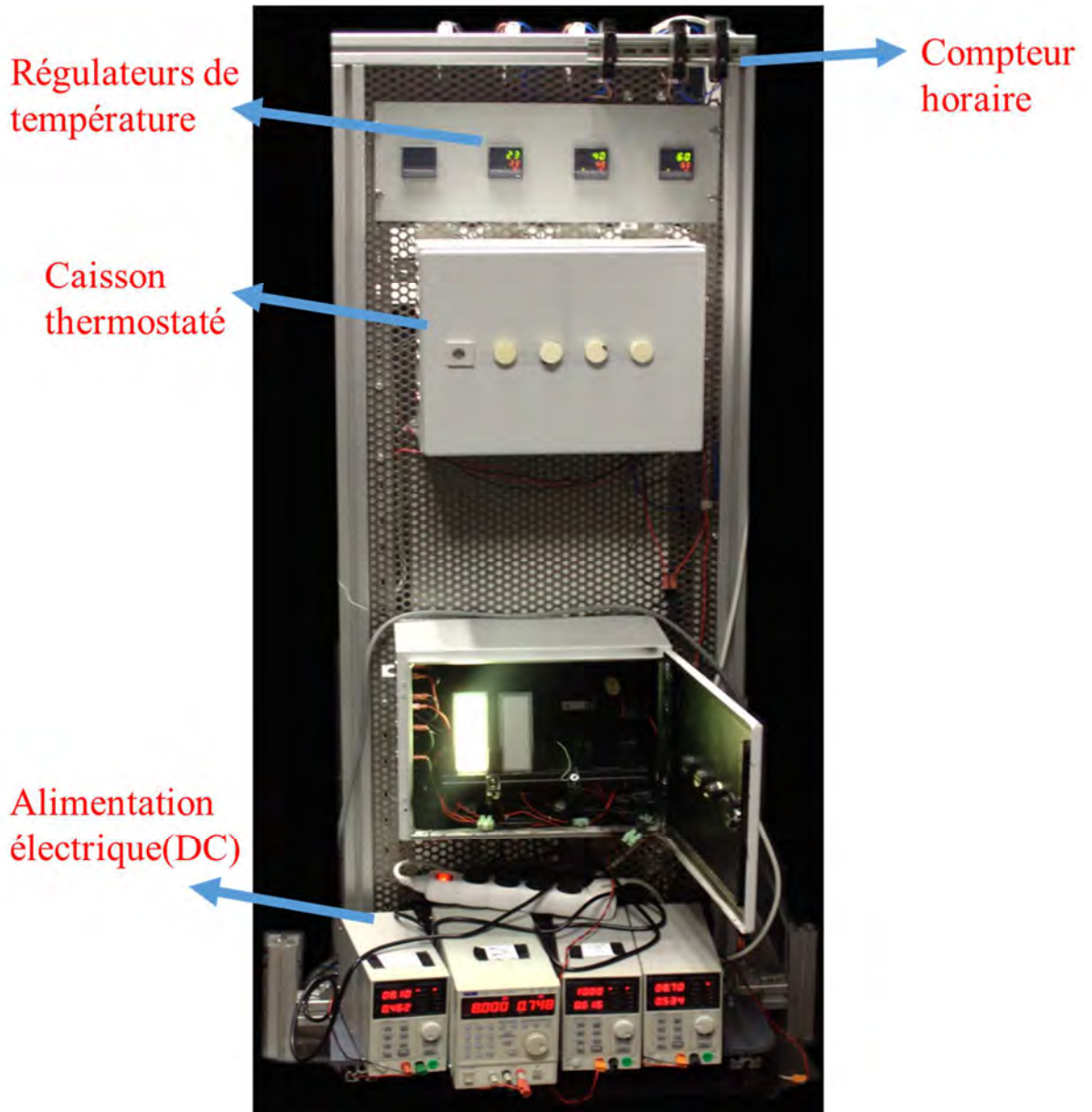


Figure 51: Banc de vieillissement accéléré utilisé pour appliquer des stress électriques et thermiques sur OLED.

Ce dispositif nous permet à la fois de contrôler les différentes conditions de vieillissement d'une manière efficace (excellente homogénéité et stabilité thermique et courant fourni par des sources de courant stables). Les caractérisations électriques et optiques de toutes les OLEDs étudiées ont été effectuées dans les mêmes conditions (à température ambiante et sous courant nominal). Il se compose de trois caissons métalliques isolés thermiquement par un isolant haute performance (feuille de Calcium-silicate de magnésium à 0.04 W/m.K). Ceci permet un maintien en température constant durant le stress, tous les caissons sont peints en noir à l'intérieur pour éviter d'éventuelles réflexions de la lumière susceptibles de jouer un rôle dans la dégradation des OLEDs et permettre éventuellement d'effectuer des mesures photométriques relatives in situ.

La mise en température des enceintes est assurée par des résistances chauffantes réparties et placées au fond de chaque caisson. Ces résistances sont alimentées par l'intermédiaire d'un relais statique commandé par un régulateur de température à PID (type REX D100). La mesure de température est assurée par un thermocouple, placé au milieu du caisson, qui transmet l'information au régulateur. Si la température est inférieure à la consigne le relais alimente les résistances chauffantes jusqu'au point où la température désirée (consigne) est atteinte. Nous avons installé des ventilateurs dans chaque caisson afin de garantir une parfaite homogénéité de la température. Les mesures effectuées montrent une variabilité de ± 1 °C sur l'ensemble du volume (Fig. 52).

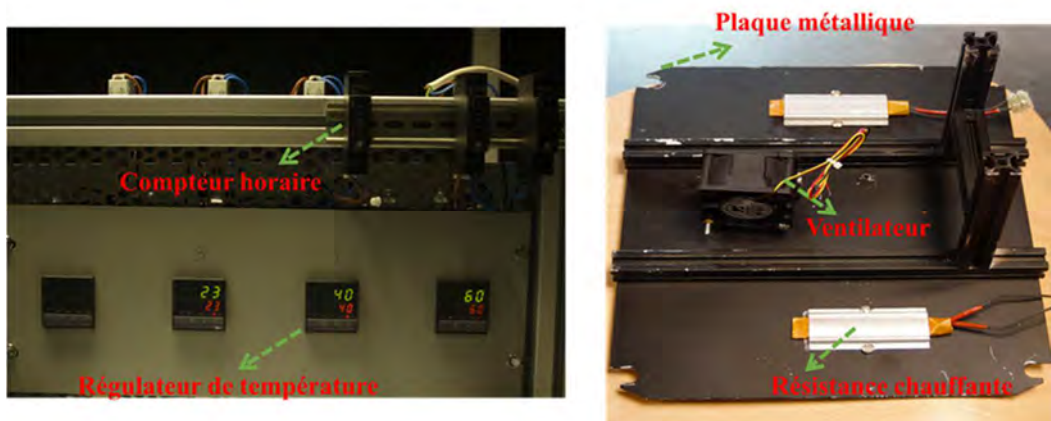


Figure 52: Vue du montage intérieur des caissons : Régulateurs de température (à gauche) et support métallique avec ventilateur et résistances chauffantes (à droite).

En ce qui concerne le stress électrique, il est appliqué à l'aide de sources réglées en courant. Ces sources fournissent un courant de stress stable pendant toute la durée de dégradation des OLEDs. Des connecteurs USB de type B ont été utilisés pour effectuer les mesures I-V à l'aide du sourcemètre, in-situ et avec une connexion blindée de bout en bout pour éviter les perturbations électromagnétiques. En mode « vieillissement » avec stress électrique, un cavalier permet de basculer du mode « mesure » à ce dernier. Nous avons utilisé le montage 4-fils pour effectuer les mesures électriques. Celui-ci nous permet d'effectuer les mesures en s'affranchissant des résistances de fils et de contacts (Fig. 53).

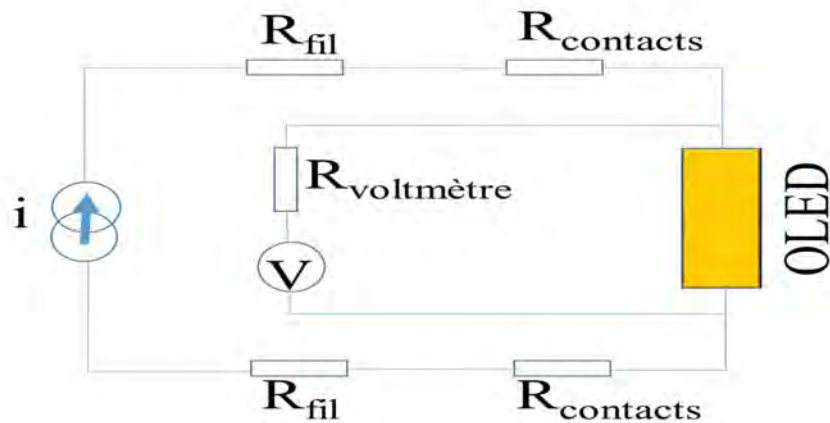


Figure 53: Montage 4-fils

Enfin, des compteurs horaires ont été utilisés pour calculer la durée de dégradation des OLEDs (un compteur pour chaque caisson) (Fig. 54).

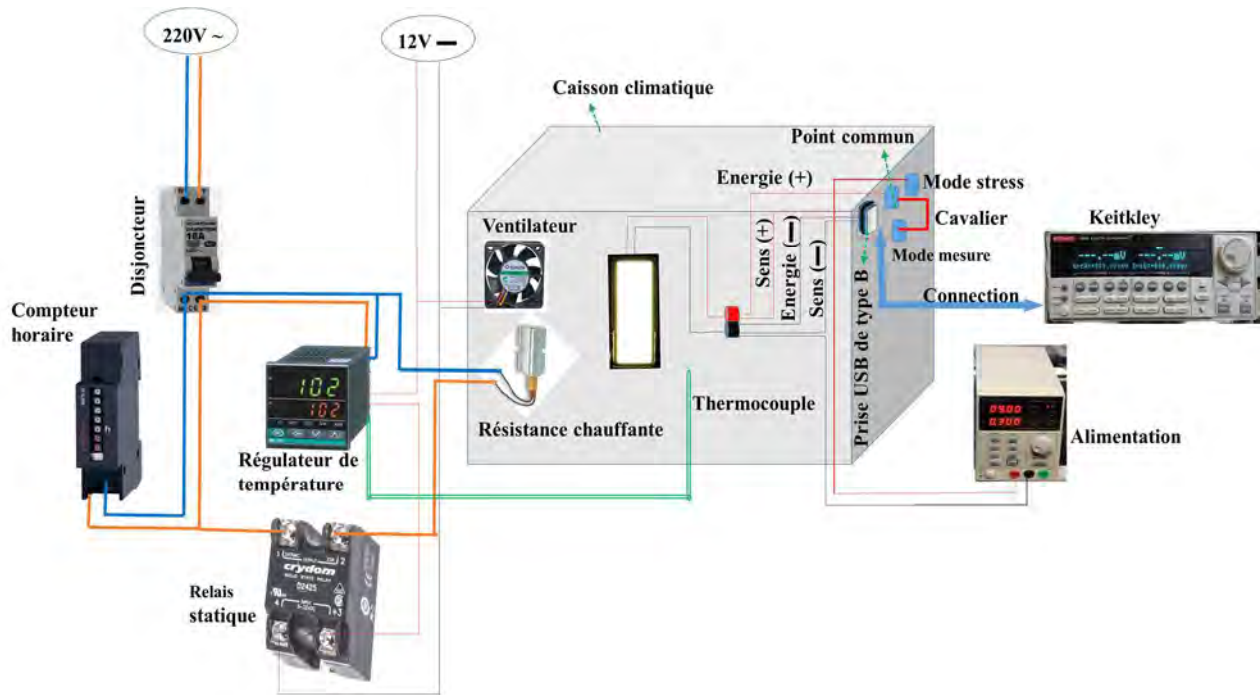


Figure 54: Vue d'ensemble du dispositif de vieillissement accéléré

La réalisation de test de vieillissement accéléré sur OLEDs se fait par l'application de différents facteurs de stress qui accélèrent l'occurrence de la dégradation. Généralement, les deux facteurs les plus communs pour accélérer la dégradation des OLEDs sont le courant et la température. Nous avons appliqué deux types de stress électrique (courant) et thermique (purs et combinés). Les valeurs des courants et des températures de stress ont été choisies en s'appuyant sur les fiches techniques des OLEDs étudiées qui donnent les valeurs optimales et maximales de fonctionnement (cf. annexe A et B).

Nous avons fait subir aux OLEDs (PhilipsGL55) et OLEDs (OSRAM-RMW-046) des stress électriques et thermiques simultanément et des stress thermiques purs. En ce qui concerne les OLEDs de type Philips, Nous avons testé douze OLEDs réparties en trois groupes de quatre. Le premier et le deuxième groupe ont été soumis à des stress thermiques de 60 °C et 40 °C respectivement, alors que le troisième groupe est resté à la température ambiante de 23 °C. Trois OLEDs de chaque groupe ont été soumises aux stress électriques de 11.25 mA/cm² (462 mA), 13 mA/cm² (534 mA) et 15 mA/cm²

(616mA). Dans chaque groupe, la quatrième OLEDs n'est pas alimentée et ne subit qu'un stress thermique pur afin de décorrélérer l'influence des deux types de stress.

Tableau 3: OLEDs étudiées (Philips et OSRAM) et différentes conditions de vieillissements appliqués.

Stress OLED		Température (°C)			Densité de courant (mA/cm ²)			
		23 °C	40 °C	60 °C	11.25	13	15	17
Philips GL55	N°1	X			X			
	N°2	X				X		
	N°3	X					X	
	N°4	X						
	N°5		X		X			
	N°6		X			X		
	N°7		X				X	
	N°8		X					
	N°9			X	X			
	N°10			X		X		
	N°11			X			X	
	N°12			X				
OSRAM RMW-046	N°13		X					
	N°14			X				
	N°15			X	X			
	N°16			X		X		
	N°17			X			X	
	N°18			X				X

En ce qui concerne les OLEDs (OSRAM RMW 046), nous avons testé six OLEDs dont deux OLEDs ont été soumises à des stress thermiques purs de 40 °C et de 60 °C. Les quatre autres ont subi des stress électriques de 11.25 mA/cm² (442 mA), 13 mA/cm² (512 mA), 15 mA/cm² (590 mA) et 17 mA/cm² (670 mA), et un stress thermique de 60 °C simultanément. Nous avons référencé toutes les LEDs étudiées : les OLEDs Philips ont été numérotées de 1 à 12 et les OLEDs OSRAM, de 13 à 18.

Le tableau 3 donne le référencement des OLEDs étudiée (Philips et OSRAM) ainsi que les différentes conditions de vieillissement appliquées.

3.3. PROTOCOLE DE MESURE DE LA DUREE DE VIE

Afin de suivre au cours de temps les dégradations des OLEDs soumises à un vieillissement accéléré, nous avons effectué des mesures relatives de la luminance (une perte de 30% de la luminance, notée LT₇₀, est un critère répandu dans le milieu industriel pour désigner la fin de vie d'une source de lumière) de façon régulière.

La fréquence de ces mesures varie selon la sévérité des facteurs de stress appliqués (la fréquence d'échantillonnage de nos mesures est d'autant plus élevée que les contraintes appliquées sur la OLED sont fortes).

Avant d'effectuer les mesures, les OLEDs sont éteintes et mises au repos pendant 20 minutes afin que leur température se stabilise à la température ambiante. Elles sont ensuite placées une à une sur un banc optique qui nous permet de faire l'alignement entre l'OLED et le spectromètre (SPECBOS 1201) utilisé pour faire la mesure de luminance. La distance entre le détecteur optique et la surface frontale de l'OLED pour un angle de vue de 1.8° est de 150cm, cette distance est plus grande que 10 fois la longueur de l'OLED (qui est moins de 13cm). La source peut donc être considérée comme ponctuelle. On peut faire les mesures en négligeant une déviation de la position de l'OLED ou/et le détecteur optique de quelques millimètres.

La figure 55 montre une table optique sur laquelle nous avons installé un spectromètre SPECBOS1201 géré par un ordinateur via le logiciel JETI LiVal, ainsi qu'une OLED alimentée et caractérisé par un sourcemètre Keithley 2602A.

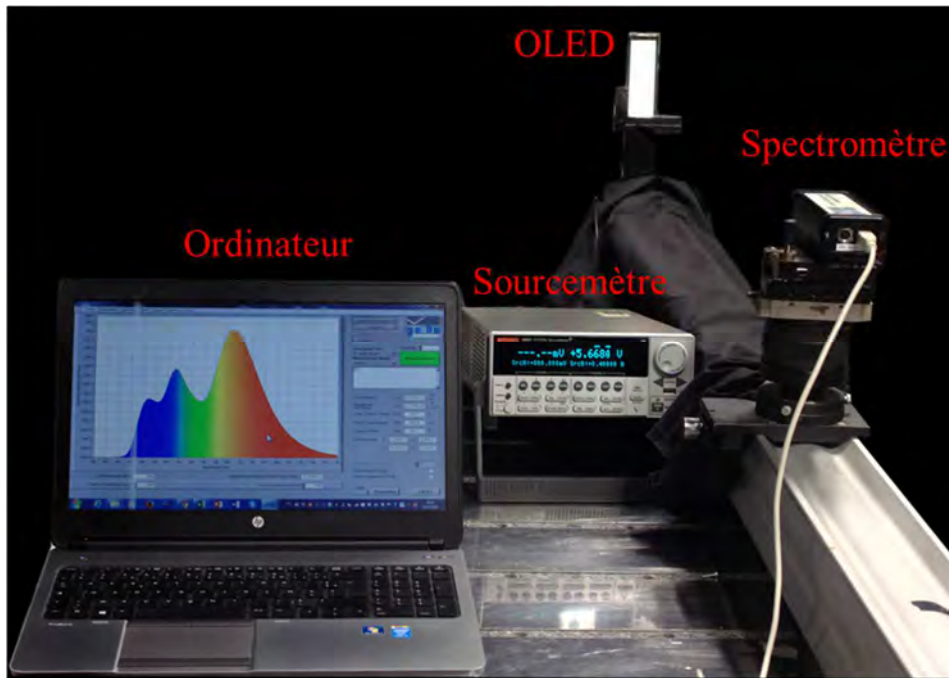


Figure 55: Banc de mesures photométriques et électriques.

Les caractérisations électriques (uniquement I-V) et photométriques sont réalisées à intervalles réguliers durant toute la période du vieillissement et de façon beaucoup plus resserrée sur les OLED soumises à un fort stress. Des caractérisations plus poussées (impédancemètre, modèle électrique équivalent, etc...) viennent compléter ces données pour deux paliers caractéristiques, à L70 et L50. Nous avons choisi de finaliser l'étude à L50, pour pouvoir effectuer des caractérisations structurales (caractérisations destructrices). L'évolution de la luminance a été évaluée dans deux conditions différentes : avec le courant de stress correspondant et sous courant nominal. Pour les OLEDs non alimentées, la luminance a été mesurée sous une densité de courant nominale définie dans la fiche technique du constructeur (390mA (soit 9,49 mA/cm²) pour les OLEDs Philips GL55, et 216mA (soit 5,49mA/cm²) pour les OLEDs OSRAM RMW-046). Le tableau 4 représente les valeurs des luminances initiales pour toutes les OLEDs étudiées et les valeurs des densités de courant qui produisent ces luminances.

Tableau 4: Mesures des luminances initiales en fonction des densités de courant

OLEDs	Densité de courant (mA/cm ²)	Luminance initiale (cd/m ²)
N°1	11,25	3639
N°2	13	4199
N°3	15	4911
N°4	9,49	3187
N°5	11,25	3724
N°6	13	4229
N°7	15	4852
N°8	9,49	3179
N°9	11,25	3749
N°10	13	4174
N°11	15	4957
N°12	9,49	3078
N°13	5,49	600
N°14	5,49	602
N°15	11,25	1232
N°16	13	1449
N°17	15	1640
N°18	17	1872

Dans le paragraphe suivant, nous détaillons toutes les caractérisations effectuées au cours de ce travail.

3.4. LES TECHNIQUES DES MESURES UTILISEES

Les OLEDs étudiées ont une structure complexe, qui comportent différentes couches de différents matériaux (dont certaines de l'ordre du nanomètre).

Nous avons utilisé différentes techniques de mesures pour caractériser les OLEDs étudiées. Chacune de ces techniques de caractérisation donne des informations qui nous aident à identifier la nature et l'origine des mécanismes de dégradations.

Ce paragraphe présente les techniques de mesures photométriques utilisées, puis nous décrirons les moyens de caractérisations électriques mis en œuvre. Nous finirons par la présentation des mesures d'analyse structurales et chimiques : la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS), la sonde ionique focalisée (FIB), le microscope électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique en transmission (TEM).

3.4.1. Caractérisations photométriques

Les mesures photométriques ont été réalisées avec plusieurs appareils de mesure. Ce sont des mesures non destructrices et sans risque pour les OLEDs, elles ont été effectuées régulièrement durant toute la période d'étude :

3.4.1.1. Spectrophotomètre SPECBOS 1201

Le SPECBOS 1201 est un spectroradiomètre précis dont le domaine spectral couvre le spectre visible à partir de 380nm à 780nm. Nous avons utilisé cet appareil en mode radiance avec le logiciel JETI LiVal pour exploiter les données (Figure 56).

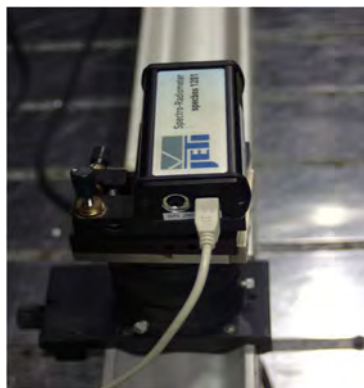


Figure 56: Spectroradiomètre SPECBOS 1201.

Les paramètres mesurés avec cet appareil sont :

- La luminance ;
- Les coordonnées colorimétriques $\langle x, y \rangle$;
- La température de couleur ;
- L'indice de rendu des couleurs (IRC) ;
- Le spectre, la longueur d'onde dominante.

Les caractéristiques réalisées avec le SPECBOS sont :

A. La caractéristique luminance relative-durée de dégradation ($L/L_0 - t$) qui détermine la durée de vie de l'OLED (Figure 57) où :

- L_0 : luminance initiale mesurée à $t = 0$ (avant dégradation)
mesurée sous régime de stress électrique (en cd/m^2);
- L : luminance mesurée au cours du vieillissement (cd/m^2) ;
- t : durée du vieillissement (h)

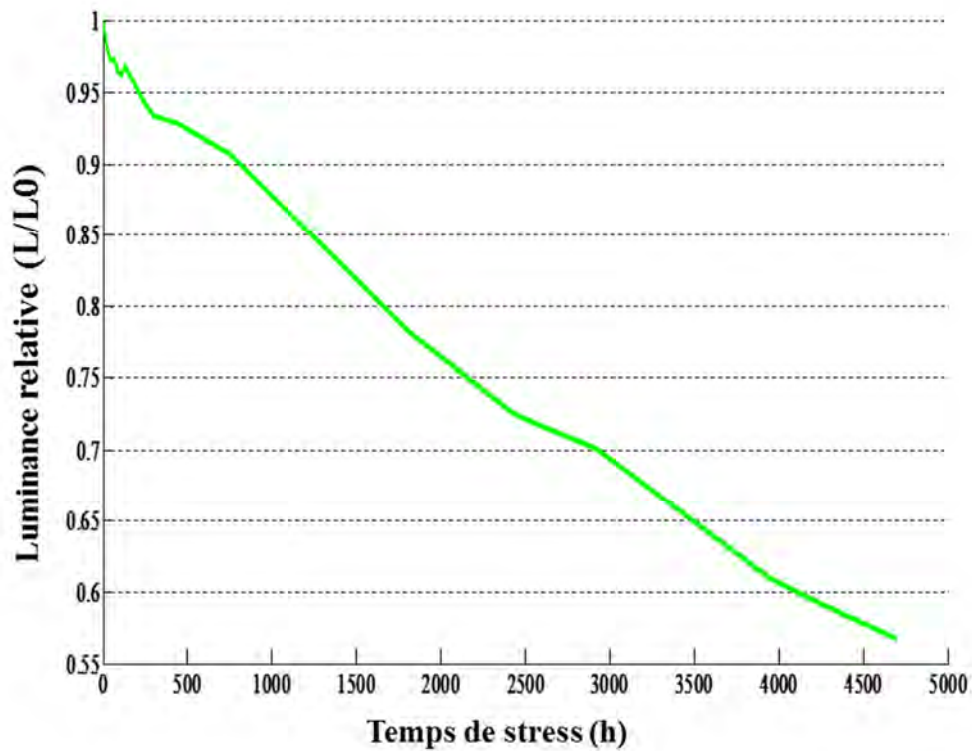


Figure 57: Caractéristique luminance relative-temps de stress d'une OLED de type Philips GL55 a subi une dégradation accélérée.

B. La caractéristique luminance -courant (L-I) :

Pour la plupart des OLEDs, la luminance (L) est proportionnelle au courant injecté. La courbe (L-I) est donc linéaire et l'évolution de la constante de proportionnalité $\alpha = L/I$ donne des indications sur les dégradations de l'OLED selon que sa valeur diminue ou pas durant le vieillissement (Figure 58).

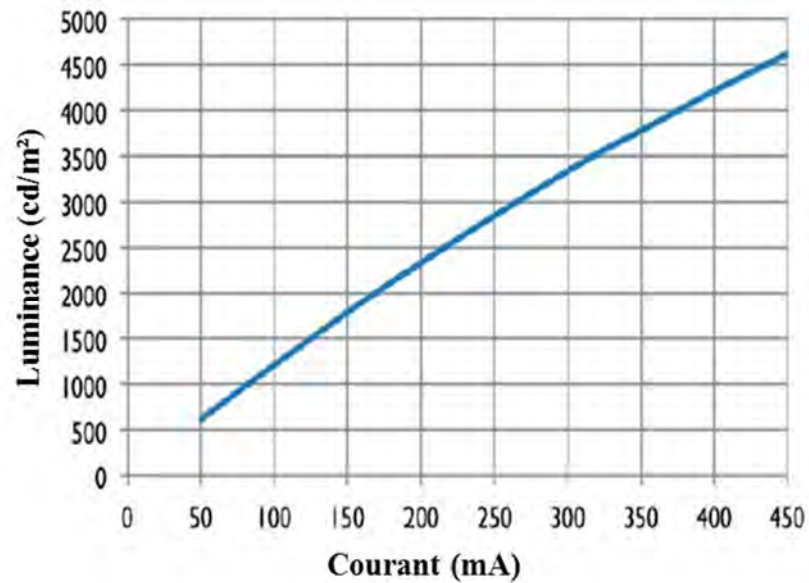


Figure 58: Caractéristique luminance-courant d'une OLED de type Philips GL55 (données constructeur).

Il faut indiquer que les valeurs de la luminance que nous avons réalisées sont des mesures relatives. Ces mesures relatives ont été confirmées par des mesures absolues du flux lumineux total de l'OLED avant dégradation (à $t=0$) et à LT50 où la diminution de la luminance relative jusqu'à 50% de sa valeur initiale correspond au même pourcentage de la diminution du flux lumineux total. Ces mesures absolues ont été réalisées dans une sphère intégratrice dont le diamètre est de 1,8m. La valeur du flux lumineux total que nous avons mesuré est de $55 \text{ lm} \pm 5\%$ à 390 mA ($9,49 \text{ mA/cm}^2$). Cette valeur est identique de la valeur donnée par le constructeur. Le tableau 5 donne les valeurs du flux lumineux que nous avons mesurées dans la sphère intégratrice avant dégradations et à LT50 pour deux valeurs de densité de courant $9,49 \text{ mA/cm}^2$ et 11 mA/cm^2 .

Tableau 5: Valeurs du flux lumineux avant dégradations et à LT50 pour deux valeurs de densité de courant.

	Flux lumineux mesuré à $9,49 \text{ mA/cm}^2$	Flux lumineux mesuré à 11 mA/cm^2
Avant dégradation	52 lm	64 lm
A LT50 ($L/L_0 = 0,5$)	26 lm	32 lm

3.4.1.2. Caméra numérique Canon 50D avec le logiciel Photolux

Le système de mesures photométriques Photolux permet de générer une carte des luminances d'une source lumineuse à partir d'une série de photos réalisées in situ par un appareil photo numérique CANON avec des réglages d'exposition différents. Il s'agit d'une caméra numérique grand public mais spécialement calibrée pour correspondre à une courbe calibrée d'éclairage. Le système génère des cartes de luminances, qui serviront principalement à obtenir des informations sur la répartition des valeurs de luminance dans la zone émettrice de l'OLED (Figure 59) et à faire apparaître les variations de la luminance à la surface de l'OLED.



Figure 59: Appareil photo numérique Canon EDS 50D (à gauche) et une carte de luminance d'une OLED Philips GL55 (à droite).

Cette technique nous permet de suivre l'évolution de la répartition de la luminance au cours de temps et d'évaluer les variations de l'homogénéité de la luminance associées aux dégradations.

3.4.2. Caractérisations thermiques

La chaleur générée par l'OLED lors de son fonctionnement (effet Joule) a une influence importante sur l'accélération de la dégradation des OLEDs comme nous l'avons mentionné dans les parties précédentes (cf.§2.2.2.2). Les mesures thermiques sont donc essentielles pour compléter l'étude des mécanismes de dégradation des OLEDs.

Nous avons caractérisé les OLEDs étudiées thermiquement en utilisant deux caméras infrarouges FLIR E60 et FLIR SC6000 qui transforment le rayonnement infrarouge émis par l’OLED en une image radiométrique. En fonction de l’émissivité du matériau, il est ainsi possible de remonter à la valeur de la température de surface. La qualité de l’image thermique prise par chaque caméra (FLIR E60 et FLIR SC6000) est de 320*240 et de 640*512 pixels respectivement, et la sensibilité thermique est de moins de 0.05 °C à 30 °C et $\pm 2\%$ de la mesure respectivement (Figure 60).

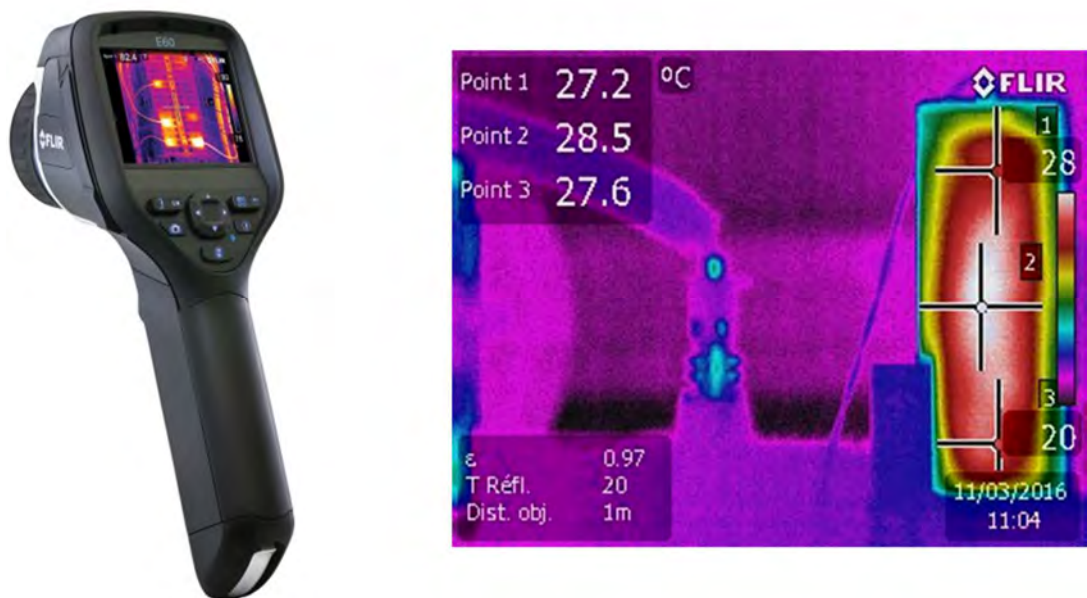


Figure 60: Caméra infrarouge FLIR E60 (à gauche) et une image thermique prise par cette caméra d'une OLED OSRAM RMW-046 (à droite).

3.4.3. Caractérisations électriques

Les deux techniques de caractérisations électriques, que nous avons utilisées dans cette thèse, ont été détaillées dans les deux paragraphes suivantes :

3.4.3.1. Mesure de la caractéristique courant tension (I-V) :

La caractéristique courant-tension (I-V) des OLEDs donne des informations essentielles en ce qui concerne l'injection, le transport, et la recombinaison des charges.

Nous avons mesuré la caractéristique courant-tension I(V), dans l'obscurité (Afin d'éviter l'effet photoélectrique inverse), à l'aide d'une sourcemètre Keithley2602A (Figure 61), cet appareil permet de générer une tension ou un courant et de mesurer à la fois la grandeur appliquée (tension/courant) ainsi que la réponse (courant/tension) de l'OLED. Le sourcemètre a été piloté par un programme d'acquisition, créé par Pascal DUPUIS ; via une connexion Ethernet.



Figure 61: photo d'une source mètre Keithley 2602A.

L'une des informations importantes obtenue par la caractéristique courant-tension est la tension de seuil (allumage) qui est un paramètre important qui caractérise le fonctionnement des OLEDs. D'une manière générale, la tension de seuil est celle pour laquelle l'OLED commence à fonctionner d'une manière utile (i.e. émet de la lumière). Plusieurs définitions ont été proposées telle que la tension pour laquelle la luminance atteint une certaine valeur (i.e. 1 ou 10 cd/m²), mais cette définition dépend principalement de la calibration des appareils de mesure de luminance. C'est pourquoi

une autre définition a été proposé qui reflète le mécanisme de fonctionnement de l'OLED : c'est la tension pour laquelle $\log I$ ou $\log J$ augmente d'une manière brutale.

La figure 62 montre la caractéristique courant-tension d'une OLED de type OSRAM ORBEOS CMW-031 avec une échelle semi logarithmique où l'on peut préciser facilement la tension de seuil (allumage), ici, avec une valeur de 2.4 V.

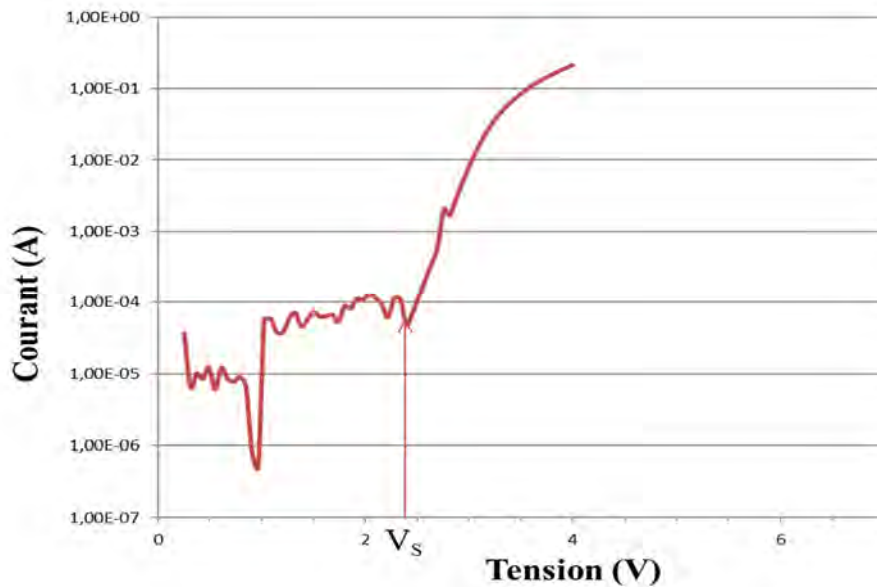


Figure 62: la caractéristique courant tension d'une OLED de type OSRAM ORBEOS CMW-031 (la tension seuil V_s est égale à 2.4 V).

Dans cette thèse, nous choisirons la tension de seuil comme étant la tension qui génère une valeur donnée de la densité de courant ($1\text{mA}/\text{cm}^2$)

3.4.3.2. Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance (IS) est un outil non destructif et très efficace pour déterminer les caractéristiques électriques au sein des matériaux et à leurs interfaces. Dans cette thèse, nous avons appliqué la technique IS pour étudier les mécanismes de dégradation d'OLEDs commerciales (Philips GL55).

Le principe de fonctionnement de cette technique est le suivant :

On polarise l'OLED sous une tension constante V_{DC} à laquelle on superpose un petit signal alternatif $V_{AC}(t) = V_m \sin(2\pi f.t)$, où V_m est l'amplitude du signal et f , une fréquence que

l'on fait varier de 1Hz à 100 KHz. La tension appliquée à l'échantillon est donnée par l'équation suivante : $V(t) = V_{DC} + V_m \sin(2\pi f.t)$

La tension V_{DC} porte le petit signal pour changer le point de travail sur la caractéristique courant – tension (I-V). La réponse de l'OLED est le courant $I_{AC}(t) = I_m \sin(2\pi f.t + \varphi)$: Où φ est l'angle correspondant au déphasage entre la tension et le courant (Figure 63). Selon la loi d'Ohm, l'impédance complexe est donnée par la relation suivante : $\hat{Z} = \frac{\hat{V}}{\hat{I}} = Z' + jZ''$

Où Z' et Z'' sont respectivement les parties réelle et imaginaire de l'impédance.

L'amplitude de l'impédance est donnée par la relation : $\hat{Z} = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$.

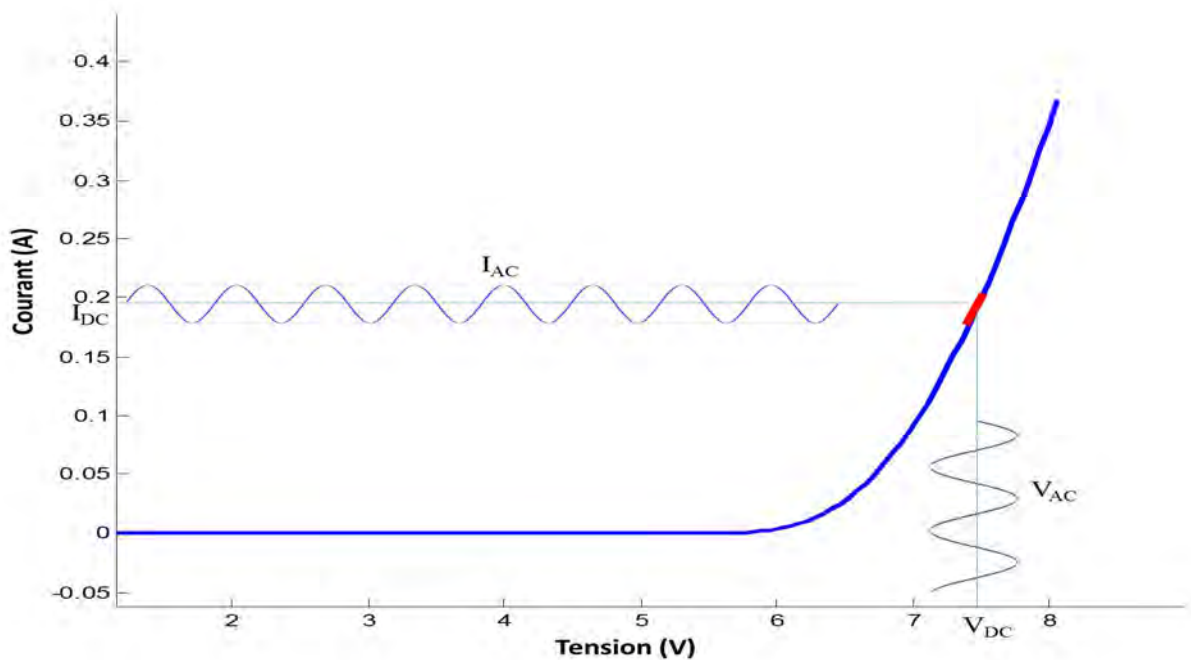


Figure 63: La caractéristique courant-tension d'une OLED Philips GL55, un courant alternatif I_{AC} est généré par l'application d'un petit signal de tension alternative V_{AC} , et le point de travail est défini par la tension continue V_{DC} .

Les mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées avec une station d'analyses électriques Solartron ModuLab dont la gamme de fréquence est de 1Hz à 100KHz (Figure 64). Nous avons utilisé le module haute tension avec booster

(Mat +HV+2A), cette configuration nous permet de réaliser les tests sur des plages de courant de $\pm 2A$ et de tension de $\pm 20V$.

Cet appareil est piloté et contrôlé par un logiciel spécifique Modulab MTS qui fonctionne sous Windows via une connexion Ethernet.

Les données obtenues par IS permettent d'obtenir plusieurs caractéristique $I(V)$, $Z(f)$, $C(f)$, $C(V)$ ainsi que les modèles de circuit équivalent de l'OLED qui décrivent son comportement électrique. Ces données peuvent soit être mise en forme par le logiciel Modulab MTS soit être exportées vers d'autres logiciels (fichiers CSV pour Excel ou Word).



Figure 64: Photo d'un impédancemètre Solartron Modulab.

3.4.4. La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS, abréviation de l'anglais << secondary ion mass spectrometry >>) est une technique d'analyse physico-chimique, élémentaire et moléculaire, de la surface et de la composition interne des couches minces

du solide. Cette technique consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau d'ions positifs (Cs) ou négatifs (O). Ces ions provoquent une émission d'ions secondaires à partir de la surface de l'échantillon bombardé. Les ions secondaires sont alors accélérés, focalisés et analysés par un spectromètre de masse.

Les avantages que présente cette technique sont :

- la détection de tous les éléments de la table périodique (incluant l'hydrogène, H),
- l'analyse en trois dimensions avec une résolution latérale de $0,2\mu\text{m}$ et une résolution en profondeur de 2nm ,
- l'analyse quantitative avec standards,
- limites de détection : de quelques ppm à $< 0,1$ ppb.

L'équipement utilisé est un spectromètre de masse SIMS CAMECA IMS 4F6 qui possède la physique de l'IMS 4F avec l'électronique et l'interface logicielle de l'IMS 6F (Figure 65).

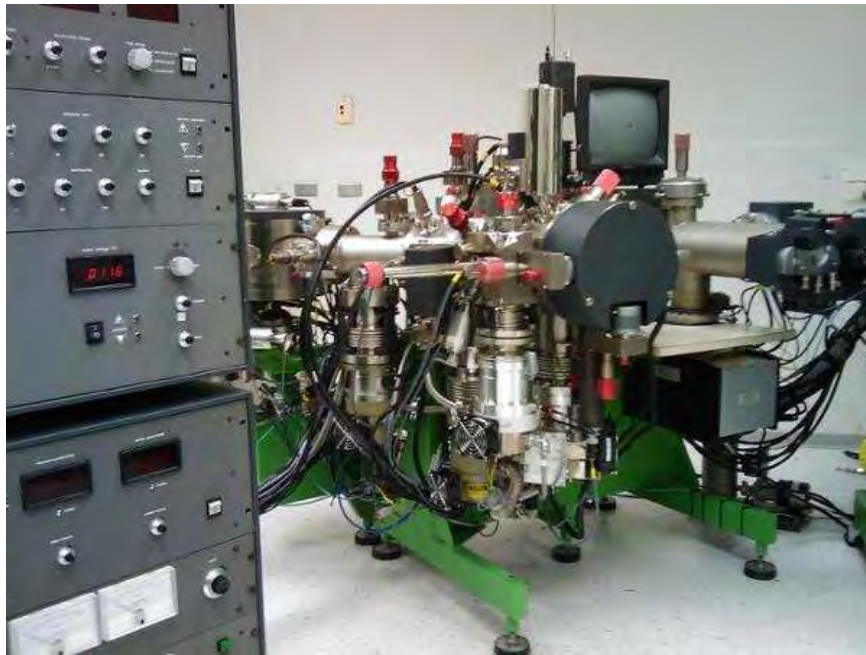


Figure 65: Le SIMS CAMECA IMS 4F.

3.4.5. La sonde ionique focalisé FIB (Focused Ion Beam)

Le FIB est une technique de caractérisations chimiques et structurales des matériaux qui fonctionne sur le même principe que le MEB (Microscope Électronique à Balayage) c'est à dire utiliser un faisceau d'électrons pour obtenir une image d'un échantillon, à la différence près que le FIB utilise un faisceau d'ions (Ga) pour bombarder l'échantillon étudié.

Le FIB permet non seulement de faire l'image de l'échantillon étudié mais il permet également de réaliser deux types d'analyses importantes : une analyse chimique de la composition par dispersion en énergie X si l'instrument FIB est équipé d'un détecteur de rayons X et pouvoir réaliser des lames minces en vue d'effectuer une analyse par microscopie en transmission (TEM).

Le FIB utilisé est un Helios 600i (FEI) qui est un microscope à double faisceau équipé d'un canon à électron à émission de champ (FEG) (colonne MEB) et d'une colonne ionique à ions gallium pouvant débiter jusqu'à 65 nA de courant. Il est aussi équipé d'un spectromètre EDS-3D permettant de réaliser des cartographies d'éléments chimiques en trois dimensions, d'un nanomanipulateur FEI EasyLift, d'un canon à neutralisation de charge pour les échantillons isolants, d'un plasma "cleaner" intégré, de 5 injecteurs de gaz et de 4 détecteurs électroniques et ioniques.



Figure 66: Le FIB Helios 600i (FEI).

3.4.6. La microscopie électronique en transmission (MET)

Le TEM est une technique de caractérisation d'échantillons solides à l'échelle atomique qui donne des informations concernant la morphologie, la structure, et la composition chimique de l'échantillon étudié. Le principe de cette technique repose sur l'effet de l'interaction entre les électrons et la matière et la détection des électrons ayant traversé l'échantillon. Les échantillons doivent être transparent aux électrons donc un amincissement préalable des échantillons est obligatoire, cet amincissement peut être effectué par plusieurs technique dont le FIB que nous avons utilisé.

Le JEM-ARM200F Cold FEG est un microscope électronique en transmission à émission de champ corrigé en sonde et couplé à un spectromètre EDX et à un spectromètre en perte d'énergie (EELS).

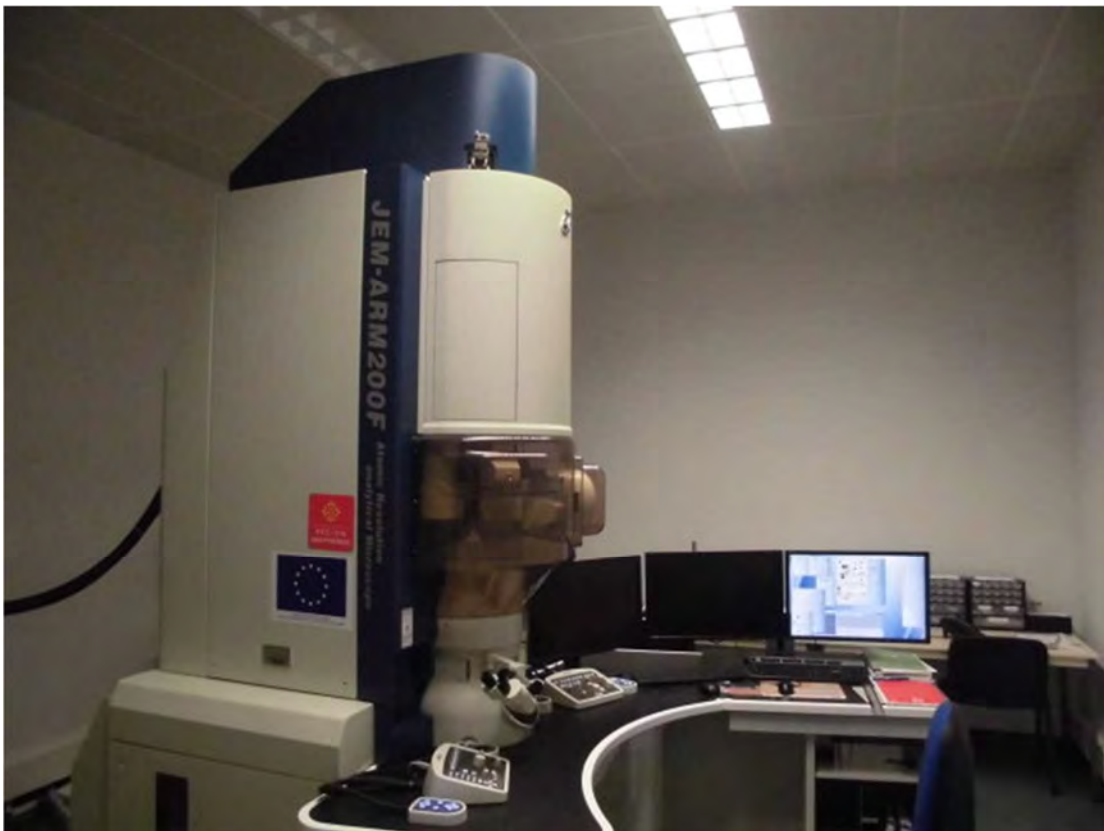


Figure 67: Le JEM-ARM200F Cold FEG.

4. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans cette partie, nous exposons les résultats de cette thèse consacrée à l'étude des dégradations des OLEDs Philips GL55, à grande surface ($> 25 \text{ cm}^2$) et forte luminance ($>1000 \text{ cd/m}^2$). Nous utilisons quelques résultats obtenus avec des OLEDs OSRAM RMW-046 pour effectuer quelques comparaisons avec les résultats des OLEDs Philips.

Cette comparaison se restreint aux effets des différentes conditions de vieillissement sur l'évolution des durées de vie des OLEDs étudiées.

Les deux types d'OLEDs (Philips GL55 et OSRAM RMW-046) utilisent des matériaux organiques ou des dopants différents pour produire de la lumière. Les deux spectres de la lumière émise sont donc différents : le spectre de l'OLED Philips contient quatre pics à 663nm (rouge), 609nm (orange), 530nm (vert) et 455nm (bleu) alors que celui de l'OLED d'OSRAM présente trois pics à 607nm (orange), 514nm(vert), et 468 nm (bleu) (Figure 68).

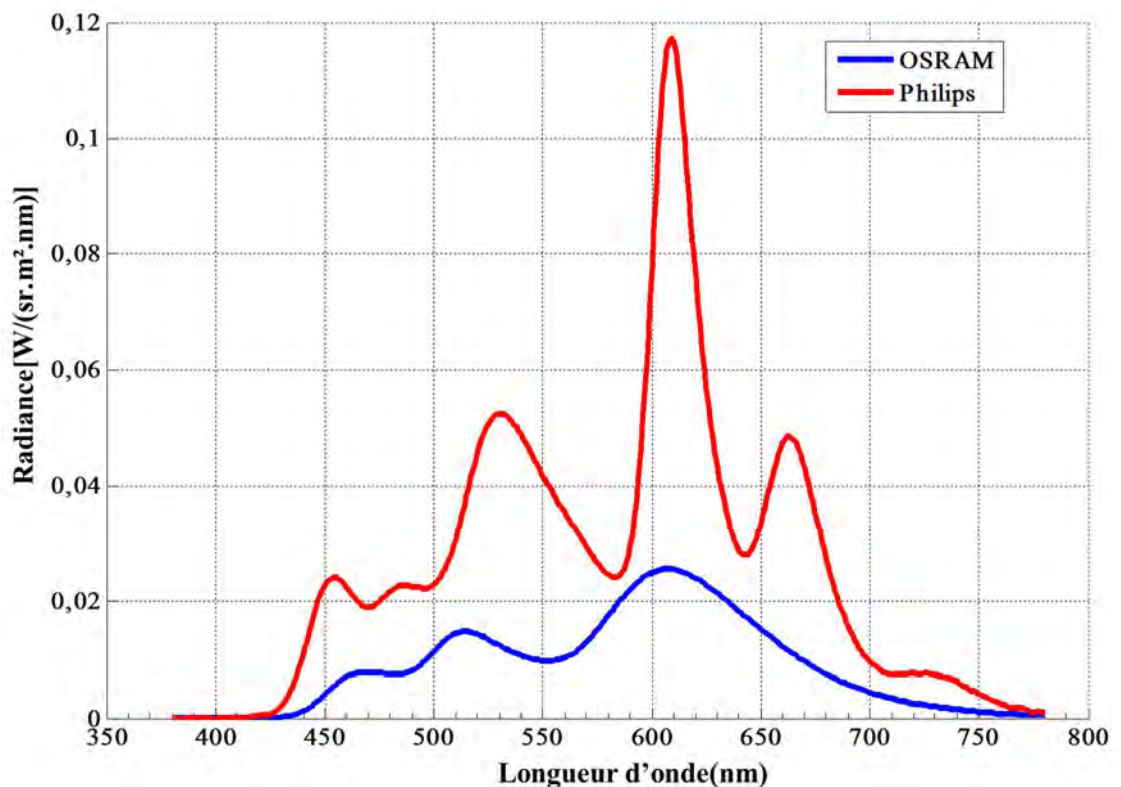


Figure 68 : Spectres de lumière émis par les OLEDs Philips (en rouge) et OSRAM (en bleu).

Les OLEDs Philips et OSRAM commencent à émettre de la lumière à partir d'une tension de 4.8V et 2.1V respectivement, donc dans le cas de l'OLED Philips, les hauteurs des barrières énergétiques à l'injection et /ou au transport de charges dans le système, sont plus élevées que celles de l'OLED OSRAM. Pour une même densité de courant, la quantité de la chaleur produite par l'effet Joule dans l'OLED Philips est donc plus élevée que celle qui se produit dans l'OLED OSRAM. Ceci a été vérifié en effectuant des caractérisations thermiques par caméra infra-rouge (FLIR E60) sous différentes densités de courant (figure 69) Ces images ont été prises après 10 minutes de fonctionnement. Les images a, b et c concernent l'OLED Philips pour des densités de courant de 11.25, 13 et 15 mA/cm² respectivement ; les images d, e et f concernent l'OLED OSRAM pour densités de courant de 11.25, 13 et 15 mA/cm² respectivement. Le tableau 6 donne les températures les plus élevées à la surface de l'OLED.

Tableau 6: Tableau 5 : Températures de surface mesurées par IR de l'OLED induites par effet Joule.

Densité de courant (mA/cm ²)	Températures de surface (°C)	
	Philips	OSRAM
11,25	65±2	39±2
13	77±2	43±2
15	92±2	47±2

En ce qui concerne l'OLED Philips, on peut constater que la chaleur générée par effet Joule est relativement élevée et on peut la considérer comme un facteur de dégradation majeur surtout pour les densités de courant de 13 et 15 mA/cm² où la température dépasse 75 °C et 90 °C respectivement dans les points les plus chauds de sa surface. En effet, les tests effectués au-delà d'une densité de courant de 15 mA/cm² ont conduit à une carbonisation du matériau organique et à une dégradation catastrophique. En effet, à plus de 15 mA/cm², la chaleur produite par effet Joule porte la surface de l'OLED au-delà de 100°C. La figure 70 montre une OLED Philips avec une zone non émissive suite à une carbonisation par effet Joule où la température a dépassé localement les 110°C avec une densité de courant 20

mA/cm^2 . Ce problème est moins sensible avec l'OLED d'OSRAM où la valeur de la densité de courant peut dépasser les $17 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

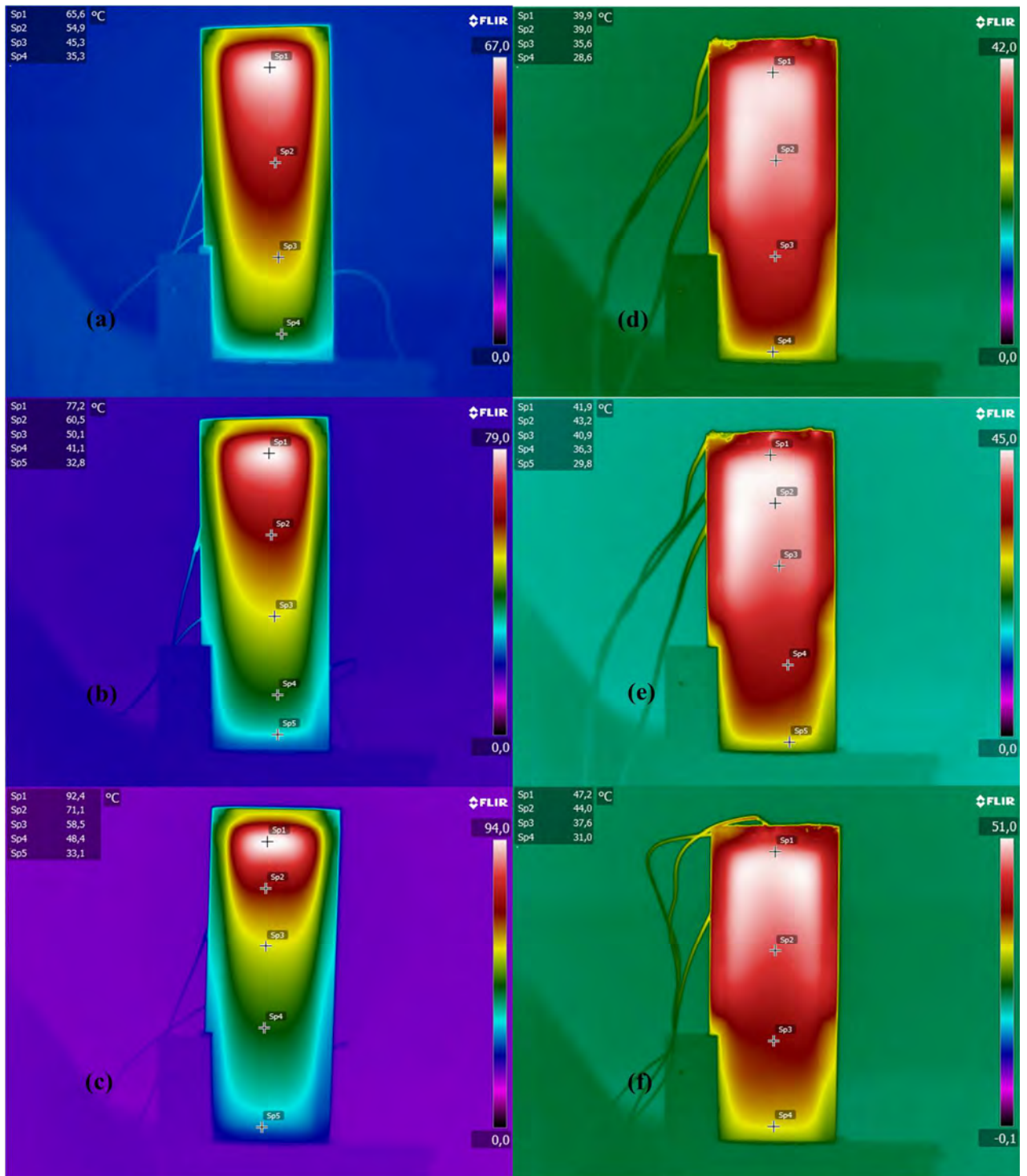


Figure 69 : a, b et c : OLED Philips, respectivement à $J = 11.25$, 13 et $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$
d, e et f : OLED OSRAM, respectivement à $J = 11.25$, 13 et $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$

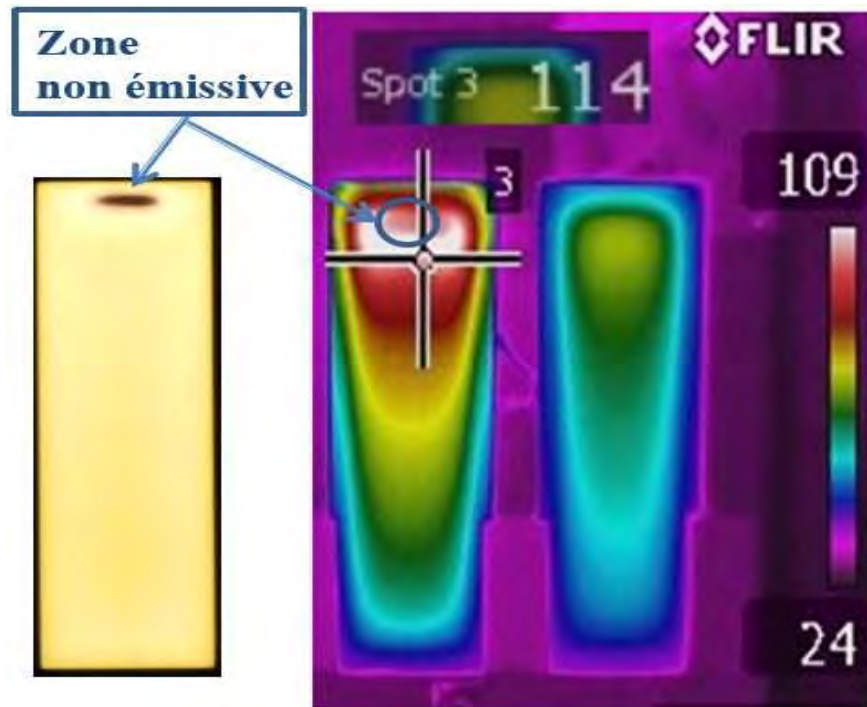


Figure 70 : Photot d'une OLED avec zone non émissive suite à carbonisation par effet Joule (température au niveau de la zone $> 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour une densité de courant de 20 mA/cm^2).

L'analyse TEM (couplé avec EDX) et SIMS, que nous avons effectué, nous a permis d'identifier la structure et la composition de l'OLED Philips GL55 (Figure 71). Cette OLED se compose d'une cathode d'aluminium / fluorure de lithium/alumine (120 nm d'Al, 0,5 nm de LiF et 4 nm de Al_2O_3), d'une couche de transport d'électron ETL (118nm), d'une couche émissive EML (12nm), d'une couche de transport de trou HTL (150nm), d'une anode d'ITO (150nm) et d'un substrat de verre (215nm).

L'épaisseur de la couche HTL est plus grande de celle de ETL, ce qui est cohérent avec les mobilités respectives des trous et des électrons (mobilité trous \gg mobilités électrons ; (cf. §1.2.1) ; ceci permet aux électrons et trous d'arriver dans la partie centrale de la zone de recombinaison simultanément. La couche émissive contient les dopants phosphorescents de type organométallique à base de platine et d'iridium.

Ce type de structure (une seule couche émissive) assure la stabilité de la couleur avec l'augmentation de la densité de courant (Yang & Shao, 2005) comme le montre les analyses photométriques présentées ultérieurement.

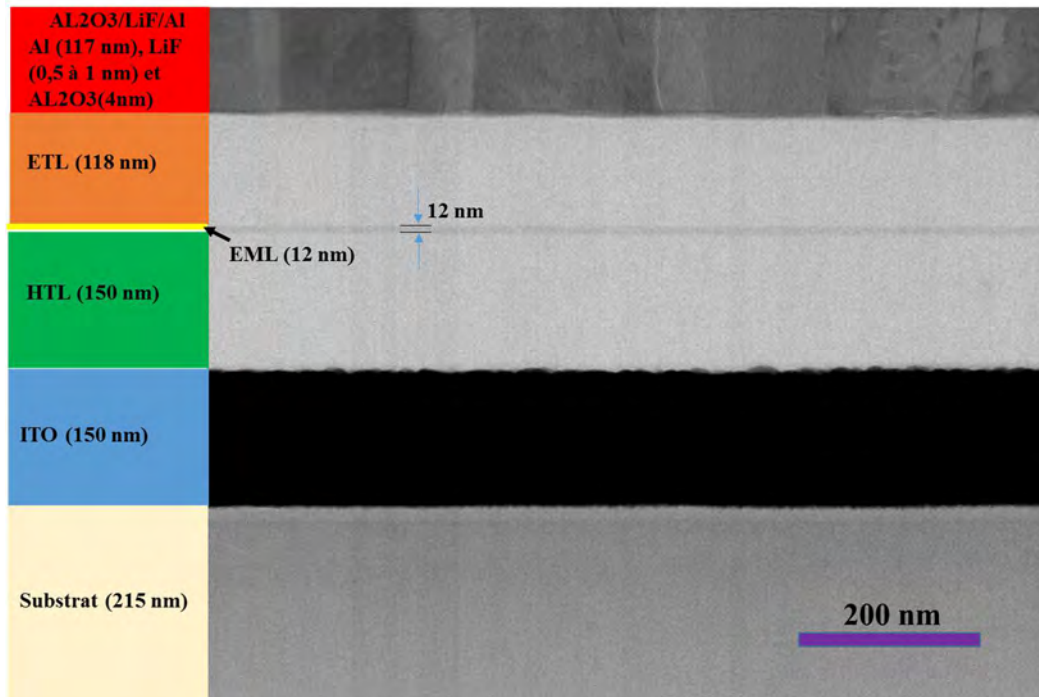


Figure 71 : Structure générale de l'OLED Philips GL55
(image réalisée par microscopie électronique en transmission).

4.1. EFFET DES CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT SUR L'EVOLUTION DES DUREES DE VIE DES OLEDs ETUDIEES.

Le tableau 7 représente les durées de vie (LT70 et LT50) mesurées pour les OLEDs étudiée qui ont été dégradées sous différentes conditions de vieillissement accéléré.

Tableau 7 : durées de vie (LT70 et LT50) des OLEDs étudiées

OLEDs	Conditions du vieillissement		Luminance Initiale L_0 (cd/m ²)	Durée de vie des OLEDs(h)			
	T(°C)	J (mA/cm ²)		LT70	LT50	LT50/LT70	
Philips GL55	N°1	23	11,25	3639	5298	10509	1,983
	N°2	23	13	4199	5063	6280	1,24
	N°3	23	15	4911	2566	6348	2,47
	N°4	23	0	3187	Pas de dégradation		
	N°5	40	11,25	3724	2917	5836	2
	N°6	40	13	4229	1955	4824	2,467
	N°7	40	15	4852	1872	3572	1,908
	N°8	40	0	3179	Pas de dégradation		
	N°9	60	11,25	3749	1082	2275	2,1
	N°10	60	13	4174	1055	2137	2,025
	N°11	60	15	4957	471	1135	2,409
	N°12	60	0	3078	Pas de dégradation		
OSRAM RMW-046	N°13	40	0	600	Pas de dégradation		
	N°14	60	0	602	LT89 =2837 h		
	N°15	60	11,25	1232	472	869	1,84
	N°16	60	13	1449	327	606	1,853
	N°17	60	15	1640	283	539	1,9
	N°18	60	17	1872	194	343	1,76

Le rapport LT50/LT70 permet de façon simple de donner une indication sur l'évolution de la vitesse de dépréciation en le comparant à une constante. Si le rapport est supérieur à 5/3 (soit environ 1,66), alors la dépréciation après LT70 est

moins forte ; si le rapport est inférieur, les dégradations s'accélèrent et enfin, si le rapport est égal à $\sim 1,66$ alors l'OLED subit des dégradations constantes durant la durée de vieillissement jusqu'à LT50. Nous allons exposer et analyser les résultats donnés par ce tableau :

4.1.1. Effet d'un stress thermique pur sur l'évolution des durées de vie

Nous avons appliqué un stress thermique pur (OLEDs hors tension) sur les deux références (Philips et OSRAM). Jusqu'à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, nous n'avons pas pu observer une influence significative sur l'efficacité des OLEDs Philips GL55 (après 2500 h de stress), les OLEDs concernées sont les OLEDs N°4/8/12.

En ce qui concerne les OLEDs OSRAM RMW-046 (N°13 et N°14), un stress thermique pur (jusqu'à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$) n'a pas affecté la luminance initiale de l'OLED N°13 (jusqu'à 1296 h), alors qu'un stress thermique pur à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a provoqué une dégradation de l'OLED N°14 avec une baisse de la luminance de près de 11% après 2837 h. Nous avons présenté les effets de la température au paragraphe §2.2.1.3 : la température (seule) n'est pas capable de provoquer des dégradations aux OLEDs sauf si elle dépasse la température de transition vitreuse des matériaux organiques utilisés pour la fabrication de ces OLEDs. Ces résultats nous permettent de conclure que les OLEDs Philips GL55 se composent de matériaux organiques qui présentent des températures de transition vitreuse supérieures à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, alors celles des OLEDs OSRAM RMW-046 sont composées d'un assemblage de matériau organique dont au moins un possède une température de transition vitreuse inférieure à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dans la fiche technique des OLEDs OSRAM, la durée de vie de stockage sous $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ est supérieure à 500h.

La figure 72 montre l'évolution de la luminance relative des OLEDs qui ont subi des stress thermiques purs. On constate que les valeurs finales de la luminance relative sont de -1%, +0.1%, +3,5%, et +1,5% pour les OLEDs N°4, N°8, N°12, et N°13 respectivement. On peut considérer que la luminance reste relativement stable et l'efficacité de ces OLEDs n'a pas été affectée.

La courbe luminance relative-temps de stress, pour l'OLED N°14 (à 60°C), montre trois phases d'évolution : une phase initiale de décroissance rapide (-5% jusqu'à 146 h), une phase d'amélioration avec une luminance qui remonte de 2% (de 146 h jusqu'à 327 h), et une phase de dégradation à long terme, lente (baisse globale de plus de 10% après 2800 heures).

La première phase peut s'expliquer par deux hypothèses :

- 1- Le changement morphologique des matériaux organiques provoqué par la température. Lorsque les matériaux organiques se trouvent après dépôt par évaporation dans un état amorphe métastable, il se cristallisent sous l'effet d'une température qui dépasse leurs températures de transition vitreuse (Parker, Cao, & Yang, 1999).
- 2- La création d'un champ électrique interne par des ions mobiles ou par la polarisation de quelques molécules organique qui s'oppose au champ électrique appliqué (Zou & Tsutsui, 2000).

Dans notre cas (stress thermique pur), la première hypothèse semble être l'explication la plus plausible pour la première phase de dégradation rapide.

En ce qui concerne la deuxième phase de croissance rapide (amélioration), plusieurs hypothèses sont possibles comme l'amélioration de la mobilité des charges, l'amélioration de l'injection des charges, et/ou la réduction du quenching.

La troisième phase de décroissance modérée (lente) s'explique par la recristallisation des matériaux organiques mais avec un taux moins rapide de celui de la première phase.

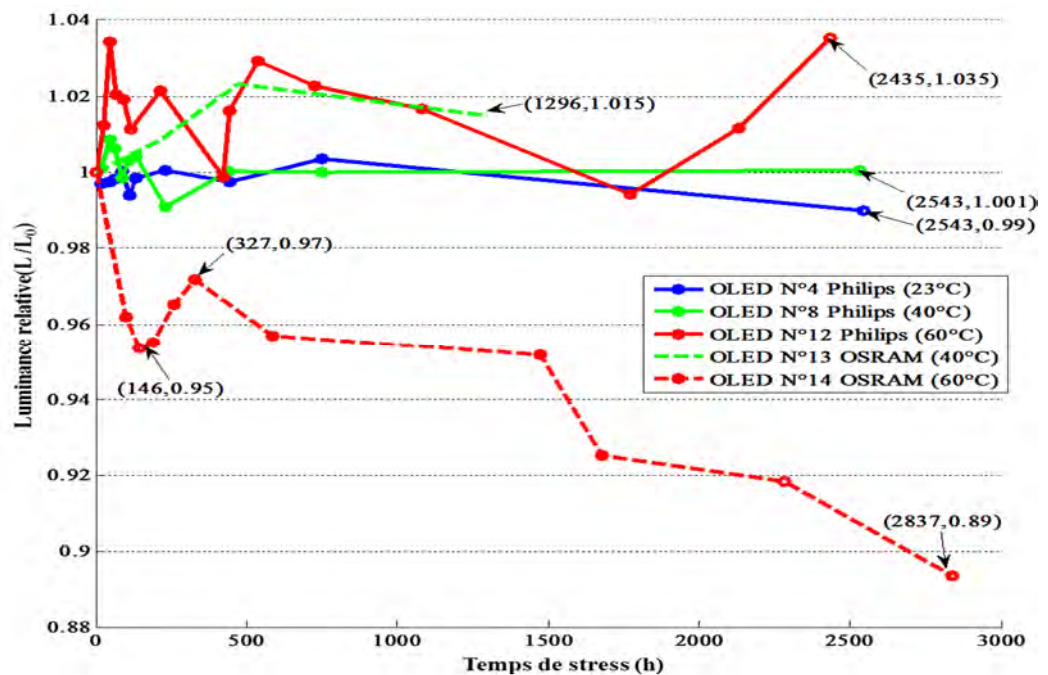


Figure 72 : Evolution de la luminance relative des OLEDs (Philips et OSRAM) sous stress thermique purs.

4.1.2. Effet des stressés électriques purs sur l'évolution des durées de vie

Trois niveaux de stress électrique, à $11,25 \text{ mA/cm}^2$ (soit 462 mA), 13 mA/cm^2 (534 mA), et 15 mA/cm^2 (616 mA), ont été appliqués aux OLEDs Philips GL55 N°1, N°2, et N°3 respectivement. Les durées de vie à LT70, pour les OLEDs N°1, N°2, et N°3, sont 5298 h, 5063h, et 3520h respectivement, et les durées de vie LT50, pour les OLEDs N°1/2/3, sont 10509 h, 6280 h, et 6348 h respectivement. Le rapport entre LT50 et LT70 a les valeurs 1,983, 1,24, 2,47 pour les OLEDs N°1, N°2, et N°3 respectivement. Les valeurs de ce rapport, pour toutes les OLEDs (sauf OLED N°2), montrent que la dépréciation de la luminance commence rapidement et se ralentit graduellement.

La figure 73 montre l'évolution de la luminance relative au cours du temps pour ces trois OLEDs ainsi qu'une quatrième, de référence, sans stress électrique. Les résultats montrent clairement une corrélation directe entre l'augmentation de la densité de courant (facteur de stress) et la réduction de la durée de vie. On peut

constater cette réalité en comparant l'évolution de la luminance relative des OLEDs N°1 (11,25 mA/cm²) et N°3 (15 mA/cm²). Les valeurs de la densité de courant 11,25 mA/cm² et 13 mA/cm² sont proches à tel point que nous avons trouvé que leurs effets sur l'évolution de la luminance sont presque similaires et parfois l'effet de la densité de courant 11,25 mA/cm² sur l'évolution de l'efficacité est plus élevé de celui de la densité de courant 13 mA/cm²

La courbe luminance relative-temps de stress, pour l'OLED N°1, et N°3, montre deux phases de l'évolution : une phase initiale de décroissance rapide (jusqu'à 226h) et une phase de dégradation à long terme (lente). La première phase s'explique par les deux hypothèses que nous avons citées dans le paragraphe précédent.

En ce qui concerne les OLEDs Philips qui ont subi un stress électrique de 13 mA/cm² (N°2/6/10) nous n'avons pas réalisé de mesures photométriques lors des deux cents premières heures, par conséquent nous n'avons pas identifié la première phase de la dégradation pour ces OLEDs. Des zones noires (non émissives) ont été perçues visuellement après 3994 heures de stress pour l'OLED N°2 (sous J=13 mA/cm² et à 23°C). Ces points ont évolué avec le temps et la surface de la zone émettrice a diminué progressivement. Après 6280 h de stress, cette OLED a souffert d'une dégradation catastrophique (partielle). Cette dégradation catastrophique est le résultat de courts-circuits (dans différentes zones de la surface émettrice) qui ont carbonisé une partie importante de la surface de la zone émettrice et ceci a entraîné une perte importante de l'efficacité lumineuse. La durée de vie de l'OLED N°2 à LT50 est tombée à 6280 heures suite aux dégradations catastrophiques. Il est possible de prédire la durée de vie d'une OLED à LT50 (en l'occurrence l'OLED N°2 en l'absence de dégradation catastrophique) en utilisant la loi de dégradation coulombienne avec $L_0^n \cdot LT50 = C$ (cf. § 2.1). Tout d'abord, on applique cette loi aux OLEDs N°1 et N°3 pour calculer les valeurs du facteur de dégradation (n) et la constante (C). Nous avons donc le système d'équations suivant :

$$(3639)^n * 10509 = C$$

$$(4911)^n * 6348 = C$$

La résolution de ce système d'équations donne : $n = 1,68$ et $C = 1,009 \cdot 10^{10}$.

Pour prédire la durée de vie à LT50 de l'OLED N°2, on résout donc l'équation suivante :

$$(4199)^{1,68} \times LT50 = 1,009 \cdot 10^{10}$$

Donc $LT50 = 8262$ heures.

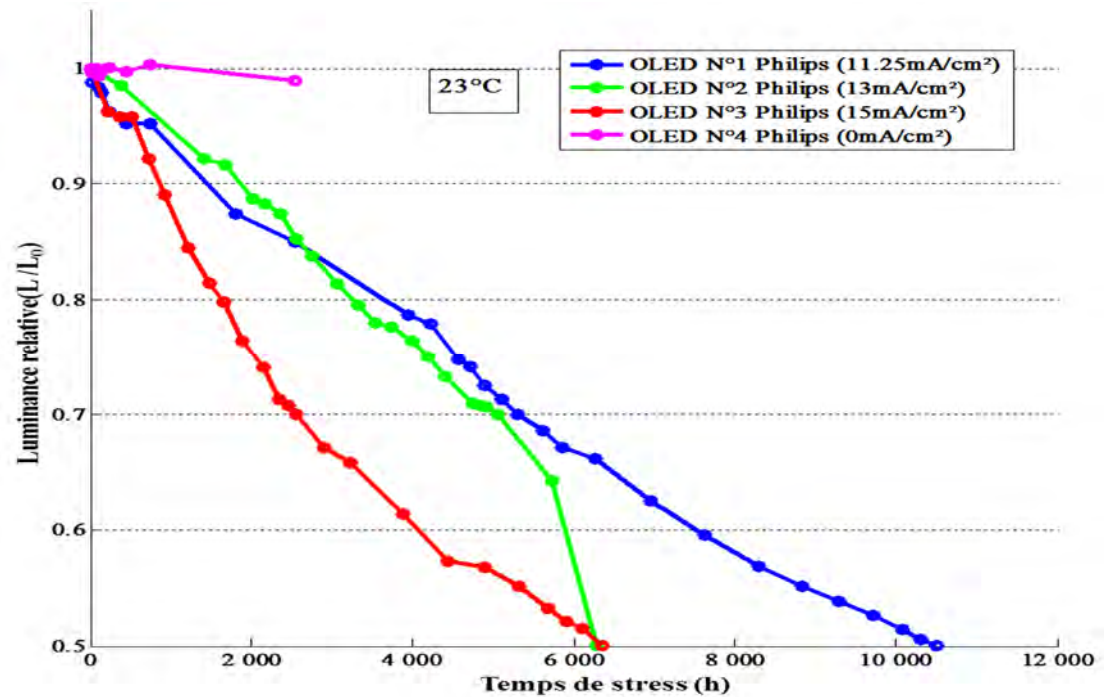


Figure 73 : Evolution de la luminance relative des OLEDs Philips N°1, N°2, et N°3 sous stress électrique pur à 11,25 mA/cm², 13 mA/cm², et 15 mA/cm² (température ambiante).

4.1.3. Effet de la combinaison d'un stress électrique et d'un stress thermique à 40 °C sur l'évolution des durées de vie

Trois niveaux de stress électriques (11,25 mA/cm² (soit 462 mA), 13 mA/cm² (soit 534 mA), et 15 mA/cm² (soit 616 mA) avec un stress thermique de 40 °C ont été appliqués aux OLEDs Philips GL55 N°5/6/7 respectivement. Les durées de vie à LT70, pour les OLEDs N°5/6/7, sont de 2917 h, 1955 h, et 1872 h respectivement, et les durées de vie LT50, pour les OLEDs N°5/6/7, sont 5836 h,

4824 h, et 3572 h respectivement. Les rapports entre LT50 et LT70 ont les valeurs de 2, 2,467 et 1,908 pour les OLEDs N°5/6/7 respectivement.

La figure 74 montre l'évolution de la luminance relative au cours du temps de ces trois OLEDs. Les courbes des OLEDs N°5, et N°7 montrent deux phases de l'évolution : une phase initiale de décroissance rapide (environ 100 h) et une phase de dégradation à long terme (lente). On constate que l'effet d'une densité de courant de 13 mA/cm² sur l'évolution de la luminance relative est presque similaire de celle de 15 mA/cm² (jusqu' à ~2500 heures de stress). Par contre, on observe une évolution significative lorsque ces valeurs de stress électrique sont bien distinctes (11.25 mA/cm² et 15 mA/cm²) ce qui induit des effets manifestes.

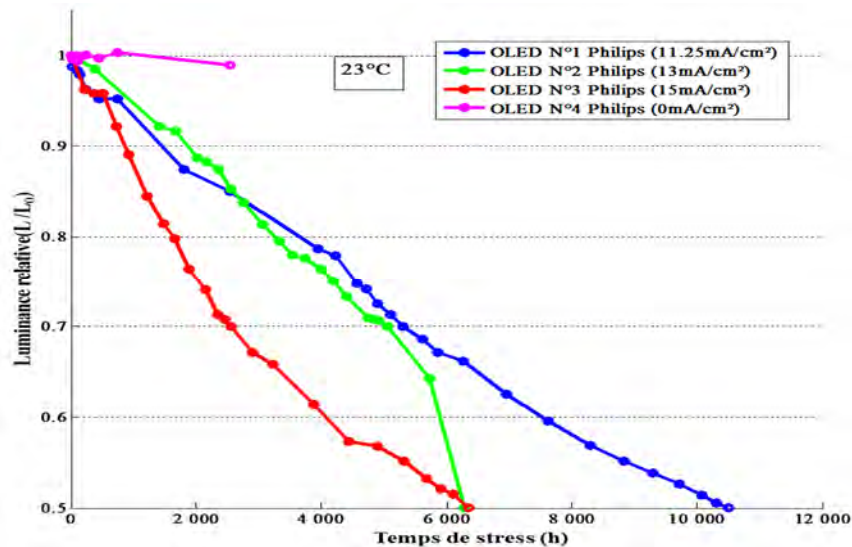


Figure 74: Evolution de la luminance relative des OLEDs Philips N°5, N°6, N°7, et N°8 sous stress thermique de 40 °C et stress électriques variant de 0 à 15 mA/cm².

4.1.4. Effet de la combinaison des stress électriques et thermique à 60 °C sur l'évolution des durées de vie

Trois niveaux de stress électriques (11,25 mA/cm², 13 mA/cm², et 15 mA/cm²) avec un stress thermique de 60 °C ont été appliqués aux OLEDs Philips N°9/10/11 et aux OLEDs OSRAM RMW-046 N°15/16/17. De plus, l'OLED

OSRAM RMW-046 N°18 a subi un stress électrique à 17 mA/cm^2 avec un stress thermique de $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les durées de vie à LT70, pour les OLEDs N°9/10/11/15/16/17/18 sont 1082 h, 1055h, 471h, 472h, 327 h, 283 h, et 194 h respectivement, et les durées de vie LT50, pour les OLEDs N°9/10/11/15/16/17/18, sont 2275 h, 2137 h, 1135 h, 869 h, 606 h, 539 h, 343 h respectivement.

Les rapports entre LT50 et LT70 ont les valeurs de 2,1, 2,025, 2,4, 1,84 1,853, 1,9, et 1,76 pour les OLEDs N°9/10/11/15/16/17/18 respectivement.

La figure 75 montre l'évolution de la luminance relative des OLEDs Philips N°9/10/11. La figure 76 donne l'évolution de la luminance relative des OLEDs OSRAM N°15/16/17/18.

La courbe luminance relative-temps de stress, pour les OLEDs N°9, et N°11, montre deux phases de l'évolution : une phase initiale de décroissance rapide (environ 60 h) et une phase de dégradation à long terme (lente). Comme cité précédemment dans le paragraphe 4.1.2, les effets des densités de courant $11,25 \text{ mA/cm}^2$ et 13 mA/cm^2 sur l'évolution de la luminance relative sont similaires, et même l'effet de la densité de courant $11,25 \text{ mA/cm}^2$ est plus élevée que celui de la densité de courant 13 mA/cm^2 jusqu'à 1000 h de stress. Les densités de courant $11,25 \text{ mA/cm}^2$ et 15 mA/cm^2 influencent l'évolution de la luminance relative avec des sévérités proportionnelles aux densités de courant appliquées.

De la figure 75, on trouve que l'influence sur l'évolution de la luminance relative augmente avec l'augmentation de la densité de courant. La plus faible influence est la densité de courant $11,25 \text{ mA/cm}^2$ et la plus élevée est celle de la densité de courant 17 mA/cm^2 . Les densités des courant 13 mA/cm^2 et 15 mA/cm^2 ont la même influence jusqu'à 100 h de stress et après l'influence de 15 mA/cm^2 devient un peu plus élevé que celui de 13 mA/cm^2 . On n'a pas identifié la première phase de dégradation pour les OLEDs OSRAM N°15/16/17/18.

En comparaison, l'influence de la même densité de courant (à $60 \text{ }^\circ\text{C}$) sur l'évolution de la luminance relative des OLEDs OSRAM et Philips, on trouve que les OLEDs OSRAM se dégradent plus rapidement que les OLEDs Philips. C'est un résultat attendu car lié au facteur de stress thermique (sous $60 \text{ }^\circ\text{C}$). En effet, un tel

stress thermique seul a peu d'influence sur l'efficacité des OLEDs Philips mais provoque une dégradation nette de l'OLEDs OSRAM en raison de la nature des couches organiques. :

Dans ce cas-là, nous avons deux facteurs de dégradation couplés (température et densité de courant). Les effets thermiques induits par la densité de courant ajoutés au stress thermique suffisent à provoquer des dégradations sur les OLEDs OSRAM, alors que pour les OLEDs Philips le couplage de ces deux facteurs de dégradation semble être dominé par l'effet de la densité de courant, avec une accentuation effective du vieillissement associée à la température ambiante (60 °C).

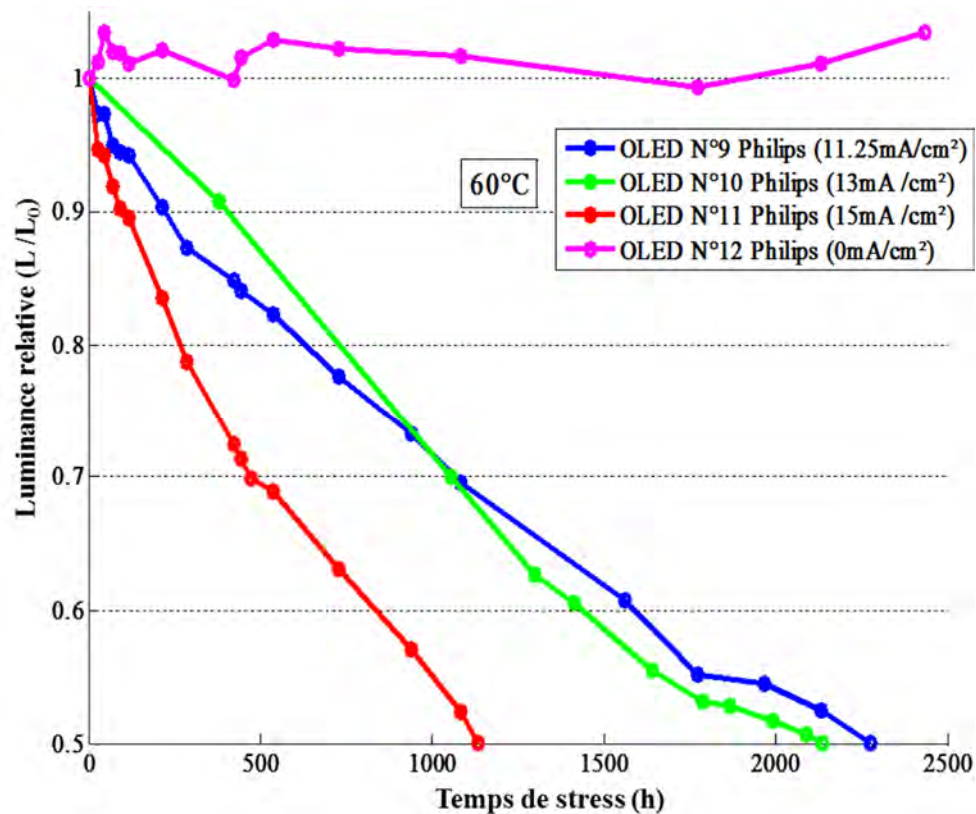


Figure 75 : Evolution de la luminance relative des OLEDs Philips N°9, N°10, N°11, et N°12 sous stress thermique de 60 °C et stress électriques variant de 0 à 15 mA/cm².

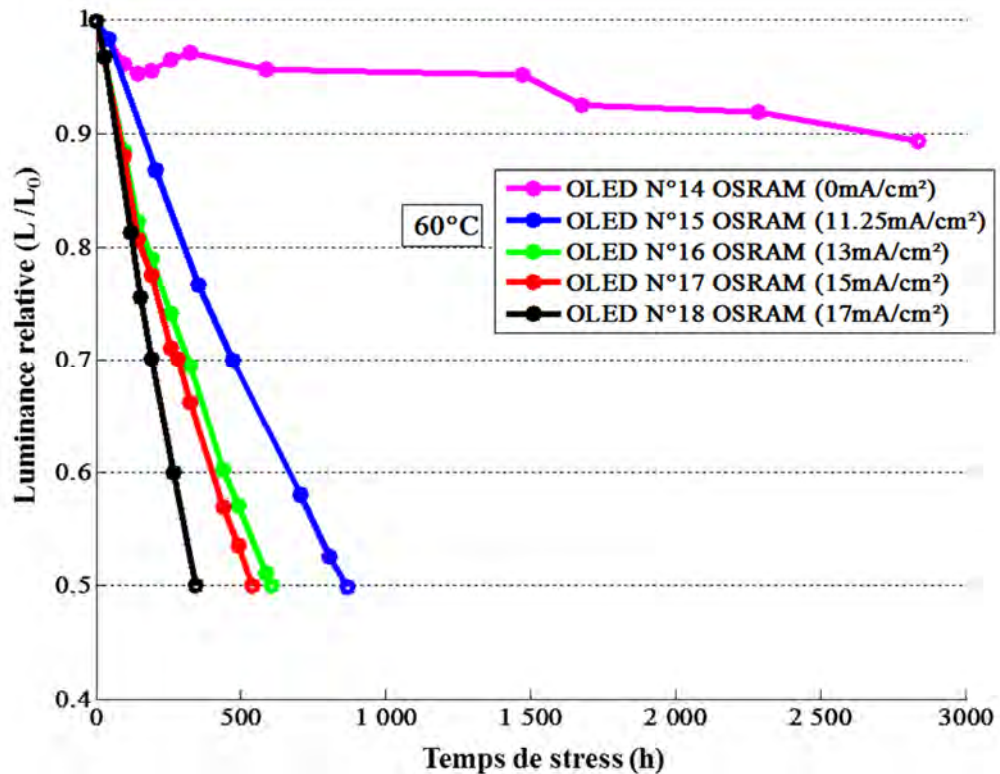


Figure 76 : Evolution des luminances relatives des OLEDs OSRAM N°14, N°15, N°16, et N°17 sous stress thermique de 60 °C et stress électriques variant de 0 à 17mA/cm²

4.1.5. Effet de l'augmentation de la température sur l'évolution de la luminance relative

La figure 77 (a) montre les caractéristiques "luminance relative -temps de stress" des OLEDs Philips N°1/5/9 (stress électrique de 11,25 mA/cm² et stress thermiques à 23, 40 et 60 °C respectivement). Les caractéristiques "luminance relative – temps de stress" des OLEDs Philips N°2/6/10 (stress électrique à 13 mA/cm² et stress thermiques à 23, 40 et 60 °C respectivement) sont présentées sur la figure 77 (b), et la figure 77 (c) donne les caractéristiques "luminance relative – temps de stress" des OLEDs Philips N°3/7/11 (stress électrique de 15 mA/cm² et stress thermiques à 23, 40 et 60 °C respectivement).

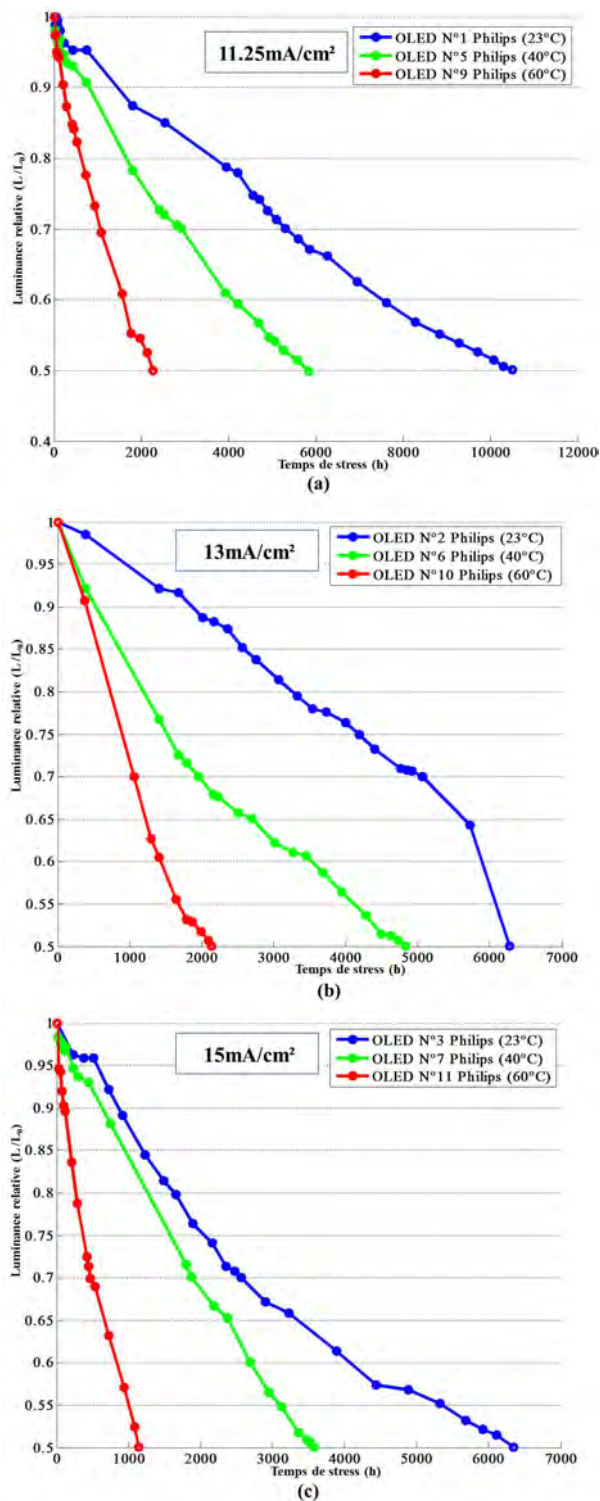


Figure 77: Luminance relative des OLEDs Philips à 23, 40 et 60°C pour : (a) stress électrique à 11,25 mA/cm² ; (b) stress électrique à 13 mA/cm² et (c) stress électrique à 15 mA/cm²

De ces figures, on constate que l'augmentation de la température ambiante accélère les dégradations des OLEDs pendant le fonctionnement quand elle est

couplée à un stress électrique (alors qu'en stockage seul, à 60°C, les performances semblent s'améliorer (cf. Figure 75). À même densité de courant de fonctionnement, la durée de vie de la même OLED diminue lorsque la température ambiante augmente. On constate également que la première phase de dégradation pour la même densité de courant s'accélère avec l'augmentation de la température ambiante. La figure 77 montre que la température accélère les réactions chimiques qui conduisent à une augmentation de la vitesse de dégradation. Néanmoins, cette figure ne montre pas si la température est le seul paramètre impliqué dans l'accélération des mécanismes de dégradation.

Pour évaluer l'influence de la température sur les mécanismes de dégradation, nous avons donc utilisé les deux méthodes proposées par Ishii (Ishii & Taga, 2002) :

La première méthode consiste à redessiner la figure 77 en normalisant l'axe de temps par la durée de vie à LT50 de chaque OLED (Pour l'OLED N°2, nous avons utilisé la durée de vie $LT50 = 8262h$ prédite par la loi de dégradation colombienne), ce qui nous permet d'obtenir la figure 78. Si les courbes résultantes de la normalisation sont identiques (les courbes ont la même forme), l'accélération des mécanismes de dégradation ne peut être associée qu'aux effets de la température (directement induit par le stress thermique et/ou indirectement généré par le stress électrique) puisque la loi d'Arrhenius est propre aux réactions chimiques liés aux effets de la température. Si les courbes sont différentes, les dégradations ne résultent pas d'effets thermiques purs.

Afin de valider la méthode, nous avons choisi de l'appliquer à des courbes (figure 78) qui ne présentent que des résultats dépendant de la température et donc de la loi d'Arrhenius.

La figure 78-a présente donc des caractéristiques "luminance relative-temps de stress normalisée". Les courbes des OLEDs N°5, et N°9 sont quasiment identiques. On peut aussi constater que la différence entre les caractéristiques "luminance relative-temps de stress normalisée" des OLEDs N°1, et N°9 est plus

significative de celle entre les OLED N°1 et N°5. Les caractéristiques "luminance relative-temps de stress normalisée" des OLEDs N°2/6/10 (Figure 78-b) et celles des OLEDs N°3/7/11 (Figure 78-c) sont clairement différentes.

Nous pouvons donc conclure que l'utilisation de cette méthode pour comparer l'évolution de la luminance de plusieurs OLED, bien que simple et efficace, n'est pas adaptée à notre cas puisque les résultats montrent de grandes différences aux fortes densités de courant. Ceci nous a conduit à appliquer nos résultats à la seconde méthode d'analyse.

La deuxième méthode :

La seconde méthode consiste à ajuster numériquement les courbes (figure 79) par la fonction exponentielle étirée :

$$\frac{L}{L_0} = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right]$$

où β est le facteur d'étirement qui exprime la forme de la courbe (cf. § 2.1). Le tableau 8 donne les valeurs des facteurs β et τ dans la fonction exponentielle étirée et la durée de vie LT50 prédite où ces valeurs varient pour une même OLED (dépendant de l'ajustement s'il a été fait jusqu'à LT70 ou à LT50).

Tableau 8 : les valeurs de facteurs β et τ dans la fonction exponentielle étirée.

OLEDs	Ajustement jusqu'à LT70			Ajustement jusqu'à LT50		
	τ	β	LT50 prédite (h)	τ	β	LT50 prédite (h)
N°1	17024	0,9298	11479	14965	1,012	10420
N°2	11660	1,206	8604	11357	1,233	8300
N°3	6332	1,11	4551	9753	0,8188	6234
N°5	10787	0,7814	6748	8843	0,8842	5836
N°6	6022	0,9072	4021	7991	0,7575	4900
N°7	5574	0,9653	3813	5065	1,05	3573
N°9	4188	0,7722	2605	3533	0,842	2275
N°10	2368	1,273	1776	3048	0,9383	2062
N°11	1822	0,7718	1133	1925	0,7576	1186

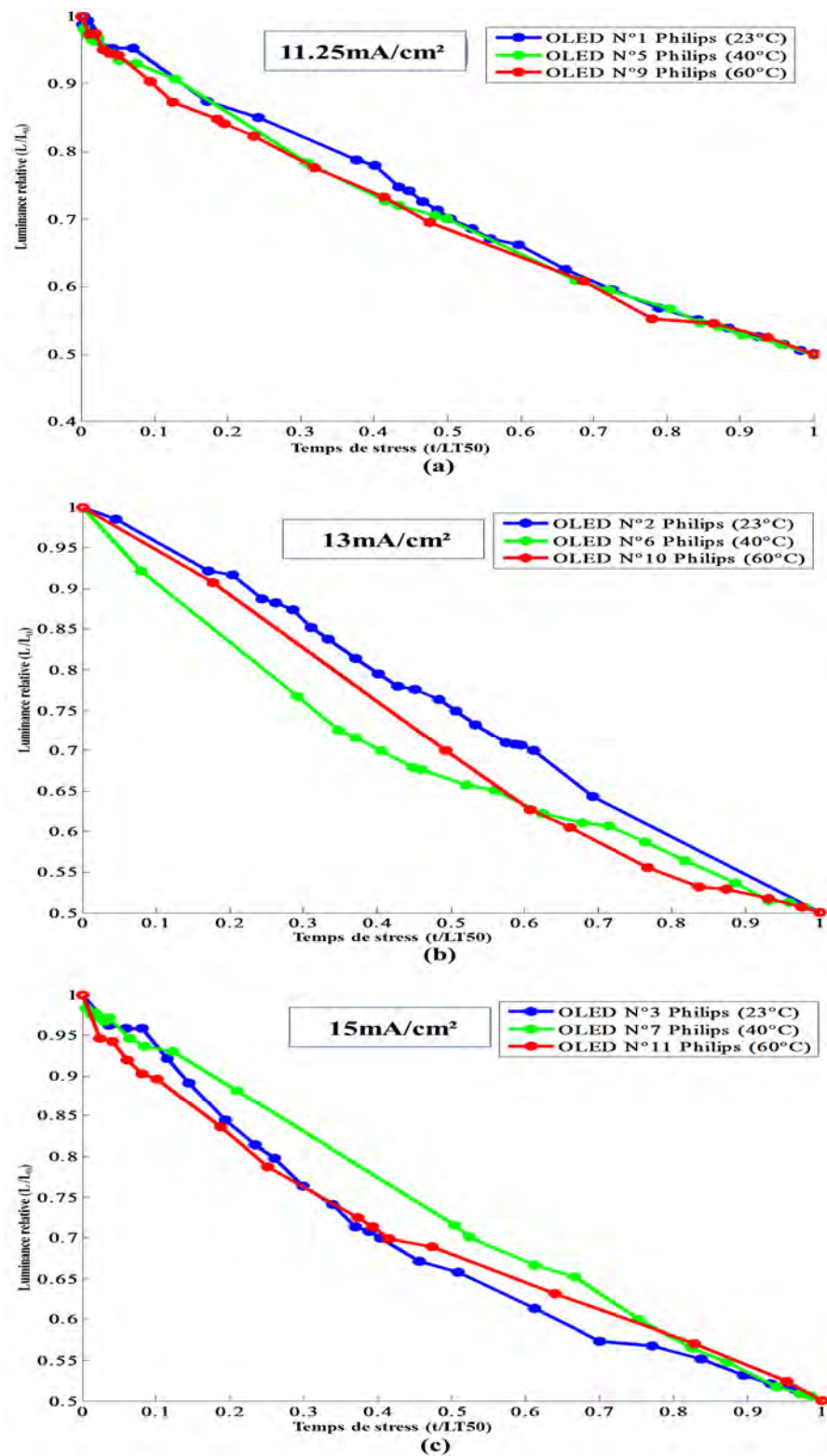


Figure 78: Luminance relative des OLEDs Philips dégradées (avec un axe de temps normalisé par la durée de vie $LT50$ de chaque OLED).

La figure 79 représente l'ajustement des courbes "luminance relative -temps de stress" en utilisant la fonction exponentielle étirée. De cette figure du tableau 8, on peut constater que les prédictions calculées à partir des résultats de mesures jusqu'à LT70 donnent des valeurs de durée de vie prédites à LT50 différentes des valeurs réelles mesurées où ce modèle a fourni des valeurs surestimées des OLEDs N°1/2/5/7 et 9 (globalement à basse densité de courant), et des valeurs sous-estimées à LT50 des OLEDs N°3/6/10 et 11 pour celle soumises à de plus forts stress électriques.

Nous avons également calculé les paramètres de la fonction exponentielle étirée avec les données d'entrée issues des mesures jusqu'à LT50. Celle-ci s'ajuste à la courbe expérimentale (jusqu'à LT50) avec précision. Nous pouvons donc utiliser ces paramètres pour comparer les courbes. Les valeurs de la constante d'étirement, β , confirment les résultats (par rapport à la forme des courbes) donnés par la première méthode, on peut donc analyser les informations données par les deux méthodes et on peut constater que :

L'augmentation de la température ambiante jusqu'à 40 °C accélère non seulement les mécanismes de dégradation générés par la densité de courant à 11,25 mA/cm² mais elle modifie également la contribution relative des différents mécanismes de dégradation et cause un autre type de dégradations où la contribution des deux effets (effet Joule et température ambiante) devient non négligeable. La contribution relative de différents mécanismes de dégradation à une température ambiante de 60 °C est presque identique de celle de 40 °C. On peut donc conclure qu'il existe une température limite à partir de laquelle la contribution relative des différents mécanismes de dégradation commence à changer. La température ambiante (pour les densités de courant à 13 et 15 mA/cm²) a également changé la contribution relative des différents mécanismes de dégradation. Ces résultats s'expliquent par la contribution des effets Joule sur les dégradations de l'OLED. Son influence sur les dégradations est d'autant plus importante que la densité de courant est importante.

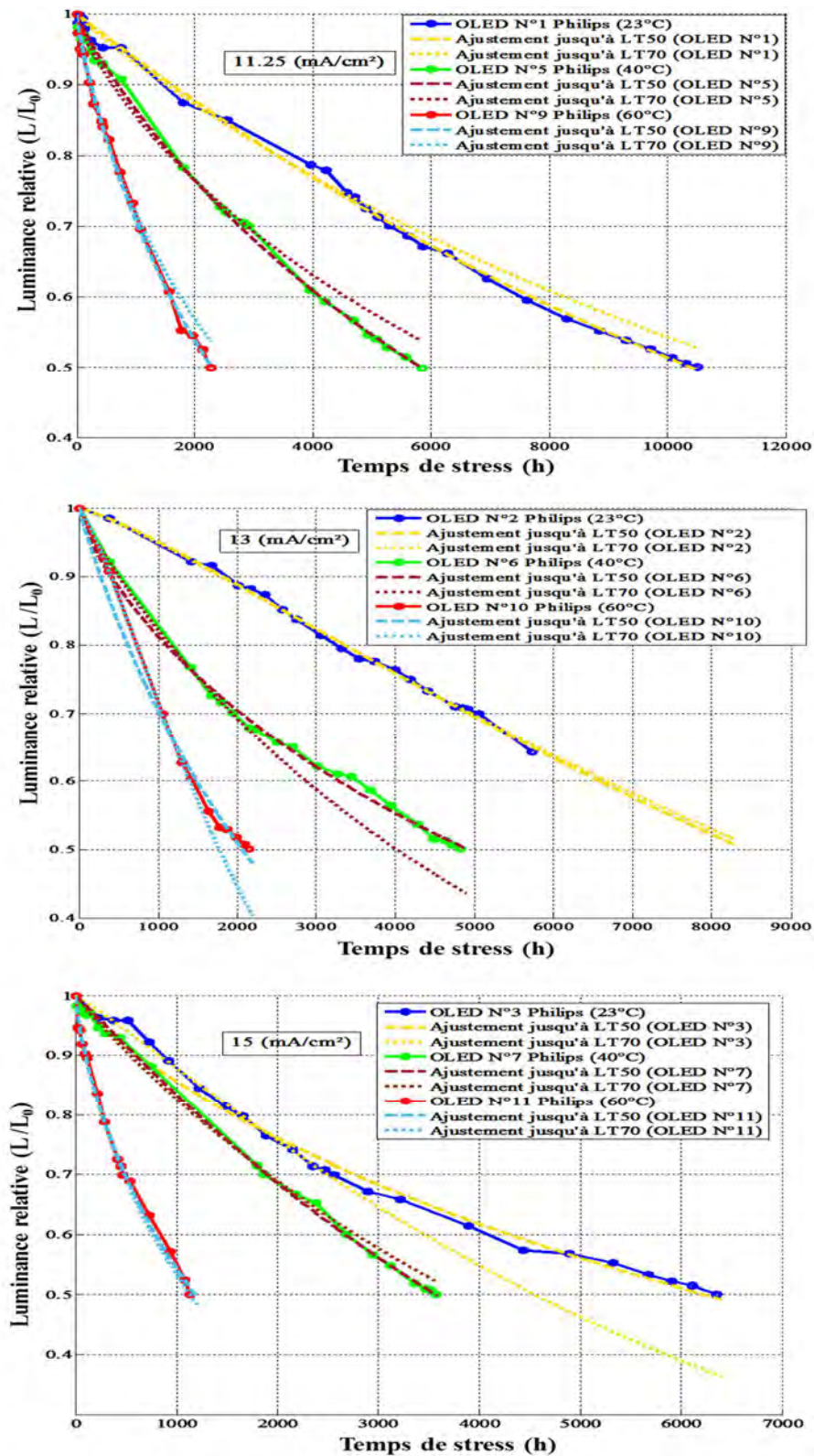


Figure 79: Ajustement des courbes "luminance relative -temps de stress" en utilisant la fonction exponentielle étirée. (en trait continu : données expérimentales ; en pointillées : ajustement jusqu'à LT70 ; avec tirets : ajustement jusqu'à LT50).

Ishii et Taga (Ishii & Taga, 2002) ont trouvé que la température ne change pas la contribution relative des différents mécanismes de dégradation si elle est inférieure à la température de transition vitreuse du matériau utilisé.

Afin de vérifier notre proposition, nous avons comparé entre les caractéristiques luminance relative -temps de stress normalisé des OLEDs N°1/2/3 (Figure 80) où le seul facteur de dégradation est la densité de courant. Il y a donc des mécanismes de dégradations identiques dans les trois cas ce qui devrait induire des effets identiques et des courbes identiques. Les courbes obtenues montrent des différences claires (figure 80), nous avons donc différents mécanismes de dégradation couplés et dont les contributions isolées sont non négligeables. Les effets Joule constituent une part significative de dégradations dans le cas de l'OLED Philips.

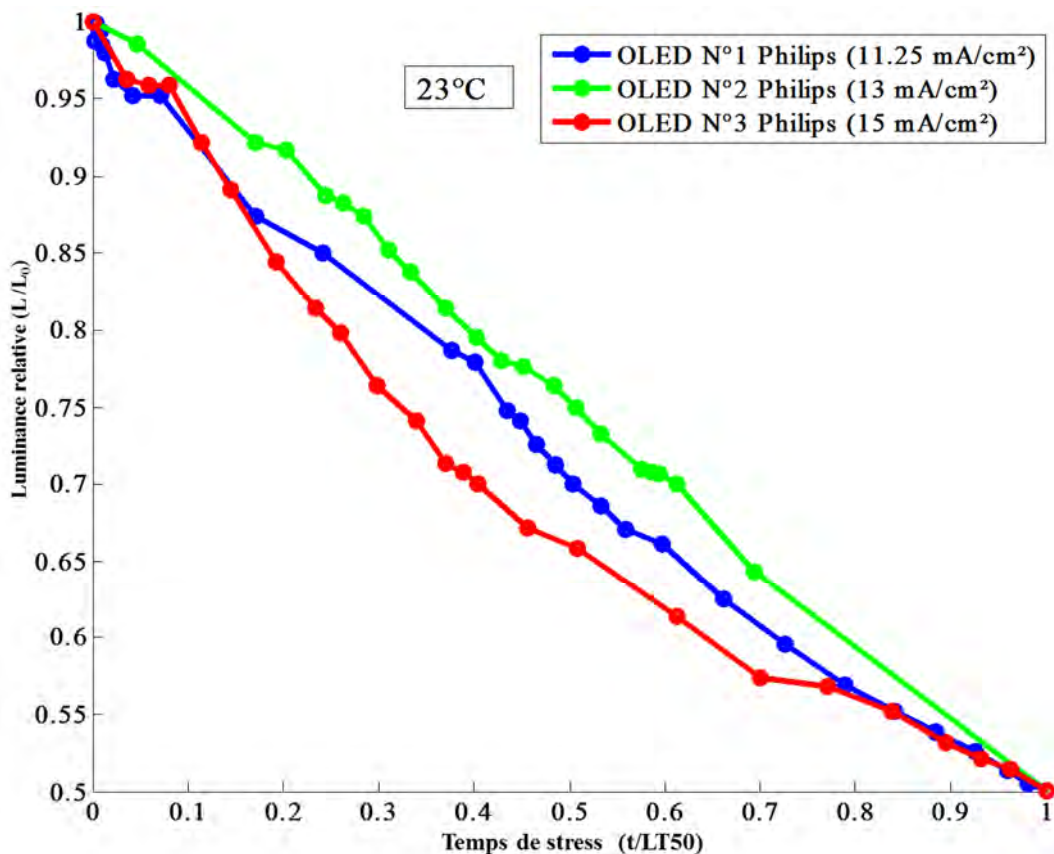


Figure 80 : Evolution de la luminance relative des OLEDs Philips (N°1/2/3) sous stress électrique pur à 11,25, 13 et 15 mA/cm² respectivement.

4.2. EFFET DES CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT SUR L'EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES PHOTOMETRIQUES ET COLORIMETRIQUES DES OLEDs PHILIPS GL55.

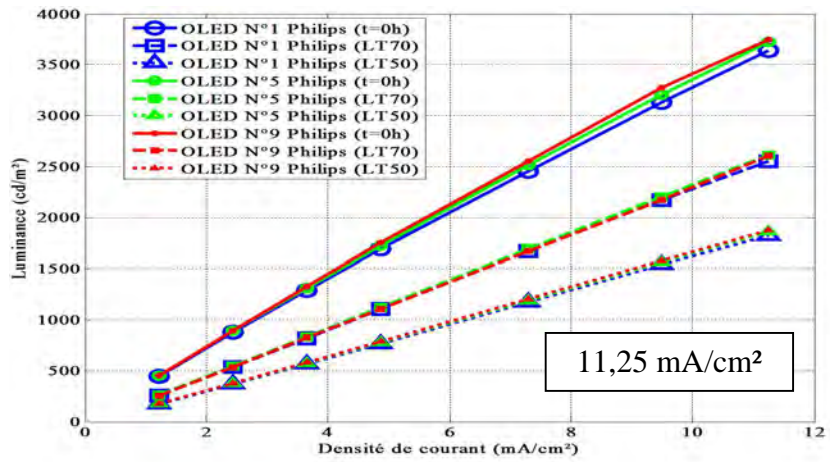
Nous avons suivi l'évolution des caractéristiques photométriques et colorimétriques des OLEDs étudiées durant la période de la dégradation accéléré. Nous allons exposer les résultats obtenus :

4.2.1. Evolution de la caractéristique luminance-densité de courant

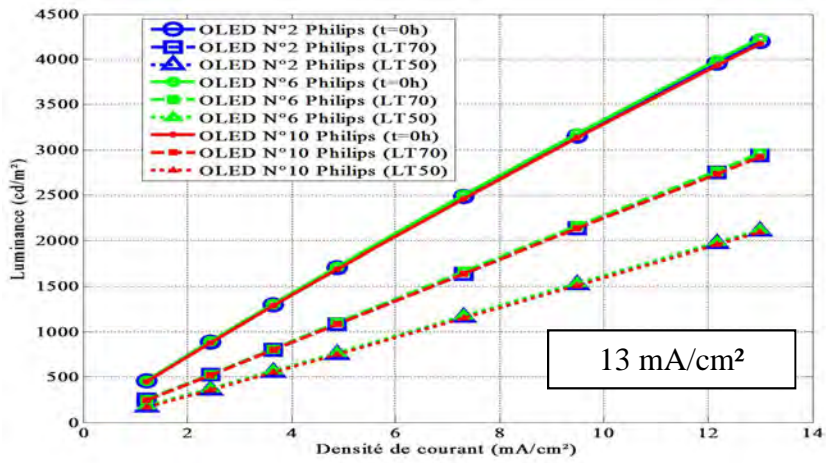
La figure 81 montre les caractéristiques luminance-densité de courant(L-J) des OLEDs Philips : (a) N°1/5/9 (stress électrique à 11,25 mA/cm² et stress thermiques de 23, 40 et 60 °C respectivement), (b) N°2/6/10 (stress électrique à 13 mA/cm² et stress thermiques de 23, 40 et 60 °C respectivement), et (c) N°3, N°7, N°11 (stress électrique de 15 mA/cm² et stress thermiques de 23, 40, 60 °C respectivement). On peut les considérer comme linéaires. La pente des courbes (tableau 9) a diminué de 320±%2 avant la dégradation à 230±2% à LT70 et puis à 166±2% à LT50. La diminution de la pente de (L-J) est une indication de la perte de l'efficacité où le rendement de courant (cd/A) est égal à la pente divisée par 10, donc le rendement de courant a diminué de 32±%2 (cd/A) avant la dégradation à 23±%2 à LT70 et puis à 166 ±%2 à LT50.

Tableau 9 : Pente de la caractéristique luminance-densité de courant avant et après la dégradation.

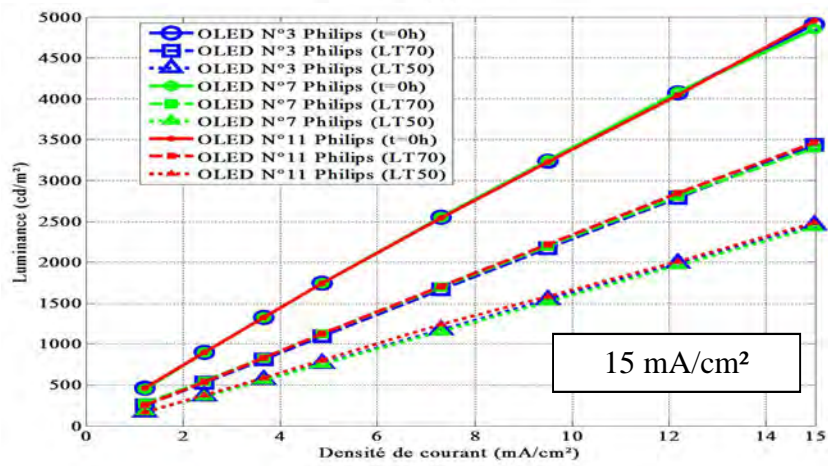
OLEDs Pente	N°1	N°2	N°3	N°5	N°6	N°7	N°9	N°10	N°11
à t=0h	317.68	316,24	322.9	325.43	318.75	320.92	330.45	314.24	323.97
à LT70	229.71	228.55	231,57	234.43	230.23	228.95	233.47	227.31	234.23
à LT50	165.06	164.93	166.71	167.98	164.82	164.31	169.57	163.9	168.12



(a)



(b)



(c)

Figure 81 : Caractéristiques luminance-densité de courant $L(J)$ des OLEDs Philips dégradées à 23°C (bleu), 40°C (vert) et 60°C (rouge).

4.2.2. Evolution des spectres lumineux des OLEDs.

La figure 82 montre les spectres des OLEDs Philips pour une densité de courant 9,49 mA/cm² (390mA) : (a) N°1/5/9 (stress électrique de 11,25 mA/cm² et stress thermiques à 23, 40, 60 °C respectivement), (b) N°2/6/10 (stress électrique de 13 mA/cm² et stress thermiques à 23, 40, 60 °C respectivement), et (c) N°3/7/11 (stress électrique de 15 mA/cm² et stress thermiques à 23, 40, 60 °C respectivement). On peut constater que les quatre pics de chaque spectre lumineux avant la dégradation (663, 609, 530, 455nm) n'ont pas évolué pendant la dégradation où la variation de ces pics n'a pas dépassé ± 1 nm à la fin de notre expérience (LT50). Le seul changement observé concerne la diminution de l'intensité des spectres (luminance énergétique spectrale) pendant la dégradation. Le tableau 10 montre l'évolution de la luminance énergétique spectrale pour une densité de courant de 9,49 mA/cm² et pour les quatre pics à 663, 609, 530 et 455nm. On peut constater que les valeurs de la luminance énergétique spectrale à la fin de l'expérience pour les pics à 663, 609, 530, et 455 nm ont diminué respectivement de 43%, 43%, 50% et 33% par rapport à leurs valeurs initiales avant la dégradation. L'émetteur bleu est donc moins stable en comparaison avec les autres émetteurs.

Tableau 10 : Evolution de la luminance énergétique spectrale des OLEDs N°1/2/3 pour une densité de courant 9,49 mA/cm² et pour les quatre pics à 663, 609, 530 et, 455nm.

OLEDs Pics (nm)	Luminance énergétique spectrale (W/sr*m ² *nm)								
	A t=0h			A LT70			A LT50		
	N°1	N°2	N°3	N°1	N°2	N°3	N°1	N°2	N°3
663	0,0471	0,0491	0,0494	0,0308	0,0312	0,0312	0,0205	0,0207	0,0206
609	0,1075	0,1190	0,1194	0,0714	0,0767	0,0767	0,0478	0,0517	0,0511
530	0,0525	0,0508	0,053	0,0372	0,0354	0,0363	0,0270	0,0261	0,0266
455	0,0244	0,0234	0,0247	0,0139	0,0124	0,0138	0,0080	0,0077	0,0075

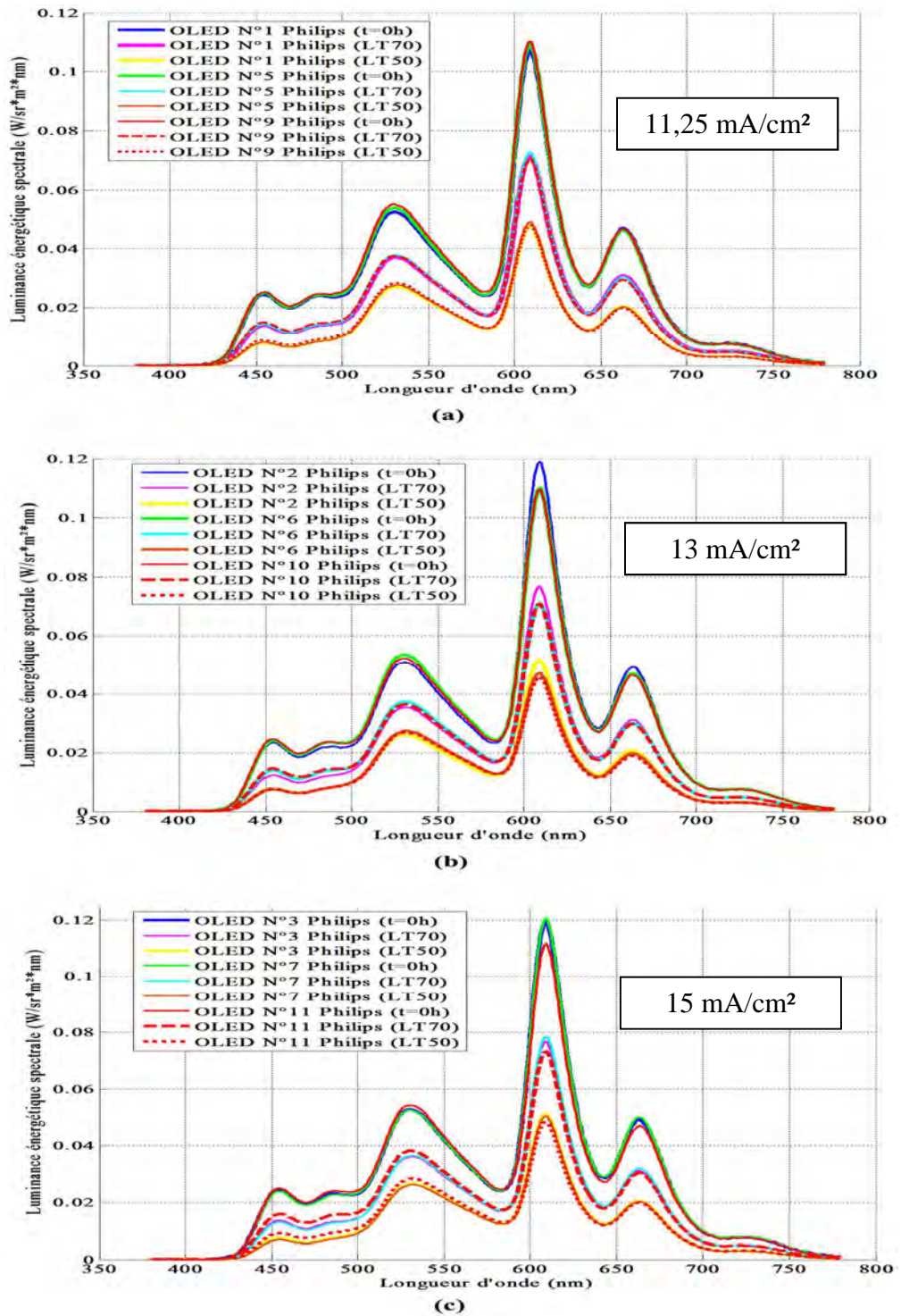


Figure 82: Les spectres lumineux des OLEDs Philips dégradées à 23°C (bleu), 40°C (vert) et 60°C (rouge) pour une densité de courant 9,49mA/cm² (390mA).

4.2.3. Evolution de coordonnées chromatiques CIE 1931 (x, y) et CIE 1976 (u', v'), de la température de couleur, et de l'indice de rendu de couleur des OLEDs Philips GL55.

Le tableau 11 montre l'évolution des paramètres colorimétriques des OLEDs Philips dégradées pour une densité de courant 9,49 mA/cm² (390mA).

Tableau 11: Evolution des paramètres colorimétriques (à 9,49 mA/cm²) des OLEDs dégradée.

OLEDs Philips		N°1	N°2	N°3	N°5	N°6	N°7	N°9	N°10	N°11
Paramètres Colorimétriques										
A t=0h	x	0,4255	0,4396	0,4356	0,4247	0,4278	0,4382	0,4239	0,4277	0,4261
	y	0,4148	0,4119	0,4123	0,4151	0,4171	0,4133	0,4165	0,4140	0,4161
	u'	0,2388	0,2489	0,2462	0,2382	0,2393	0,2475	0,2371	0,2405	0,2387
	v'	0,5238	0,5248	0,5244	0,5238	0,5251	0,5251	0,5243	0,5239	0,5244
	CCT(K)	3287	3019	3089	3303	3264	3053	3329	3240	3286
	Ra	88,74	86,44	87,05	88,78	88,92	86,91	89,29	88,46	88,89
A LT70	x	0,4313	0,4452	0,4399	0,4302	0,43	0,4432	0,4252	0,4287	0,4240
	y	0,4322	0,4299	0,4270	0,4303	0,4311	0,4290	0,4283	0,4267	0,4246
	u'	0,2356	0,2450	0,2429	0,2356	0,2352	0,2441	0,2333	0,2361	0,2340
	v'	0,5311	0,5323	0,5305	0,5303	0,5305	0,5317	0,5288	0,5287	0,5273
	$\Delta u'v'$	0,008	0,0085	0,007	0,0069	0,0069	0,0074	0,006	0,0066	0,0055
	CCT(K)	3313	3066	3130	3318	3327	3092	3393	3318	3388
Ra	91,53	89,65	89,79	91,26	91,37	89,76	91,37	91	90,79	
A LT50	x	0,4339	0,4422	0,4429	0,4341	0,4332	0,4450	0,4269	0,4308	0,4255
	y	0,4466	0,4407	0,4453	0,4472	0,4504	0,4480	0,4457	0,4500	0,4431
	u'	0,2317	0,2389	0,2375	0,2316	0,2299	0,2378	0,2278	0,2286	0,2280
	v'	0,5365	0,5357	0,5374	0,5368	0,5377	0,5386	0,5352	0,5372	0,5341
	$\Delta u'v'$	0,0146	0,0148	0,0156	0,0145	0,0158	0,0166	0,0144	0,0179	0,0145
	CCT(K)	3369	3192	3213	3370	3405	3199	3481	3443	3490
Ra	91,41	90,98	91,34	91,26	90,86	91,18	91,28	90,77	91,53	

On peut constater que la coordonnée chromatique en x (CIE 1931) pour toutes les OLEDs (sauf l'OLED N°11) a augmenté pendant la dégradation où l'augmentation maximale atteint 0.0056 pour l'OLED N°2 (à LT50). La valeur x de l'OLED N°11 a diminué de 0,0021 à LT50. Toutes les OLEDs ont vu leurs coordonnées chromatiques en y (CIE 1931) augmenter jusqu'à LT50 avec une valeur maximale à 0.0369 pour l'OLED N°7.

En ce qui concerne les coordonnées chromatiques CIE 1976 (u' , v'), on constate que la valeur de u' a diminué pour toutes les OLEDs durant la dégradation, alors que la valeur v' a augmenté. Pour évaluer la stabilité de la couleur de la lumière émise par l'OLED, nous avons utilisé les critères de ENERGY STAR (ENERGY STAR Program Requirements for Solid State, 2007) pour les dispositifs d'éclairage à semi-conducteur où la distance $\Delta u'v'$ sur le diagramme de chromaticité CIE1976, entre le point représentant la couleur de la lumière avant dégradation et celui pendant le fonctionnement est inférieur à 0,007. Autrement dit, l'œil est capable de percevoir un changement de couleur lorsque le $\Delta u'v'$ dépasse 0.007.

La valeur de la distance à LT70 pour toutes les OLEDs

$$\Delta u'v'_{t=LT70} = \sqrt{[(u'_{t=0} - u'_{t=LT70})^2 + (v'_{t=0} - v'_{t=LT70})^2]}$$

est proche de 0.007 avec une valeur maximale de 0.0085 pour l'OLED N°2.

Donc, après 5063h de stress (LT70 pour l'OLED N°2), l'évolution de la couleur est perceptible. Les changements restent néanmoins très faibles, ceci est lié à la structure de l'OLED qui utilise une seule zone de recombinaison et induit une grande stabilité des émetteurs. A LT50, et pour toutes les OLEDs, la distance

$$\Delta u'v'_{t=LT50} = \sqrt{[(u'_{t=0} - u'_{t=LT50})^2 + (v'_{t=0} - v'_{t=LT50})^2]}$$

est au moins deux fois la valeur 0,007 où la minimum distance est de 0,0144 pour l'OLED N°9 (Tableau 11). A LT50, la couleur de la lumière a donc changé considérablement et le décalage de la couleur s'effectue vers le jaune. L'émetteur bleu est moins stable en comparaison avec les émetteurs orange et rouge qui sont eux-mêmes moins stable que l'émetteur vert. La figure 83 montre les coordonnées chromatiques CIE 1976 (u' , v') de l'OLED N°10 avant la dégradation et à LT50. On peut constater que la couleur a changé de la couleur blanche avant la dégradation

à la couleur vert-jaune à LT50. Toutes les autres OLEDs ont montré le même comportement.

La température de couleur de toutes les OLEDs a augmenté légèrement pendant la phase de dégradation où la valeur maximale a augmenté jusqu'à +204 K pour l'OLED N°11 à LT50.

L'indice de rendu des couleurs de toutes les OLEDs a également été évalué et montre une augmentation légère (moins de 5 points) avec une la valeur maximale de l'augmentation de 4,54 points pour l'OLED N°2 à LT50.

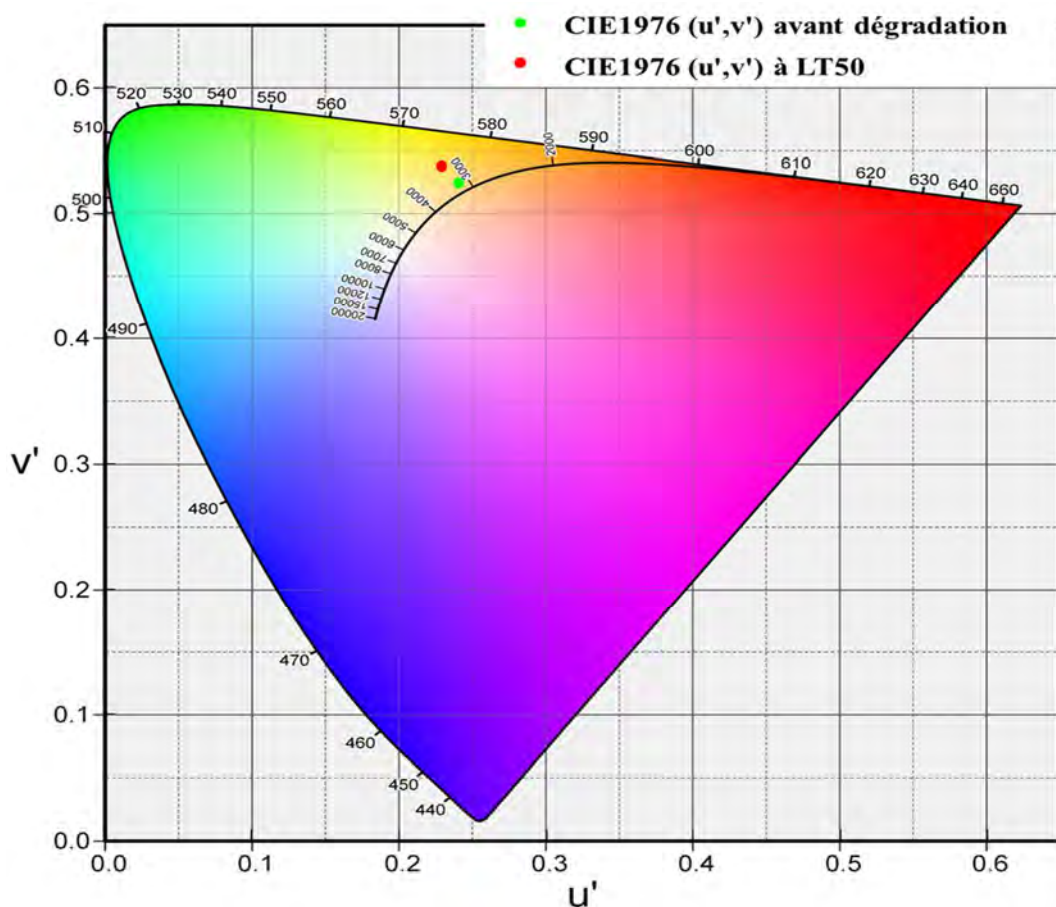


Figure 83: Coordonnées chromatiques CIE 1976 (u',v') de l'OLED N°10 (à $9,49 \text{ mA/cm}^2$) avant la dégradation (point en vert) et à LT50 point en rouge).

4.2.4. Evolution de la distribution de la luminance et de la température sur la zone émissive pendant la dégradation des OLEDs.

L'homogénéité de la distribution de la luminance dans les OLEDs de grande surface représente un vrai problème à cause de la résistivité des électrodes et notamment de l'anode qui possède une résistance par carré relativement élevée $9-12\Omega/\square$. Ceci conduit à une distribution non-uniforme de la tension sur la surface de l'anode et donc à une distribution de la densité de courant, également non-uniforme ce qui induit une distribution non homogène de la luminance. La OLEDs Philips GL55 présente deux contacts avec l'anode de chaque côté de la zone émissive ce qui permet de résoudre le problème de la résistivité de l'anode (figure 84). Mais, considérant que la cathode (Al) possède une conductivité électrique élevée ($37,7 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$), il n'a été fait de contact avec la cathode que d'un seul côté (partie haute, cf. figure 84).

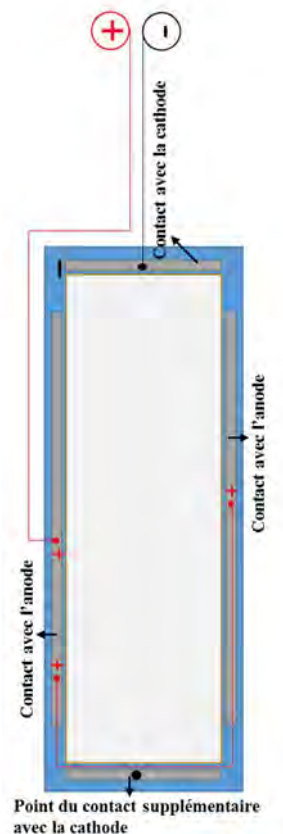


Figure 84 : Face arrière de l'OLED Philips GL55 montrant la connexion avec les deux électrodes et le point de contact supplémentaire avec la cathode.

Pendant les caractérisations, nous avons observé une valeur de la luminance plus élevée dans la partie de la zone émissive qui est proche du contact avec la cathode. Par ailleurs, la valeur de la luminance diminue en s'éloignant de ce contact. Nous avons aperçu également une corrélation évidente entre la distribution de la luminance et la distribution de la température de la surface (zone émissive). La figure 85 montre cette corrélation où les cartes de luminance et thermique ont été réalisées dans les mêmes conditions avec un courant nominal de 390 mA ($9,49 \text{ mA/cm}^2$) et après 10 minutes de fonctionnement (avant dégradation).

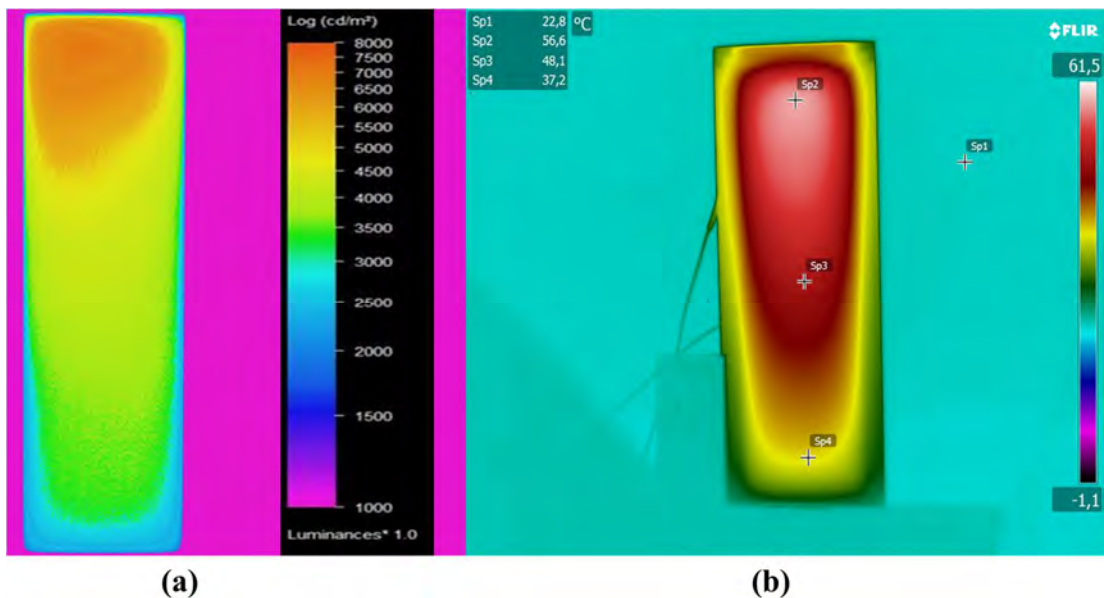


Figure 85: Carte de luminance (a) et carte thermique (b) d'une OLED Philips GL55 avant dégradation (sous $I_n = 390 \text{ mA}$ ($9,49 \text{ mA/cm}^2$) et après 10 minutes de fonctionnement).

Afin de vérifier les causes de cette inhomogénéité, nous avons réalisé un contact avec la cathode de l'autre côté et nous avons obtenu le même résultat, la valeur la plus élevée de la luminance et de la température étant toujours proche de la zone d'injection. Nous avons ensuite alimenté l'OLED en connectant simultanément les deux côtés. Les distributions en température et en luminance changent radicalement par rapport à l'alimentation avec un seul contact (Figure 86). La figure 86 montre les cartes thermiques de l'OLED Philips avant la dégradation : (a) alimentation électrique à travers le contact avec la cathode initial

(fait par le fabricant), (b) alimentation électrique à travers le contact avec la cathode que nous ajoutée, (c) alimentation électrique à travers les deux contacts (initial et supplémentaire) et (d) les profils thermiques verticaux de trois cas a, b, et c où on peut constater que les deux profils pour les cas a et b sont presque identiques alors qu'avec l'alimentation par les deux contacts le profil thermique est plus homogène.

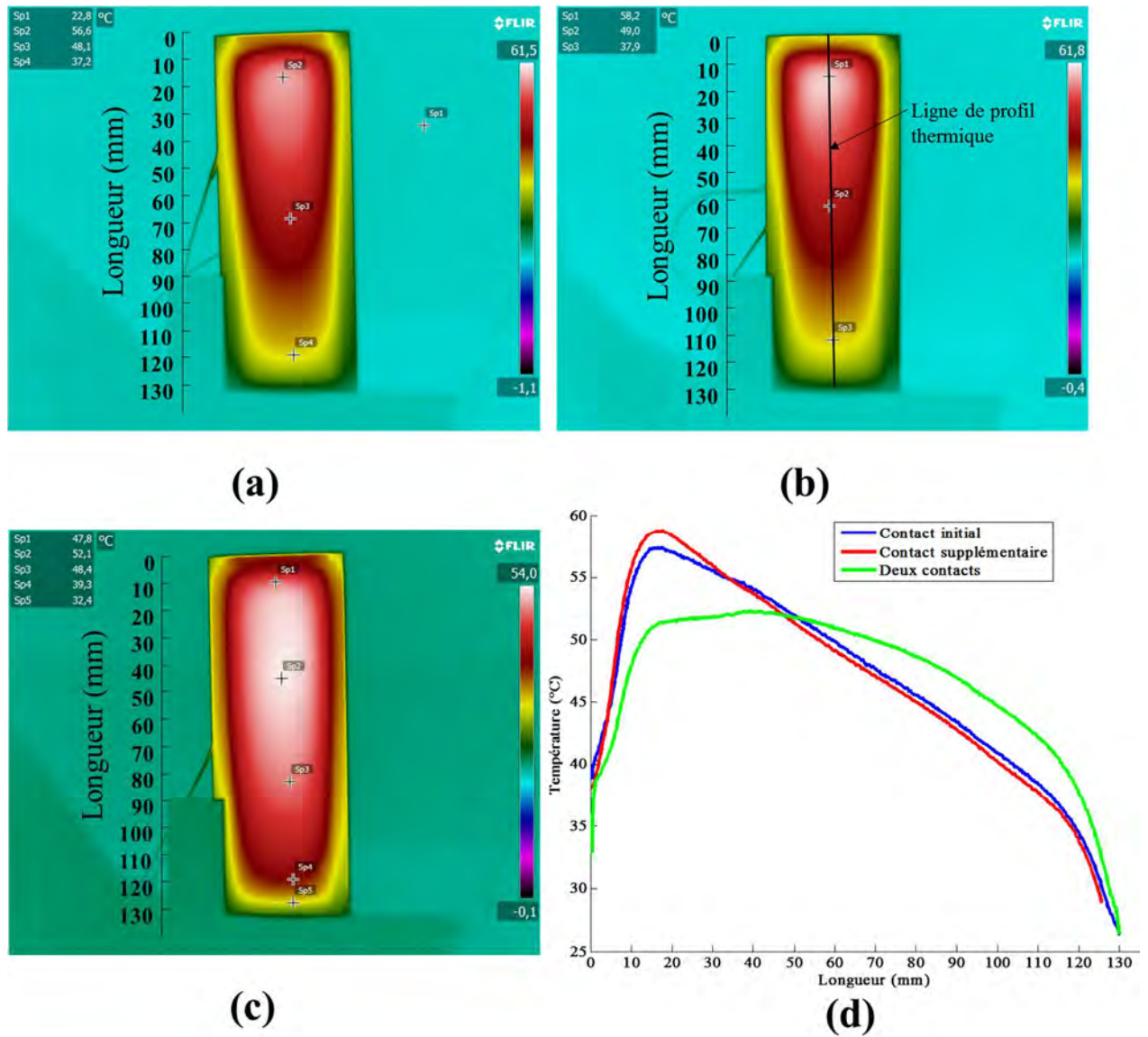
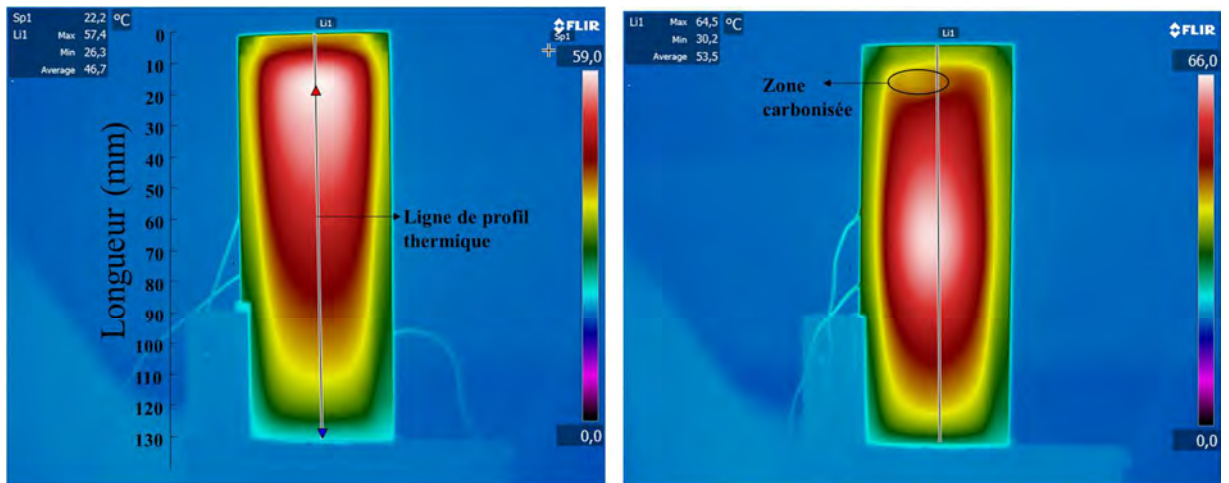


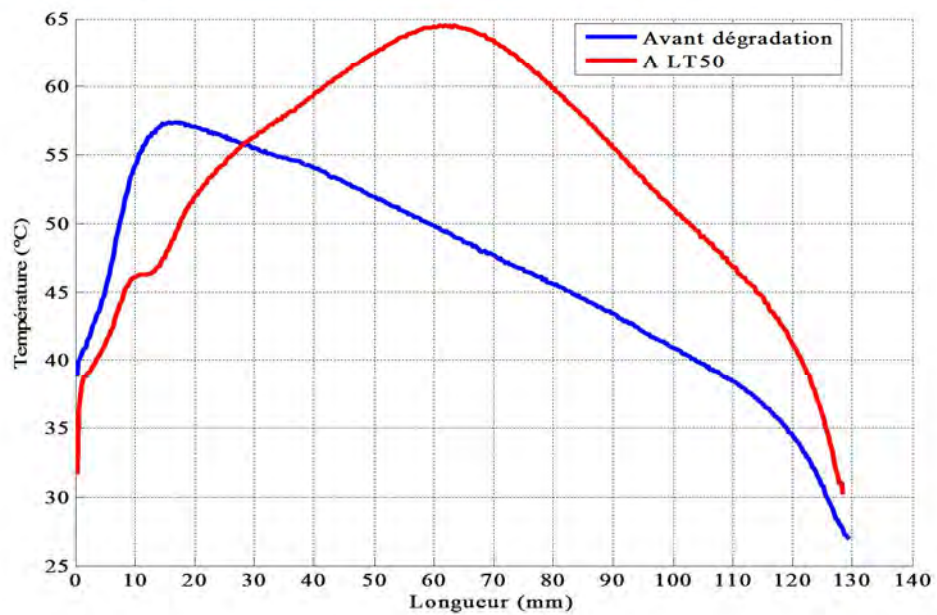
Figure 86: Cartes thermiques de l'OLED Philips avant la dégradation alimenté via: (a) la cathode initiale, (b) la cathode ajoutée (en bas) et (c) les deux contacts simultanément ; (d) Profils thermiques verticaux des trois cas a, b et c.

La figure 87 montre les cartes thermiques de l'OLED Philips N°1 : (a) avant la dégradation, (b) après la dégradation (à LT50) et (c) les profils thermiques des cas (a) et (b). On peut constater que le profil thermique de l'OLED a totalement changé après la dégradation.



(a)

(b)



(c)

Figure 87: La figure 87 montre les cartes thermiques de l'OLED Philips : (a) avant la dégradation, (b) après la dégradation (À LT50) et (c) les profils thermiques des cas (a) et (b).

La température maximale de l'OLED mesurée est de 57 °C avant dégradations et de 64 °C à LT50. Toutes les OLEDs Philips ont montré une carbonisation au niveau de la zone d'injection qui était la plus chaude avant la dégradation. Celle-ci a carbonisé durant la période de dégradation ou pendant les caractérisations à la fin de l'expérience à LT50, la partie de l'OLED qui possède la température la plus élevée se situe au centre de l'OLED à LT50, alors qu'avant la dégradation elle était située en haut de l'OLED (au niveau de la zone d'injection) (figure 87).

La figure 88 montre les cartes de luminance de l'OLED Philips N°1 : (a) avant la dégradation, (b) à LT70 et (c) à LT50.

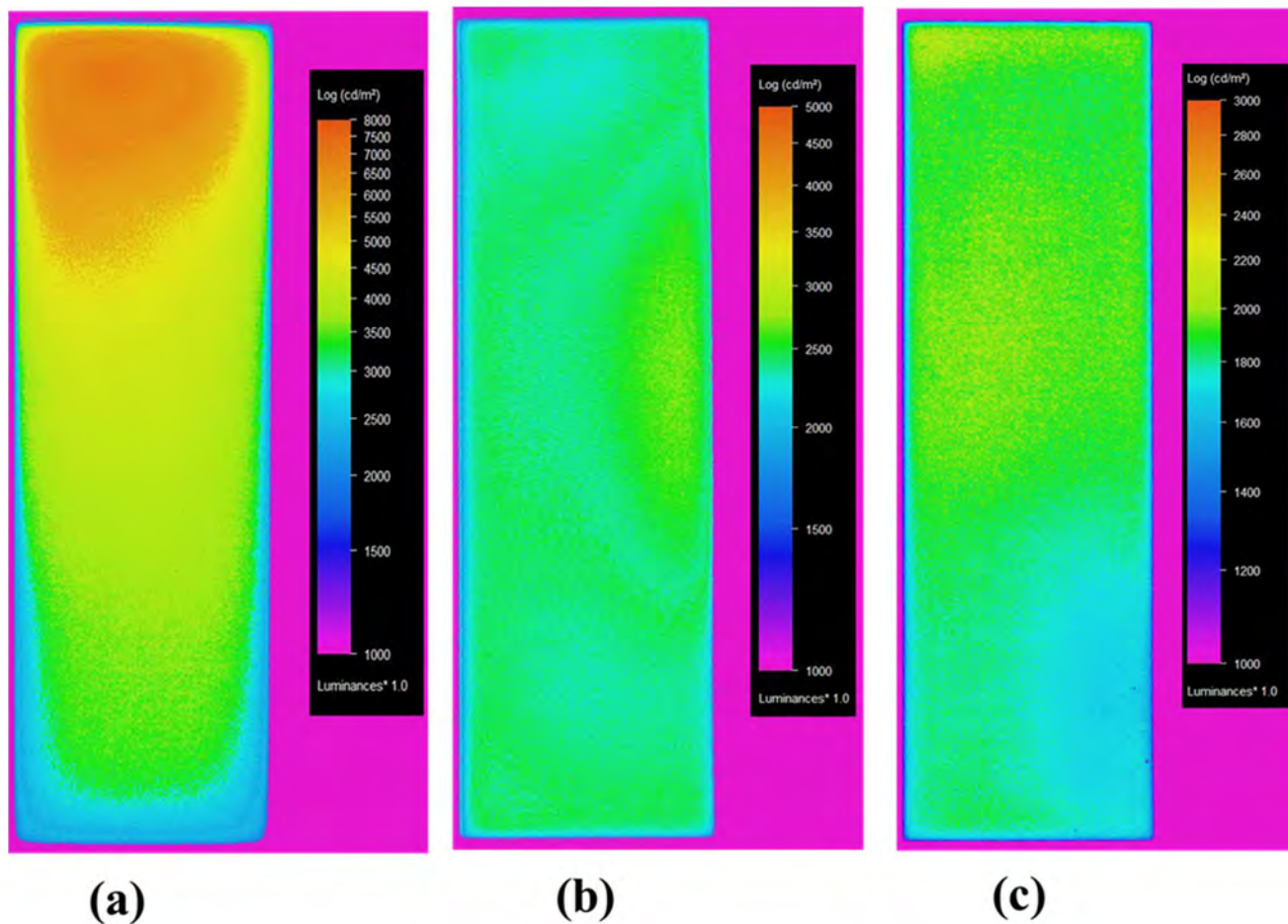


Figure 88 : Cartes de luminance de l'OLED Philips N°1 : (a) avant dégradation, (b) LT70 et (c) LT50.

On constate que la partie la plus lumineuse de l'OLED s'est déplacée durant la période de dégradation et n'est pas restée au niveau du contact avec la cathode. La dégradation de l'OLED n'est pas homogène : la zone la plus lumineuse (la plus chaude) se dégrade plus vite que les autres zones. Suites aux dégradations, la résistance électrique de cette zone devient plus élevée et la densité de courant qui la traverse diminue (à même tension). Les effets Joule diminuent ainsi que la luminance. Le tableau 12 montre les valeurs minimales et maximales, ainsi que l'uniformité de la luminance avant la dégradation, à LT70 et LT50. On peut constater que l'uniformité augmente avec le temps de dégradation. Nous avons calculé l'uniformité à partir des valeurs minimum et maximum de la luminance (L_{min} , L_{max}) de l'OLED Philips GL55 N°1 en utilisant la relation suivante :

$$U = 1 - \frac{L_{max} - L_{min}}{L_{max} + L_{min}} \times 100$$

Tableau 12: Valeurs minimales, maximales et uniformité de la luminance à $t=0h$, à LT70 et LT50 de l'OLED Philips GL55 N°1.

	L_{min} (cd/cm ²)	L_{max} (cd/cm ²)	U
à $t=0h$	2070	7900	40,5%
à LT70	1630	3900	58,9%
à LT50	1250	2190	72,6%

4.3. EFFET DES CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT SUR L'EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DES OLEDS PHILIPS GL55.

Nous avons également suivi l'évolution des caractéristiques électriques des OLEDs étudiées durant la période de dégradation accéléré. Nous allons exposer les résultats obtenus :

4.3.1. Evolution de la caractéristique densité de courant-tension (J-V) des OLEDs.

Nous avons réalisé la caractéristique densité de courant-tension (J-V) pour les OLEDs Philips étudiées aux trois points $t=0h$, LT70 et LT50. La figure 89 montre les caractéristiques J-V des OLEDs Philips : (a) N°1/2/3 (à 23 °C), (b) N°5/6/7 (à 40 °C), et (c) N°9/10/11 (à 60 °C) aux trois points $t=0h$, LT70, et LT50 sur une échelle linéaire.

En retraçant la figure 89 en double échelle logarithmique, on obtient la figure 90. On peut constater que la caractéristique (J-V) de chaque OLED s'est décalée vers la droite après la dégradation et ce décalage augmente avec le temps. Pour une densité de courant donnée, la valeur de tension qui la génère avant la dégradation est inférieure à celle après la dégradation. La valeur de tension de seuil (la tension qui génère une densité de courant de $1\text{mA}/\text{cm}^2$) a augmenté après la dégradation et la valeur maximale de cette augmentation est de 0,63V à LT70 et de 1,223 V (Pour l'OLED N°10). En ce qui concerne l'OLED N°1 (La valeur de stress électrique $11,25\text{ mA}/\text{cm}^2$ est proche de la valeur maximale de la densité de courant ($10,95\text{mA}/\text{cm}^2$ conseillé par le fabricant), la tension de seuil a augmenté de 6,643V à $t=0h$ à 7,11V et 7,33V à LT70 et LT50 respectivement, alors que la tension nominale qui génère la densité de courant nominale ($9,49\text{ mA}/\text{cm}^2$), a augmenté de 8,04 V à $t=0h$ à 8,87 V et 9,2 V à LT70 et LT50 respectivement. Le tableau 13 montre les valeurs de tension de seuil pour les OLEDs Philips à $t=0h$, LT70, et LT50.

Tableau 13: les valeurs de tension de seuil pour les OLEDs Philips à $t=0h$, LT70, et LT50.

OLEDs Philips	TENSION DE SEUIL (V)			Augmentation de tension de seuil	
	à $t=0h$	à LT70	à LT50	à LT70	à LT50
N°1	6,643	7,11	7,37	0,467	0,727
N°2	6,608	7,21	7,8	0,602	1,192
N°3	6,609	6,98	7,33	0,371	0,721
N°5	6,63	7,075	7,43	0,445	0,8
N°6	6,68	7,09	7,51	0,41	0,83
N°7	6,6	7,1	7,47	0,5	0,87
N°9	6,67	7,176	7,63	0,506	0,96
N°10	6,62	7,25	7,843	0,63	1,223
N°11	6,63	7,16	7,5716	0,53	0,9416

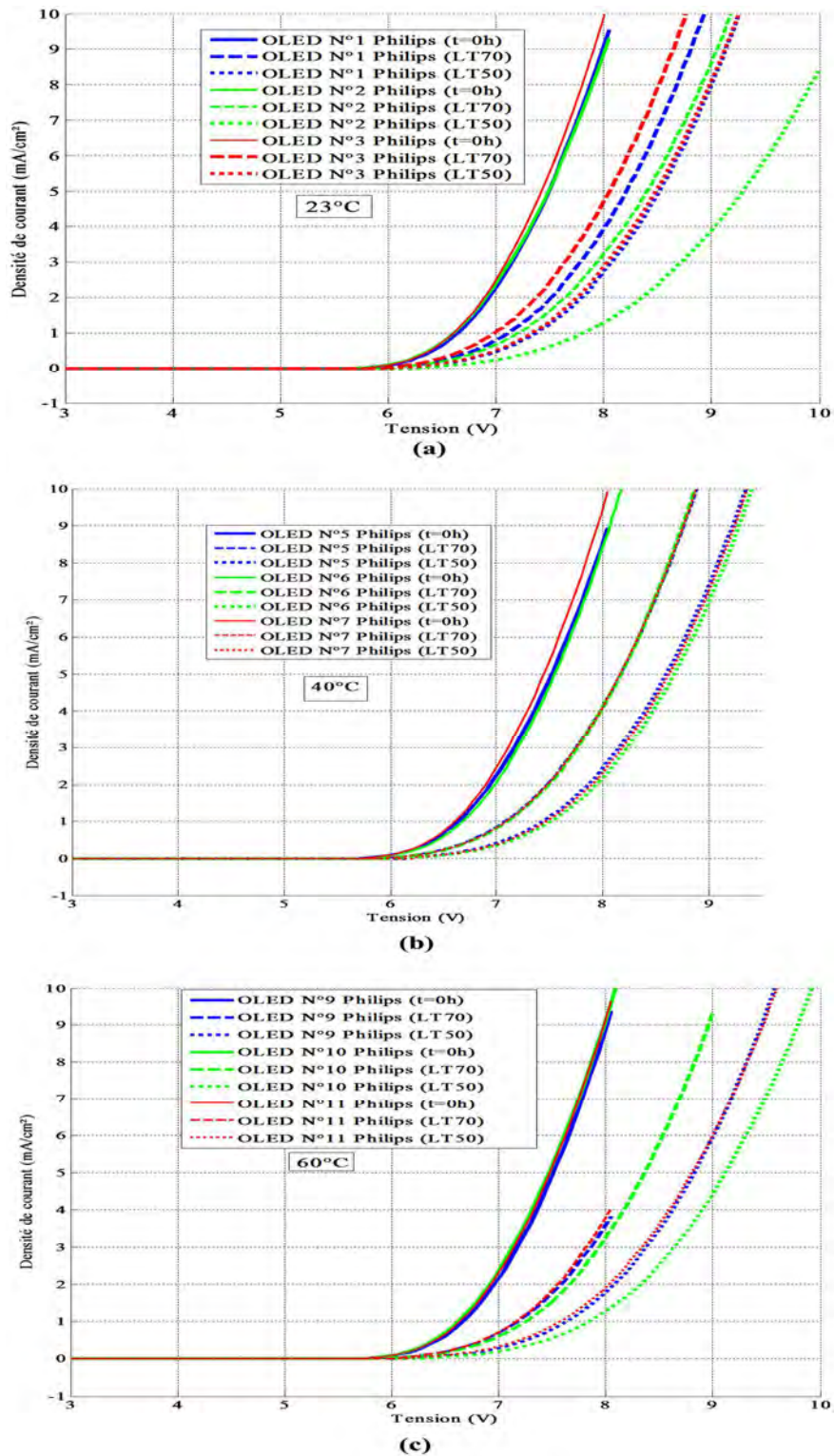


Figure 89 : Caractéristiques (J - V) des OLEDs Philips : (a) N°1/2/3 (à 23 °C), (b) N°5/6/7 (à 40 °C), et (c) N°9/10/11 (à 60 °C) aux trois points $t=0h$, LT70, et LT50 sur une échelle linéaire

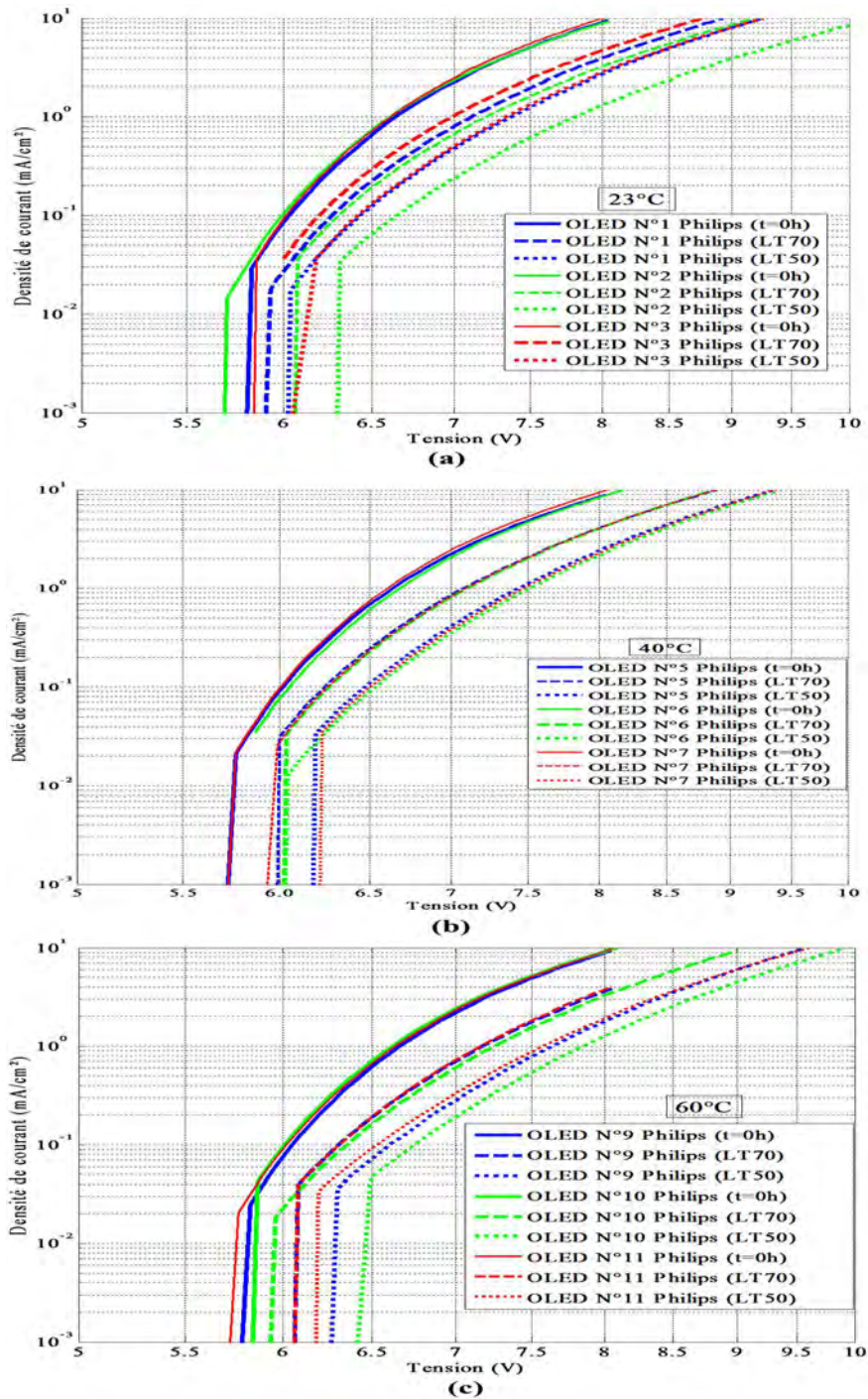


Figure 90 : Caractéristiques (J - V) des OLEDs Philips : (a) N°1/2/3 (à 23 °C), (b) N°5/6/7 (à 40 °C), et (c) N°9/10/11 (à 60 °C) aux trois points $t=0\text{h}$, LT70 et LT50 (échelle logarithmique).

Pour toutes les OLEDs Philips, on peut constater que les caractéristiques $J(V)$ avant et pendant la dégradation ont presque la même allure (figures 88 et 89).

La figure 91 montre la caractéristique $J(V)$ d'une OLED Philips avant la dégradation et à LT70 avec les différents régimes de transport de charges. On peut distinguer sur toutes les courbes deux régions principales : une région de courant de fuite et de déplacement (région A sur la figure 91) et une région de courant limité par les pièges (région C), et entre ces deux régions, il y a une zone de transition abrupte (Zone B).

Dans la région de courant limité par les pièges, il y a deux zones (I, II) avec deux distributions exponentielles qui suivent la loi TCL (Trapped Charge Limited Current) où $J \sim V^{m+1}$ avec deux valeurs différentes du paramètre $m > 1$ qui est la caractéristique de la profondeur moyenne des niveaux de pièges et $m+1$ représente les pentes des deux zones I et II (cf. § 1.2.4.2.1). La valeur du paramètre m est proportionnelle à l'énergie caractéristique des pièges E_p et elle donne des informations sur la distribution de pièges dans le gap d'énergie où cette distribution devient plus étroite avec l'augmentation de la valeur de m . La valeur moyenne de la pente de zone I a diminué de 36 avant la dégradation à 31 à LT70, et celle de la zone II a diminué de 8,5 avant la dégradation à 8 à LT70.

Donc, la distribution de pièges, dans les zones I et II, devient plus étendue après la dégradation

On déduit les valeurs de l'énergie caractéristique des pièges E_p en appliquant la relation

$$E_p = K_B * m * T$$

Où

K_B est la constante de Boltzmann et T est la température ambiante (298K)

Dans la zone I, la valeur de E_p a diminué de 0,9 eV avant la dégradation à 0,8 eV à LT70, et celle de zone II a diminué de 0,19 eV avant la dégradation à 0,18 eV à LT70.

Avant la dégradation, la zone de transition abrupte B était située entre 5,7 V et 5,83 V et à LT70 cette zone se situe entre 5,86V et 5,96V.

A l'intersection entre les zones I et II, la tension appliquée correspond à la tension de remplissage de pièges dans la zone I. La valeur de cette tension a augmenté de 6,53 V avant la dégradation à 6,95 V à LT70.

La caractéristique $J(V)$ nous permet d'identifier les différents mécanismes de transport de charges dans l'OLED avant et pendant la dégradation.

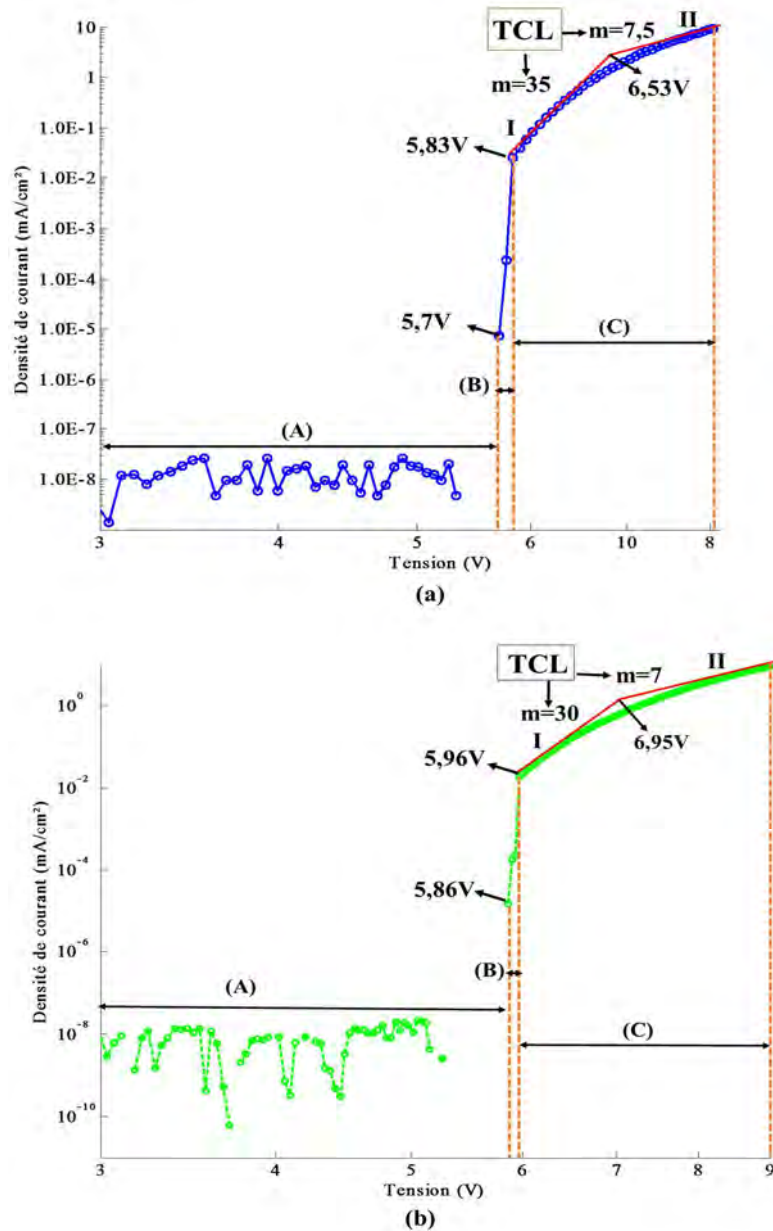


Figure 91 : Caractéristiques (J - V) d'une OLEDs Philips : (a) avant dégradation et (b) à LT70 avec les différents régimes de transport de charges.

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur les propriétés électriques des OLEDs étudiées et leur évolution pendant la dégradation, nous

avons utilisé la technique de spectroscopie d'impédance qui nous permet de réaliser les caractéristiques suivantes :

4.3.2. Evolution des caractéristiques capacitance-fréquence (C-f) et capacitance-tension (C-V) des OLEDs.

La figure 92 montre les caractéristiques (C-f) d'une OLEDs Philips aux trois points t=0h, LT70, et LT50 sur une double échelle logarithmique pour différentes valeurs de la tension. Pour une basse tension (0-4V), on peut constater que la capacitance géométrique ($C_{géo}$) de toutes les OLEDs, avant la dégradation et jusqu'à la fin de l'expérience, a une valeur constante de 500nF. Cette capacitance est indépendante de la tension appliquée et de la fréquence ($\frac{1}{C_{géo}} = \frac{1}{C_{HTL}} + \frac{1}{C_{ETL}}$ où C_{HTL} et C_{ETL} sont les capacitances géométriques des couches de transport de trous et d'électrons, respectivement). La capacitance géométrique est donnée par la relation :

$$C_{géo} = \varepsilon \frac{S}{d}$$

Où ε est la permittivité diélectrique de matériau organique, S est la surface du conducteur (électrode) et d est l'épaisseur de matériau organique. Le rapport S/d étant également constant, on peut en déduire que la permittivité globale ε n'a pas évoluée.

A partir de 4V, on constate une augmentation de la capacitance de l'injection de charges dans les couches organiques. La capacitance totale de l'OLED se compose de la capacitance géométrique et de la capacitance de diffusion.

A partir de 4,8 V, les charges se recombinent et toutes les OLEDs commencent à émettre de la lumière, mais la valeur de la capacitance de diffusion ne diminue pas. La capacitance de diffusion dépend de la quantité de charges de diffusion dans les OLEDs et augmente avec l'augmentation du champ électrique appliqué. Avec l'augmentation de l'intensité du champ électrique, le taux d'accumulation des charges de diffusion augmente jusqu'au point où ce champ est suffisamment fort pour diriger plus de charges vers la zone de recombinaison. La

capacitance de diffusion diminue avec l'augmentation de la fréquence. Nous avons fixé la fréquence à 1 kHz et nous avons également réalisé la caractéristique (C-V) pour toutes les OLEDs avant la dégradation, puis à LT70 et à LT50. La figure 93 montre les caractéristiques capacitance-tension (C-V) des OLEDs Philips à 1 kHz : (a) N°1/2/3 (à 23 °C), (b) N°5/6/7 (à 40 °C), et (c) N°9/10/11 (à 60 °C) aux trois points $t=0h$, LT70 et LT50 sur une échelle semi-logarithmique. Après dégradation, on peut constater que la capacitance géométrique n'a pas changé au contraire de la capacitance de diffusion qui a considérablement diminuée (figure 93). La caractéristique (C-V) s'est décalée vers la droite après la dégradation. Par exemple, la capacitance totale de l'OLED N°1 (à 7V et 1Khz) a diminué de 30 μF avant la dégradation à 11 et 6,6 μF à LT70 et LT50 respectivement. Donc, la quantité de charges injectées dans les couches organiques a diminué après la dégradation. A même tension, la diminution de la capacitance peut se traduire par la diminution de la quantité de charges injectées dans les couches organiques et/ou par une augmentation de la densité des pièges ce qui se matérialise sur le plan structural par des ruptures au niveau des chaînes moléculaires.

Les caractéristiques $C(f)$ et $C(V)$ donnent des informations concernant l'injection (tension de seuil) et le transport de charges dans les OLEDs et leurs évolutions pendant la dégradation. Ces informations sont cohérentes avec les informations données par les caractéristiques $J(V)$.

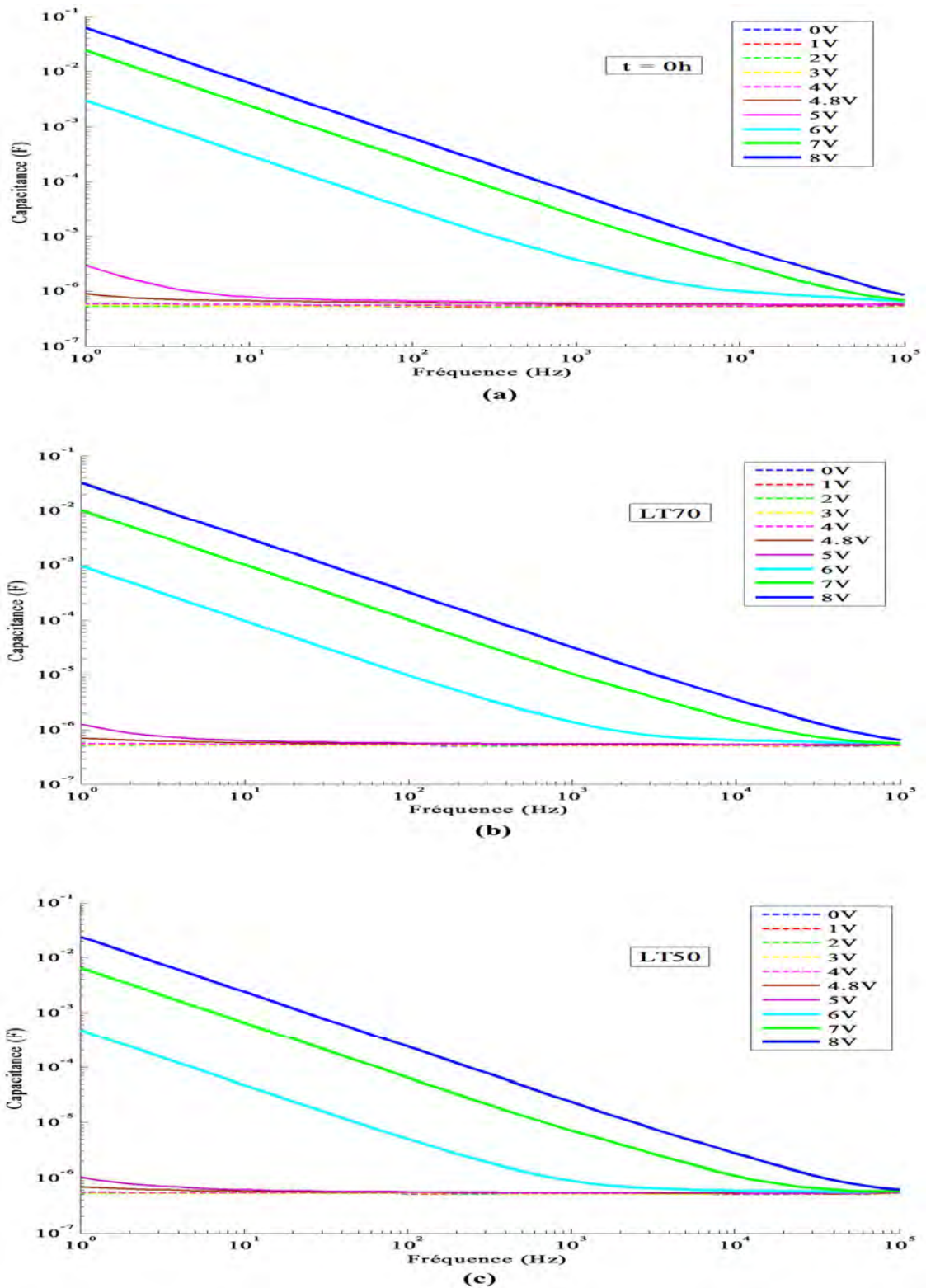


Figure 92: Caractéristiques $C(f)$ des OLEDs Philips à (a) $t=0h$, (b) LT70 et (c) LT50 en fonction de la tension (échelle log-log).

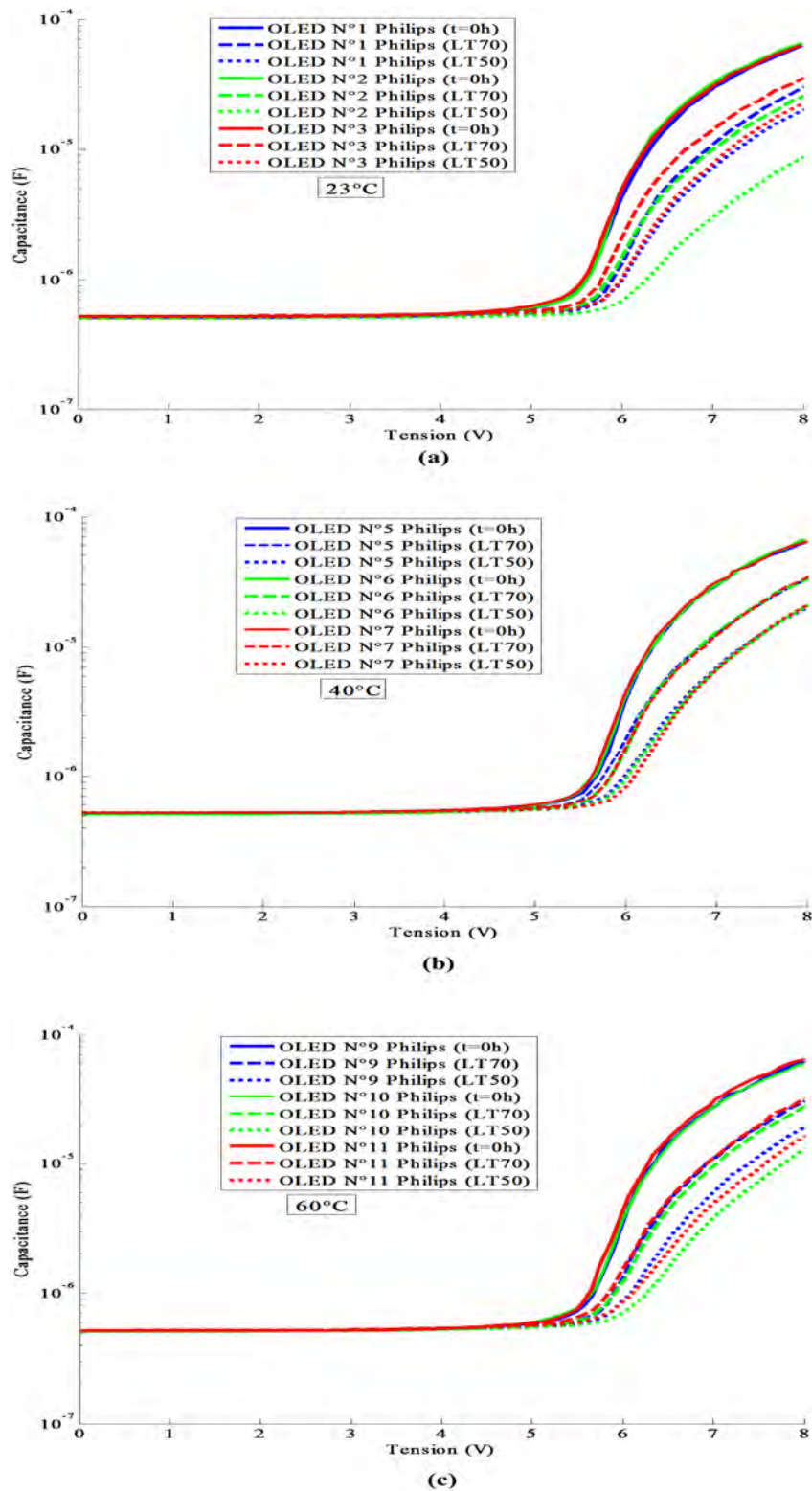


Figure 93: Caractéristiques $C(V)$ des OLEDs Philips à 1kHz : (a) N°1/2/3 (à 23 °C), (b) N°5/6/7 (à 40 C), et (c) N°9/10/11 (à 60 °C) à $t=0h$, LT70 et LT50 (échelle semi-log).

4.3.3. Evolution des caractéristiques impédance-fréquence (Z-f) et modèle de circuit équivalent des OLEDs.

L'impédance complexe de l'OLED est donnée par la relation suivante (cf. § 3.1.5.3.2) :

$$\hat{Z} = \frac{\hat{V}}{\hat{I}} = Z' - jZ''$$

Où Z' et Z'' sont respectivement les parties réelle et imaginaire de l'impédance.

Le module de l'impédance et l'angle de phase sont donnés par les relations :

$$\hat{Z} = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} .$$

$$\varphi = -\tan^{-1} \frac{Z''}{Z'}$$

Les figures 94 et 95 donnent respectivement les caractéristiques "impédance-fréquence" $Z(f)$ et les caractéristiques "angle de phase-fréquence" $\varphi(f)$ d'une OLED Philips à $t=0h$, LT70 et LT50 pour différentes valeurs de tensions.

A basse tension, on constate que le module d'impédance, quel que soit l'OLED et la durée de vieillissement, est indépendant de la tension appliquée et ce jusqu'à 4 V et baisse rapidement avec l'augmentation de la fréquence.

A partir de 4V, on constate que le module d'impédance commence à diminuer avec l'augmentation de la tension et devient de moins en moins dépendant de la fréquence. Jusqu'à 10 KHz et pour une tension de 8V, le module d'impédance est indépendant de la fréquence. Le comportement fréquentiel du module d'impédance n'a pas changé pendant la dégradation. Les valeurs de module d'impédance, dans le domaine (0-4V), n'a pas changé pendant la dégradation alors que dans le domaine (4-8V), la valeur de module d'impédance pour une tension donnée a augmenté avec le temps de dégradation.

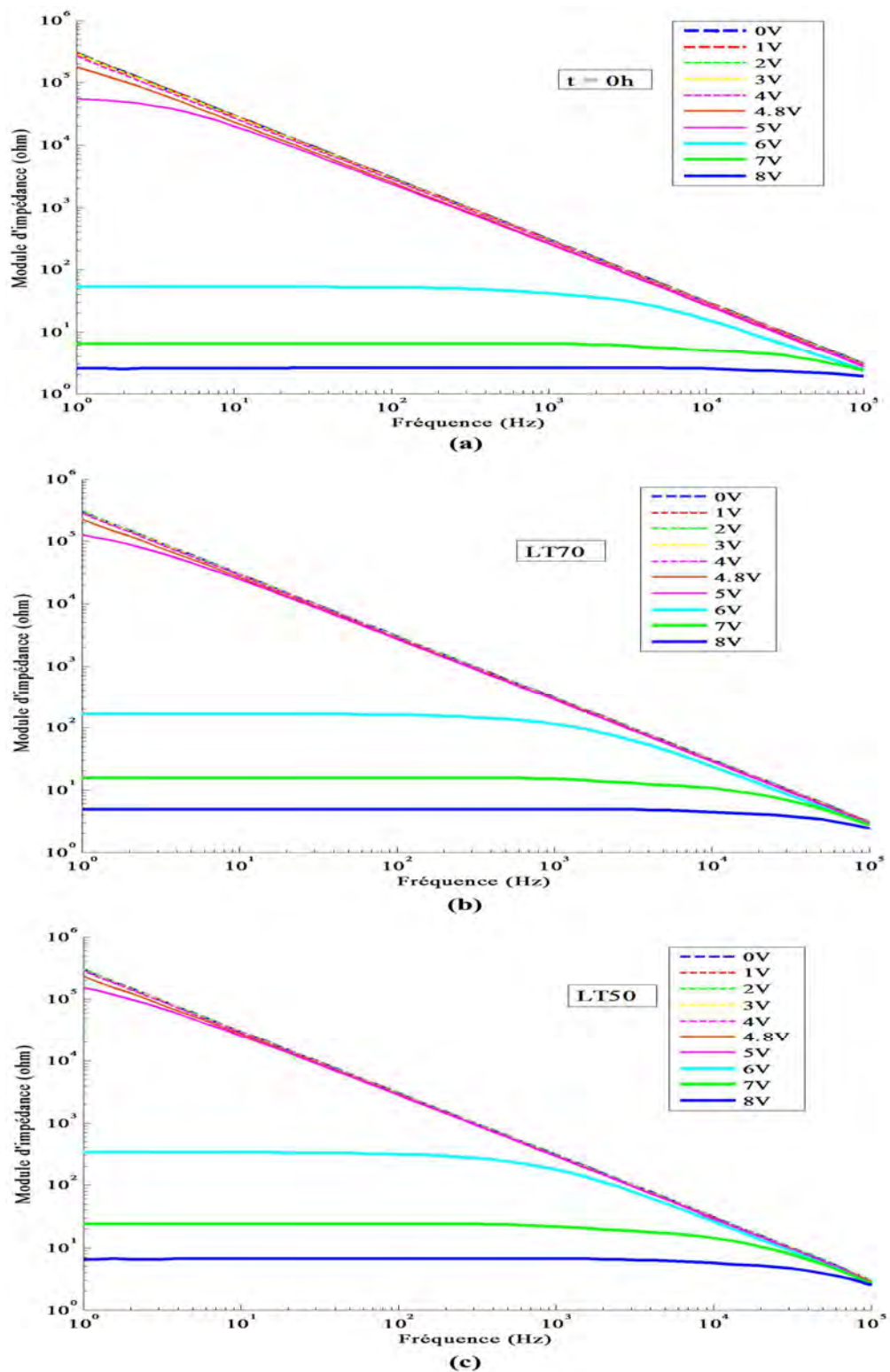


Figure 94: les caractéristiques impédance-fréquence ($Z-f$) sur une double échelle logarithmique d'une OLED Philips aux trois points $t=0h$, LT70, et LT50 pour différentes valeurs de la tension

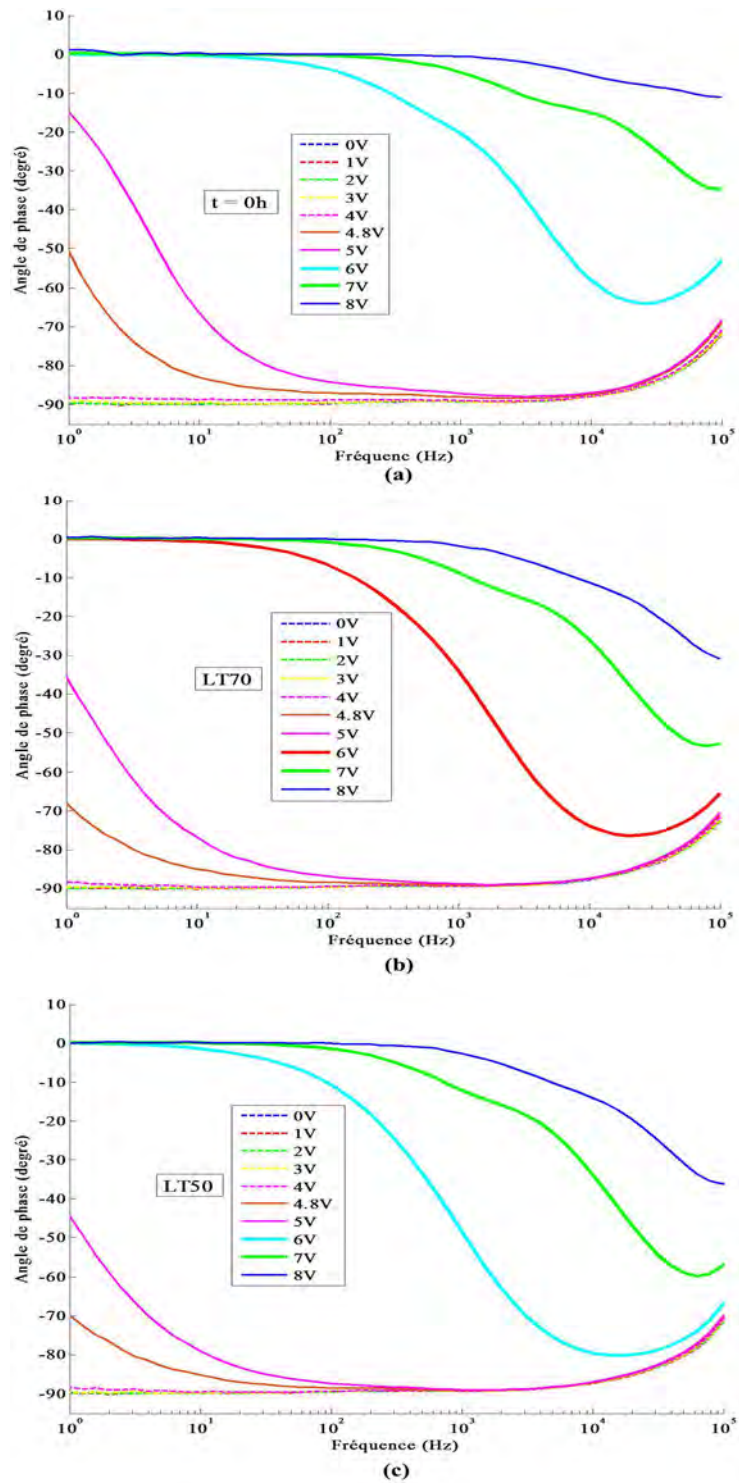


Figure 95: Caractéristiques $\varphi(f)$ d'une OLED Philips à $t=0h$, $LT70$ et $LT50$ à différentes tensions.

L'angle de phase évolue entre 0° et -90° , ceci se traduit par une réponse résistive et capacitive de l'OLED en fonction de la fréquence et de la tension (figure 95). L'OLED se comporte comme une capacité pure dans le domaine [0-4V] alors que la réponse résistive apparaît lors de l'injection de charges dans les matériaux organiques à partir de 4V où le matériau organique n'est plus considéré comme un isolant parfait. Il y a donc des transports de charges au sein du matériau. Ceci explique le comportement fréquentiel de l'OLED. Les figures 96 et 97 montrent respectivement les caractéristiques $|Z|(f)$ et les caractéristiques $\varphi(f)$ des OLEDs Philips à 7V : (a) N°1/2/3 (à 23°C), (b) N°5/6/7 (à 40°C), et (c) N°9/10/11 (à 60°C) à $t=0\text{h}$, LT70 et LT50. On constate que, pour une plage de fréquences ($1-10^5\text{Hz}$), le module d'impédance augmente avec le temps de dégradation. Avant dégradations (à $t=0\text{h}$), l'angle de phase varie en fonction de la fréquence de 0° à -33° , ce domaine de variation augmente avec le temps, et l'angle de phase varie dans les domaines : $[0^\circ, -55^\circ]$ à LT70 et $[0^\circ, -70^\circ]$ à LT50. Avec le temps, la partie imaginaire de l'impédance, Z'' , devient donc plus important que Z' , Afin de mettre en lumière ce point, nous avons établi le tableau 14 où figure le module d'impédance $|Z|$, l'angle de phase φ , la partie réelle de l'impédance, Z' , et la valeur absolue de la partie imaginaire Z'' des OLEDs Philips (à 7V et 1KHz) avant la dégradation, à LT70 et à LT50. Si on examine l'évolution de ces paramètres (par exemple pour l'OLED N°1), on peut apercevoir que :

- Le module d'impédance a augmenté de $5,57\Omega$ avant la dégradation, puis à $14,95\Omega$ et $22,01\Omega$ à LT70 et LT50 respectivement ;
- L'angle de phase a diminué de $-3,89^\circ$ avant la dégradation, puis à $-8,73^\circ$ et $-12,03^\circ$ à LT70 et LT50 respectivement ;
- La partie réelle a augmenté de $5,56\Omega$ avant la dégradation, puis à $14,79\Omega$ et $21,53\Omega$ à LT70 et LT50 respectivement ;
- La valeur absolue de la partie imaginaire a augmenté de $0,38\Omega$ avant la dégradation, puis à $2,24\Omega$ et $4,49\Omega$ à LT70 et LT50 respectivement.

L'augmentation de Z'' est presque deux fois supérieure de l'augmentation de Z' à LT70 et elle est 3 fois supérieure de celle de Z' à LT50.

Le module d'impédance des OLEDs N°2/9/10/11 ont connu une augmentation remarquable comparable à celle de l'OLED N°1.

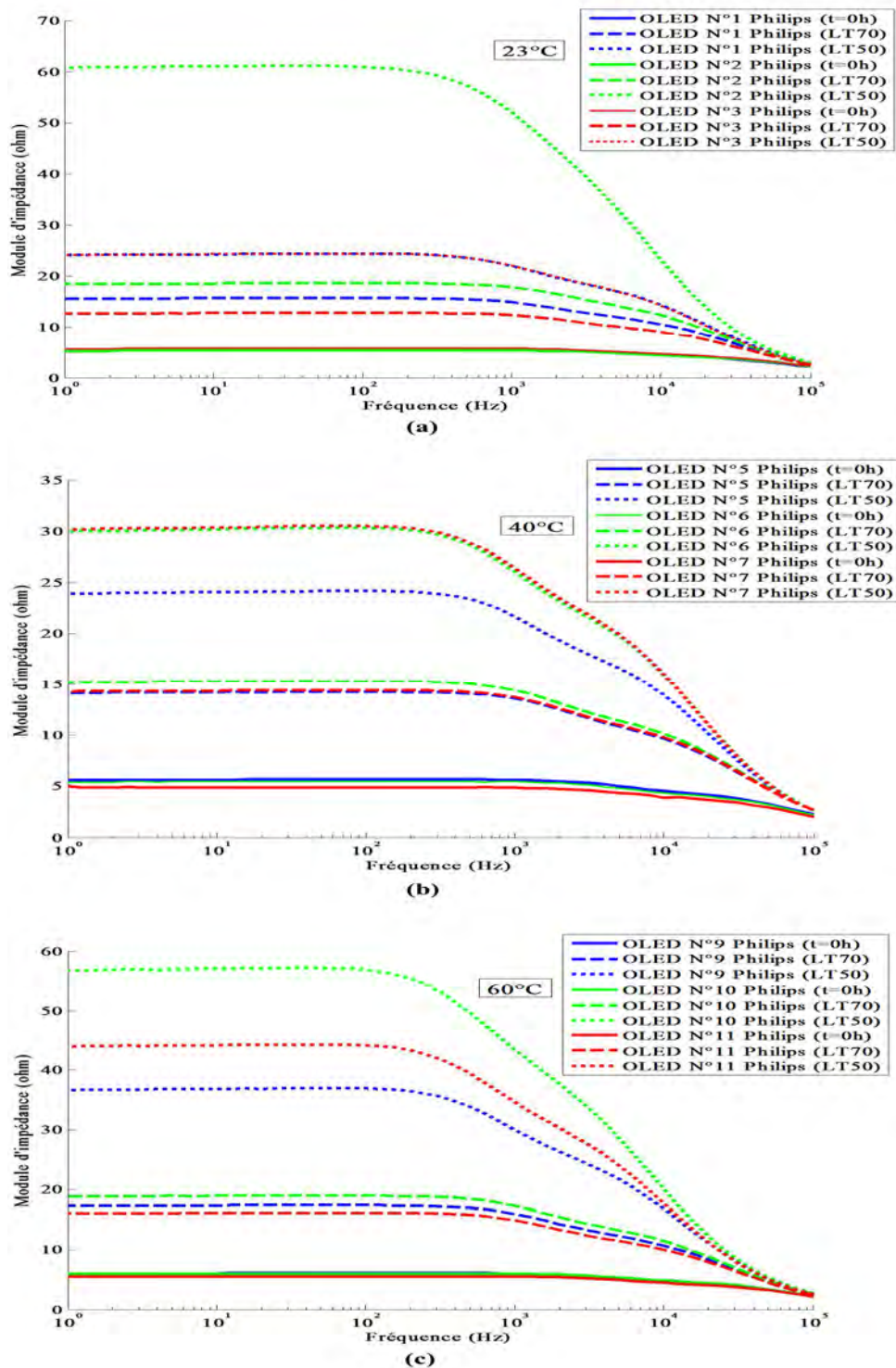


Figure 96: Caractéristiques impédance-tension $Z(f)$ des OLEDs Philips à 7V : (a) N°1/2/3 (à 23 °C), (b) N°5/6/7 (à 40 °C), et (c) N°9/10/11 (à 60 °C) à t=0h, LT70 et LT50.

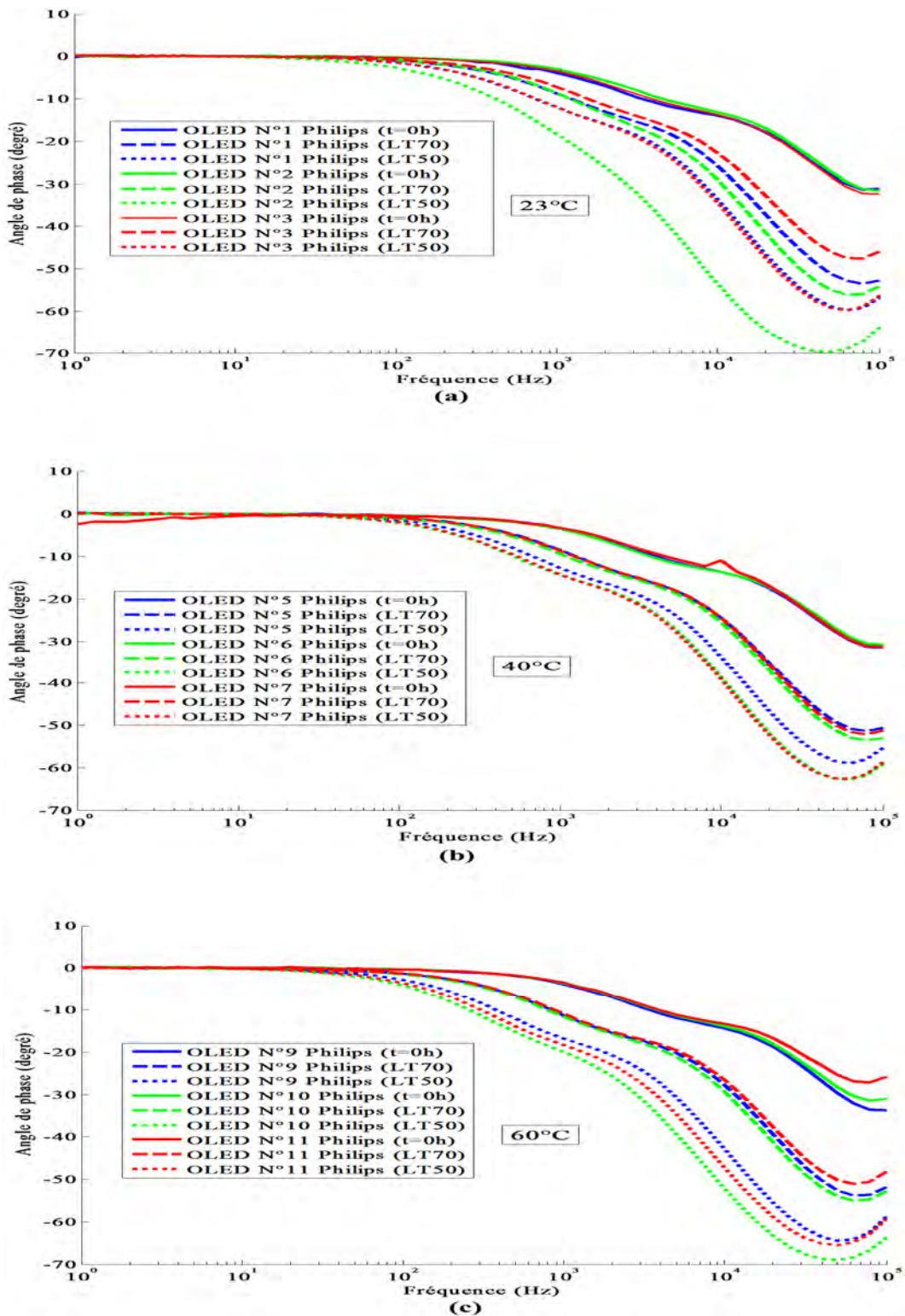


Figure 97: Caractéristiques $\varphi(f)$ des OLEDs Philips à 7V : (a) N°1/2/3 (à 23 °C), (b) N°5/6/7 (à 40 °C), et (c) N°9/10/11 (à 60 °C) à $t=0h$, LT70 et LT50.

Tableau 14: Valeurs de module d'impédance $|Z|$, d'angle de phase φ , partie réelle de l'impédance R et partie imaginaire X des OLEDs Philips (à 7V et 1KHz) avant dégradation, à LT70 et à LT50.

OLEDs		N°1	N°2	N°3	N°5	N°6	N°7	N°9	N°10	N°11
A t=0h	$ Z (\Omega)$	5,57	5,37	5,75	5,65	5,46	4,88	6,02	5,98	5,54
	$\varphi(\text{deg})$	-3,89	-3,05	-3,41	-3,45	-3,53	-3,25	-3,88	-3,59	-3,53
	$Z'(\Omega)$	5,56	5,36	5,74	5,64	5,45	4,87	6,00	5,96	5,53
	$Z''(\Omega)$	0,38	0,28	0,34	0,34	0,34	0,28	0,41	0,37	0,34
A LT70	$ Z (\Omega)$	14,95	17,88	12,38	13,61	14,42	13,73	15,94	17,30	14,88
	$\varphi(\text{deg})$	-8,73	-8,63	-7,24	-8,49	-9,32	-8,65	-11,31	-11,71	-10,97
	$Z'(\Omega)$	14,79	17,67	12,28	13,46	14,23	13,57	15,63	16,94	14,61
	$Z''(\Omega)$	2,24	2,65	1,55	1,99	2,30	2,04	3,06	3,44	2,78
A LT50	$ Z (\Omega)$	22,01	52,10	22,10	21,68	26,03	26,37	29,99	43,37	34,57
	$\varphi(\text{deg})$	-12,03	-18,32	-12,02	-12,69	-14,34	-14,19	-16,89	-20,02	-18,43
	$Z'(\Omega)$	21,53	49,46	21,62	21,15	25,22	25,56	28,70	40,75	32,80
	$Z''(\Omega)$	4,49	15,54	4,50	4,64	6,24	6,26	8,33	13,95	10,36

En s'appuyant sur l'analyse précédente du comportement électrique et sur l'analyse structurale de l'OLED, nous avons proposé un modèle de circuit équivalent (Figure 98). Ce circuit se compose de deux modules R//C parallèle, en série, le tout avec une résistance R_s série qui représente la résistance à l'interface entre les deux électrodes et les couches organiques. Chaque couche organique (la couche de transport de trous et la couche de transport d'électrons) a été représentée par une résistance et une capacitance branchées en parallèle. L'impédance du circuit équivalent de l'OLED Philips est donnée par la relation :

$$Z = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_1} + j\omega C_1} + \frac{1}{\frac{1}{R_2} + j\omega C_2}$$

$$= \left[R_s + \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} + \frac{R_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} \right] - j \left[\frac{\omega R_1^2 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} + \frac{\omega R_2^2 C_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} \right]$$

$$= Z' - jZ''$$

Les parties réelle et imaginaire de l'impédance sont :

$$Z' = R_s + \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} + \frac{R_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2}$$

$$Z'' = \frac{\omega R_1^2 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} + \frac{\omega R_2^2 C_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2}$$

Pour des fréquences variant de 0 à ∞ , les valeurs de Z' , Z'' et $|Z|$ sont les suivantes :

- à $\omega = 0$, $Z' = R_s + R_1 + R_2$, $Z'' = 0$, $|Z| = R_s + R_1 + R_2$

Sur la figure 96, on peut vérifier que le plateau (de nature résistive et correspondant à $R_s + R_1 + R_2$) à basse fréquence où $|Z|$ est indépendant de la fréquence.

$$\omega = \infty, \quad Z' = R_s, \quad Z'' = 0, \quad |Z| = R_s$$

Nous avons réalisé les mesures sur les OLEDs sur une gamme allant de 1 Hz à 100 KHz (limitation imposée par l'impédancemètre). La courbe s'oriente vers le second plateau qui, à plus haute fréquence, aurait donné la valeur de R_s (figure 96).

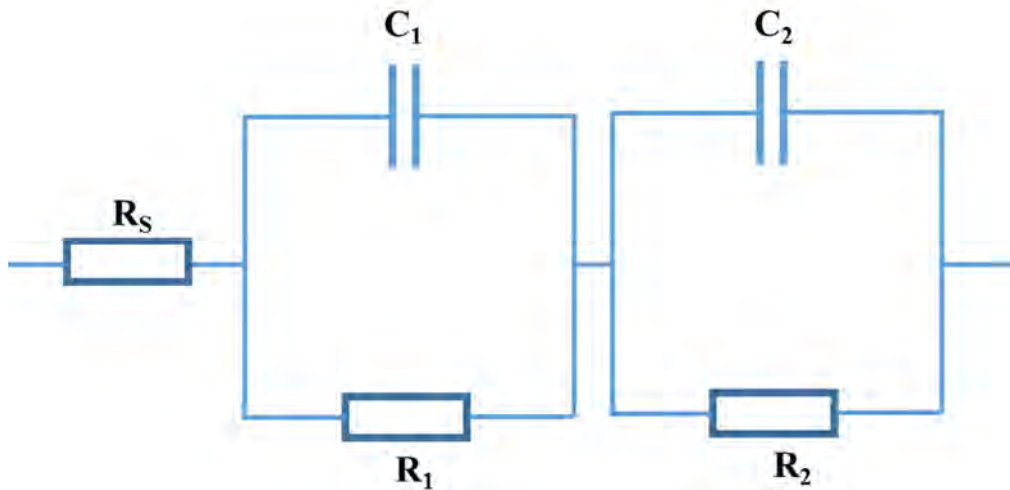


Figure 98: Circuit équivalent de l'OLED Philips.

La figure 99 représente l'ajustement des courbes $|Z|(f)$ et $\varphi(f)$ en utilisant le modèle de circuit équivalent pour une OLED Philips à 7V avant la dégradation, à LT70 et à LT50. De cette figure, on peut constater que le modèle proposé s'ajuste parfaitement aux données expérimentales. Ce modèle reste valable après dégradations mais avec changement des valeurs des paramètres du circuit équivalent pour la même tension. Les domaines fréquentiels, dans lesquels la simulation est excellente (erreur relative $\ll 1\%$), sont [1-90 KHz], [1-60 KHz] et [1-50 KHz] avant la dégradation, à LT70 et à LT50 respectivement. Le tableau 15 montre les valeurs des paramètres du circuit équivalent des OLEDs Philips avant la dégradation et leur évolution après la dégradation (à LT70 et LT50) pour une tension de 7V et une fréquence de 1KHz. On peut constater que la résistance R_S a augmenté légèrement en comparaison avec l'augmentation des résistances R_1 et R_2 (tableau 15). Dans le même temps, les capacitances C_1 et C_2 ont diminué avec les dégradations.

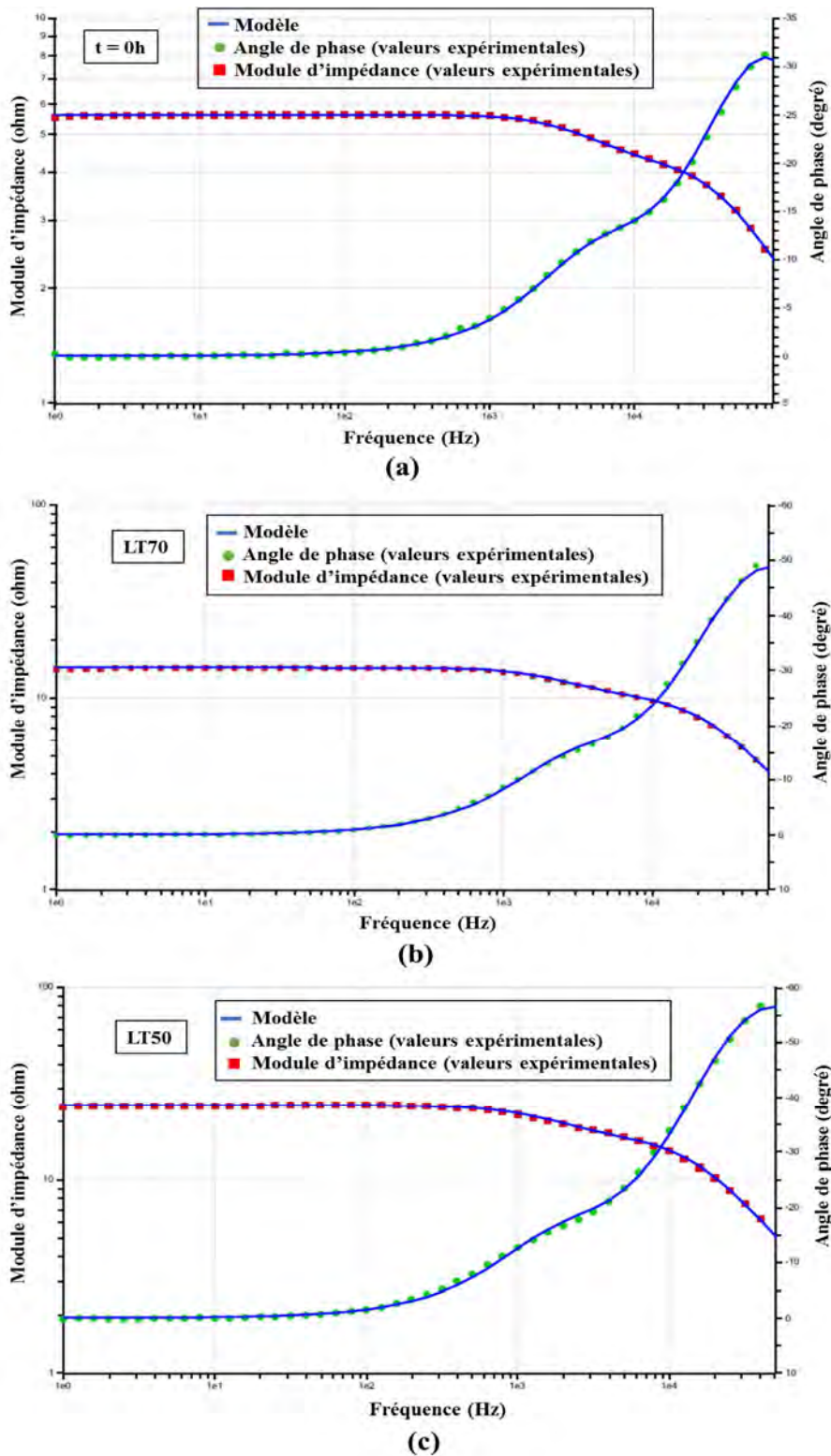


Figure 99: Comparaison entre les courbes expérimentales $|Z|(f)$ et $\varphi(f)$ et la simulation du circuit équivalent proposé pour une OLED Philips alimentée sous 7V : (a) avant la dégradation, (b) à LT70 et (c) à LT50.

Tableau 15: Les valeurs de paramètres de circuit équivalent d'une OLED Philips avant la dégradation et leur évolution après la dégradation (à LT70et LT50) pour une tension de 7V et une fréquence de 1KHz.

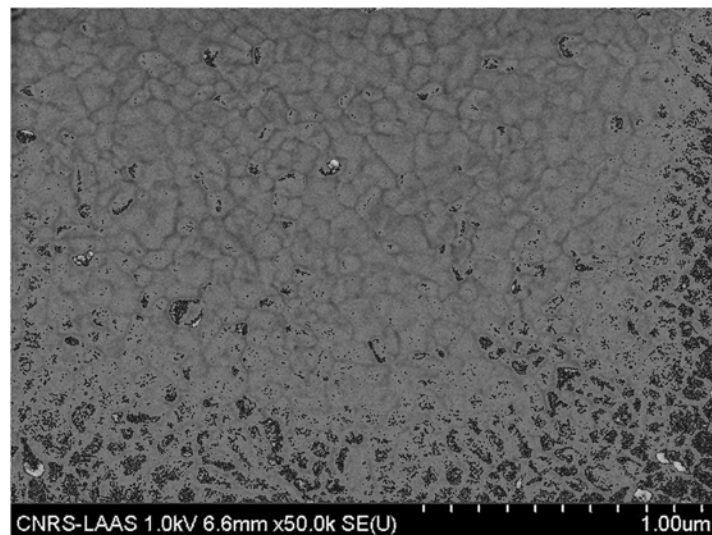
OLEDs		N°1	N°2	N°3	N°5	N°6	N°7	N°9	N°10	N°11
Éléments électriques										
A t=0h	$R_s(\Omega)$	1,4166	1,3859	1,4114	1,42	1,4033	1,22	1,3776	1,5265	1,58
	$R_1(\Omega)$	1,8456	1,2297	1,4002	1,446	1,4139	1,26	1,554	1,4563	1,48
	$R_2(\Omega)$	3,3239	2,753	2,9564	2,75	2,66	2,45	3,1197	3,0319	2,51
	$C_1(\mu F)$	21,816	24,263	23,412	24,661	23,211	21,48	22,935	23,972	22,89
	$C_2(\mu F)$	1,0326	1,0861	1,0715	1,1763	1,128	1,156	1,0561	1,1245	1,18
A LT70	$R_s(\Omega)$	1,4839	1,42	1,5201	1,4968	1,46	1,45	1,45	1,58	1,62
	$R_1(\Omega)$	4,7691	5,56	3,7013	4,5268	4,75	4,35	6,1266	6,5	5,6
	$R_2(\Omega)$	9,5443	11,74	7,6364	8,2962	9,15	8,55	9,9114	10,7	9
	$C_1(\mu F)$	14,628	12,52	16,774	15	15,98	16,8	15,07	14,8	15,962
	$C_2(\mu F)$	0,751	0,69	0,79	0,7708	0,78	0,79	0,7726	0,81	0,85
A LT50	$R_s(\Omega)$	1,6	1,75	1,55	1,58	1,57	1,55	1,55	1,61	1,6
	$R_1(\Omega)$	8,1	19,9	8,6	8,4	10,55	10,768	14,4	24,2	18,7
	$R_2(\Omega)$	14,5	39,9	14,6	14,2	18	18,38	20,8	30,8	24
	$C_1(\mu F)$	11,6	9,9	11,5	12,56	12,5	12,4	11,8	8,6	10,2
	$C_2(\mu F)$	0,71	0,62	0,71	0,72	0,7	0,708	0,73	0,72	0,74

4.3.4. Etude du vieillissement en surface de la cathode

Pour observer l'évolution de la surface de la cathode (Al) après dégradations (à LT50°, nous avons réalisé des mesures par microscopie électronique à balayage (MEB) sur la cathode de deux échantillons (neuf et vieilli). Nous n'avons pas observé de modification notable sur la surface après dégradations (figure 100).



(a)



(b)

Figure 100 : Images par Microscopie électronique à balayage de la surface de la cathode (Al) :
(a) OLED neuve, (b) OLED après stress à LT50.

La figure 101 montre l'évolution de points noirs dans la zone émissive de l'OLED N°2 pendant la dégradation, et les flèches noires indiquent les zones de carbonisation dans la zone émissive.

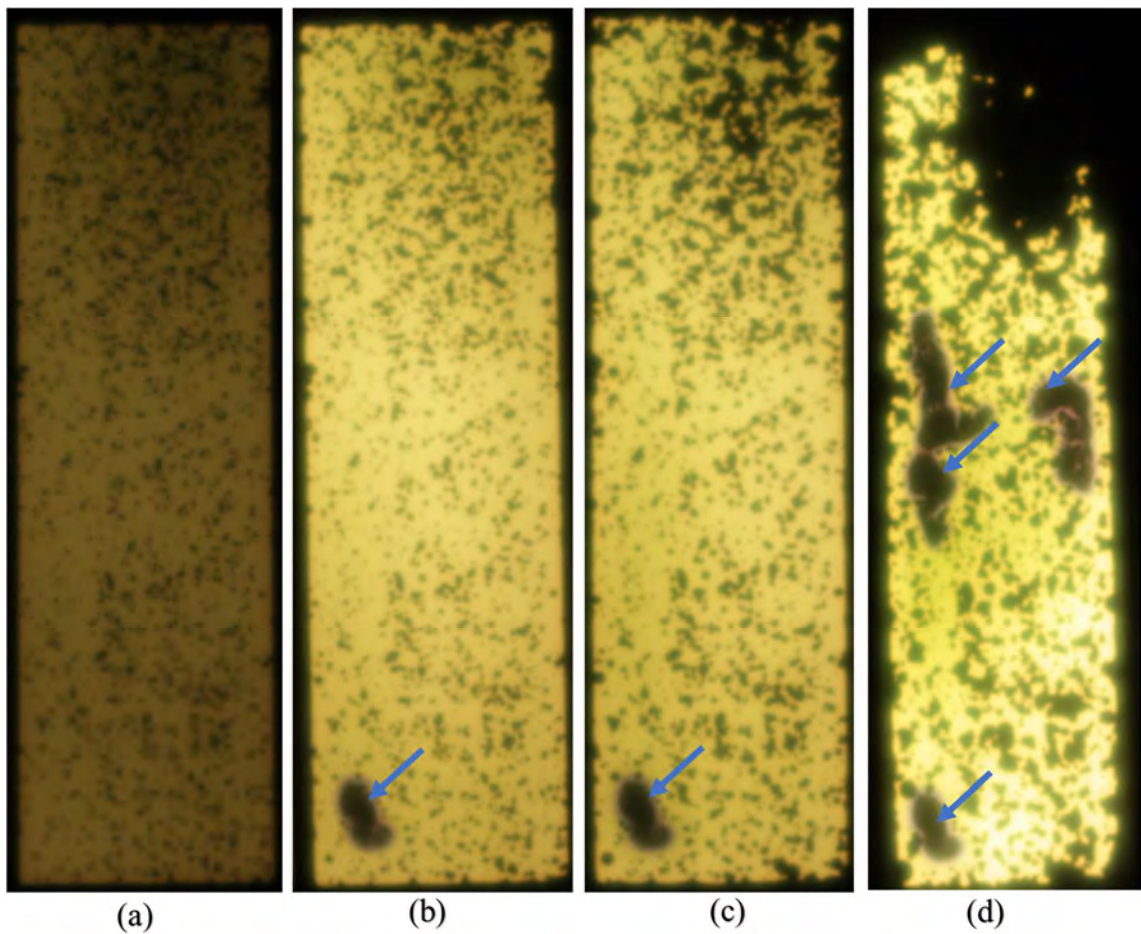


Figure 101: La figure 101 montre l'évolution de points noirs dans la zone émissive de l'OLED N°2 : (a) après 3994h de dégradation, (b) après 5063h de dégradation (LT70), (c) après 5728h de dégradation, (d) après 6280h de dégradation (LT50).

Les figures 102 (a) et (b) montrent la zone émissive (avec points noirs et zones carbonisées) et la face arrière (avec des zones grises (flèche verte) et points blancs (flèche rouge) respectivement de l'OLED N°2 après deux mois de stockage après la dégradation catastrophique. La comparaison entre la figure 101 (d) et la figure 102 (a) montre que les points noirs pendant la période de stockage sans alimentation électrique ont grandi. De la figure 102 (b), on peut apercevoir la corrosion de la cathode qui résulte de la réaction chimique entre l'humidité et l'oxygène d'un côté et l'aluminium de l'autre côté. Nous avons constaté que les points noirs (zone non émissive) et les cercles gris (surface de la cathode) sont apparus et ont grandi simultanément. Donc, les points noirs semblent directement

liés à la corrosion de la cathode. En effet, la délamination entre le capot de verre et la cathode permet à l'humidité et à l'oxygène présent dans l'air de pénétrer et d'oxyder la cathode. L'existence de micro-trous dans la cathode permet à l'humidité et l'oxygène de parvenir à l'interface entre la cathode et la couche de transport d'électrons. Les points blancs sont apparus à l'œil nu après la dégradation catastrophique de l'OLED lors des caractérisations électriques.

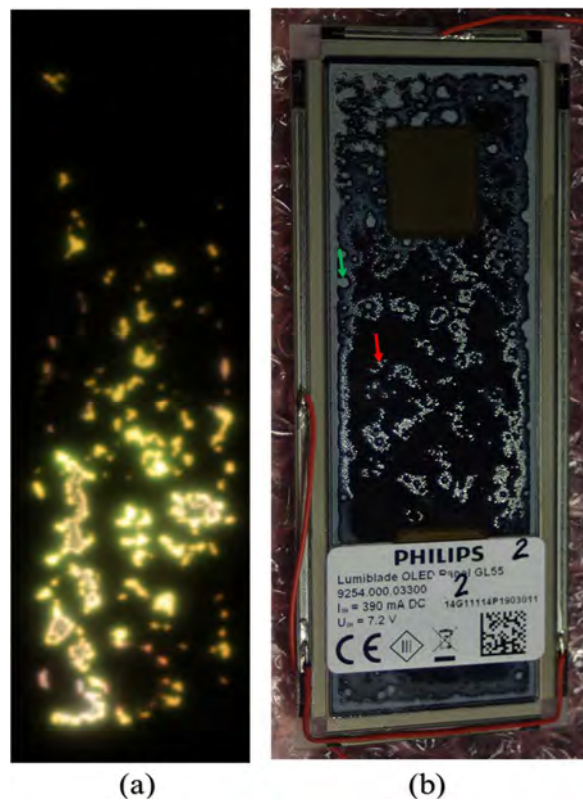


Figure 102: Zone émissive (avec points noirs et zones carbonisées) et face arrière (avec zones grises (flèche verte) et points blancs (flèche rouge) respectivement de l'OLED N°2 après deux mois de stockage après la dégradation catastrophique.

Nous avons également examiné la surface de la cathode de l'OLED N°2 avec un microscope optique et par microscopie électronique à balayage (Figure 103).

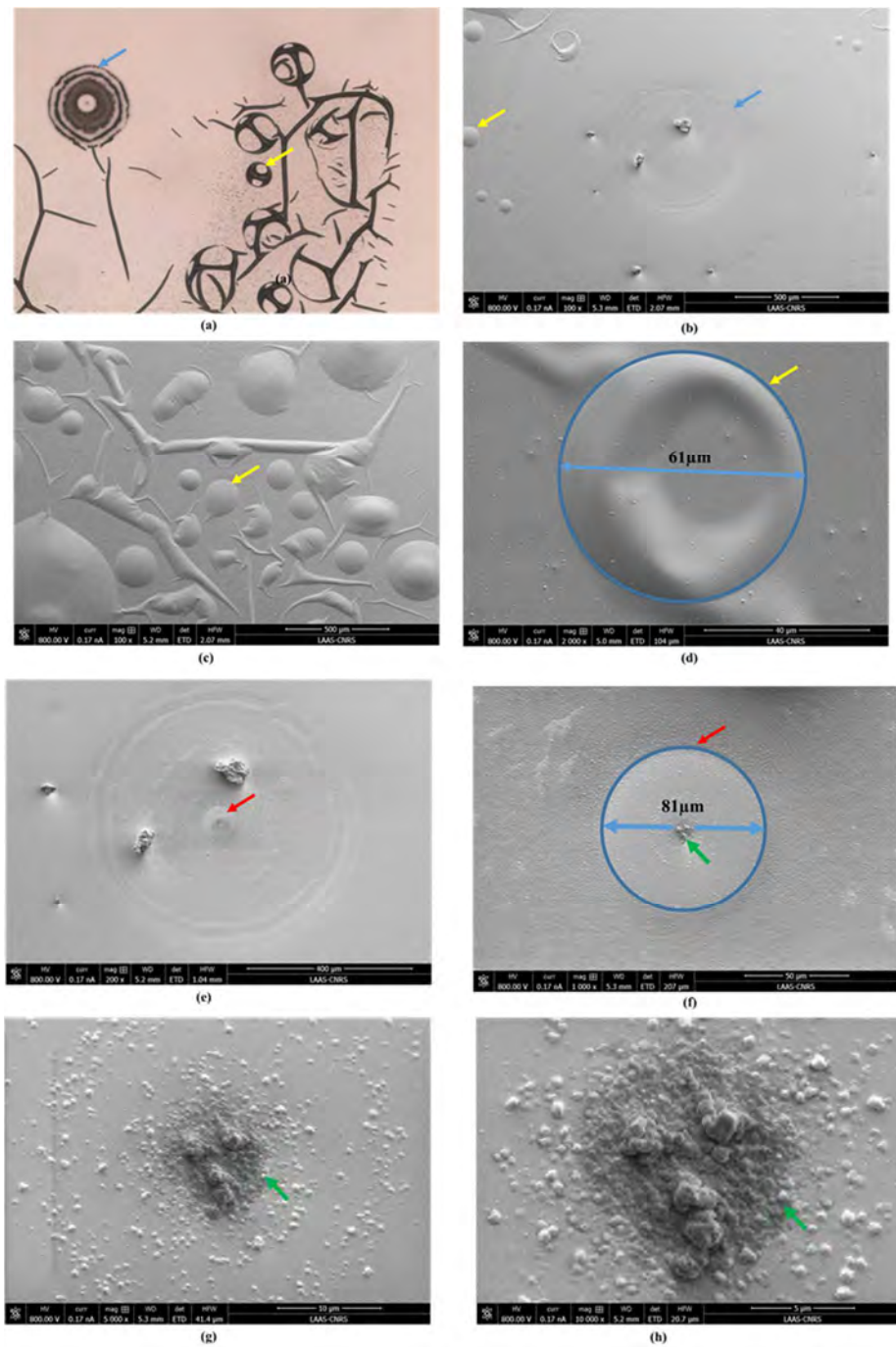


Figure 103: Images de la surface de la cathode de l'OLED N°2 : (a) et (b) images pris par un microscope optique et un microscope électronique à balayage respectivement, (c) image MEB de bulles gazeuses de volumes variables, (d) image MEB d'une bulle avec grandissement $\times 2000$, (e) image MEB des zones grises (cercles centrés) avec grandissement $\times 200$, (f) image MEB du cercle indiqué par la flèche rouge avec grandissement $\times 1000$, (g) et (h) images MEB du centre des cercles (flèche verte) avec grandissement $\times 5000$ et $\times 10000$ respectivement.

Les figures 103 (a) et (b) sont des images de la surface de la cathode (OLED N°2) pris par un microscope optique et un microscope électronique à balayage respectivement.

De ces deux figures, nous avons constaté que les zones grises se composent de cercles centrés (flèche bleu) et que les points blancs sont des bulles gazeuses de volumes variables (figure 103 c). Ces bulles peuvent être composées d'hydrogène (cf. § 2.1.1.1). Nous avons considéré que la surface couverte par chaque bulle est délimitée par un cercle. Dans la figure 103 d, le diamètre mesuré est de $61\mu\text{m}$. En ce qui concerne les zones grises (oxydées), nous avons mesuré le diamètre du cercle indiqué par la flèche rouge (figures 103 e/f) et ce diamètre est de $81\mu\text{m}$. Dans les figures 103 f/g/h, la flèche verte indique le centre des cercles avec grandissement de $\times 1000$, $\times 5000$, et $\times 1000$ respectivement.

En effet, la présence des points noirs et de bulles de gaz est une indication sur délamination entre la cathode et la couche de transport d'électrons. La surface de contacts a donc diminué et la densité de charge a augmenté. Ceci a induit une augmentation des effets Joule qui a conduit à la carbonisation des matériaux organiques et à provoquer une dégradation catastrophique partielle.

4.3.5. Evolution structurale de la zone émissive après la dégradation

Nous avons mentionné précédemment que les analyses TEM (couplé avec EDX) et SIMS nous ont permis d'identifier la structure de l'OLED Philips GL55 (les éléments chimiques, ainsi que le nombre de couches et leur épaisseur). La figure 104 (a) montre une image de la structure de l'OLED Philips GL55, prise par microscopie électronique en transmission, sur laquelle on a défini la zone d'analyse (rectangle bleu) où nous avons réalisé une analyse EDX. Les résultats de cette analyse montrent les éléments chimiques principaux présents dans cette structure (Figure 140 (b)). Les éléments sont Al, F, C, O, N, Ir, Pt, P, In, Sn. Donc, ces résultats confirment la nature de l'anode ITO (In, Sn, O) donnée par le fabricant.

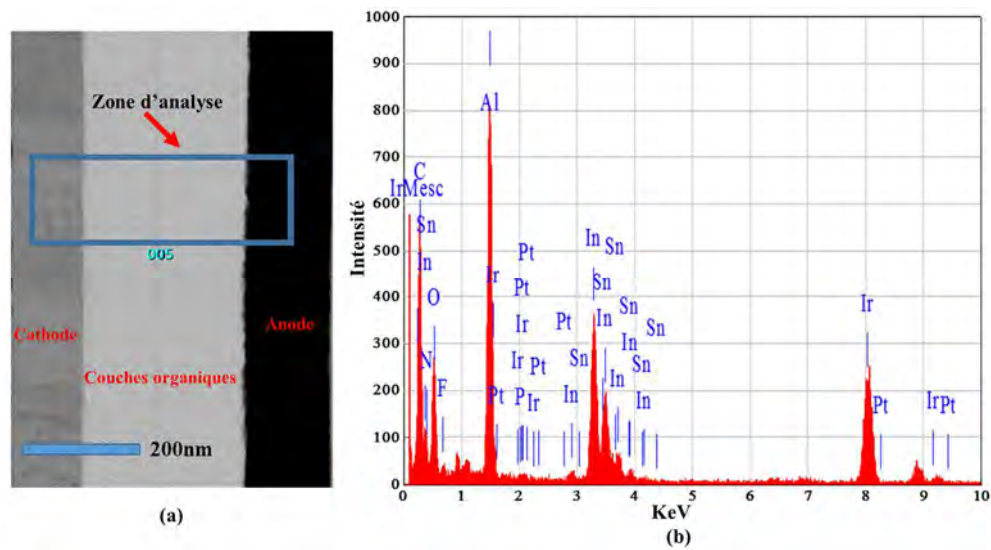


Figure 104 : (a) Image de la structure de l'OLED Philips GL55, prise par microscopie électronique en transmission, (zone d'analyse contenue dans le rectangle bleu), (b) le spectre EDX des principaux éléments chimiques présents dans cette zone.

Les différents éléments chimiques de la structure de l'OLED ont été identifiés en réalisant une analyse EDX sur une série de points à travers les électrodes et les couches organiques (Figure 105). Nous avons ainsi pu établir la structure interne de l'OLED étudiée. Celle-ci présente une couche émissive (Ir/Pt/Ph) comprise entre deux couches organiques pour transport de charges et elles-mêmes, incluses entre une anode en ITO et une cathode en aluminium (figure 105 a).

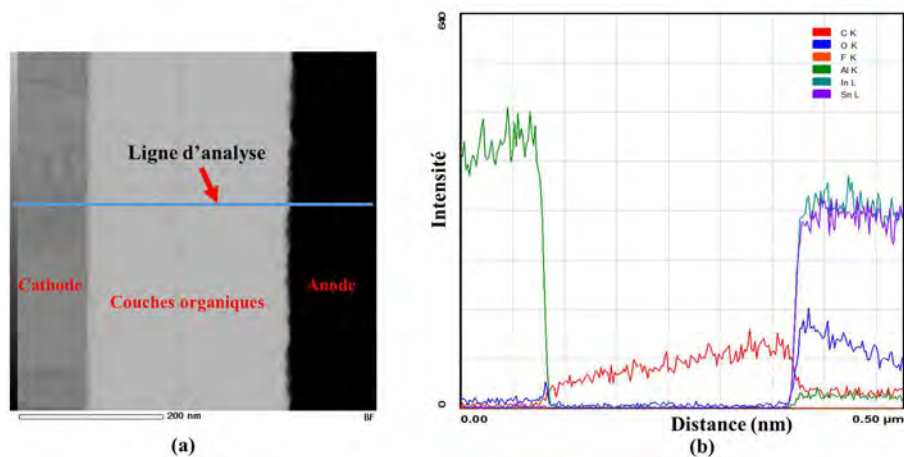


Figure 105: (a) Structure de l'OLED Philips GL55, par microscopie électronique en transmission, (b) Spectre EDX des principaux éléments chimiques présents le long de la ligne d'analyse.

L'identification de la nature de l'interface entre la cathode et ETL a nécessité une analyse TEM-EDX complémentaire suivant la ligne d'analyse définie dans la figure 106 (a). Celle-ci montre l'existence de deux couches de 0,5 nm et de 4 nm entre la cathode (Al) et la couche ETL. La figure 160 (b) donne le spectre EDX ce qui a permis de déterminer les éléments chimiques présents sur le profil : Al, F et O.

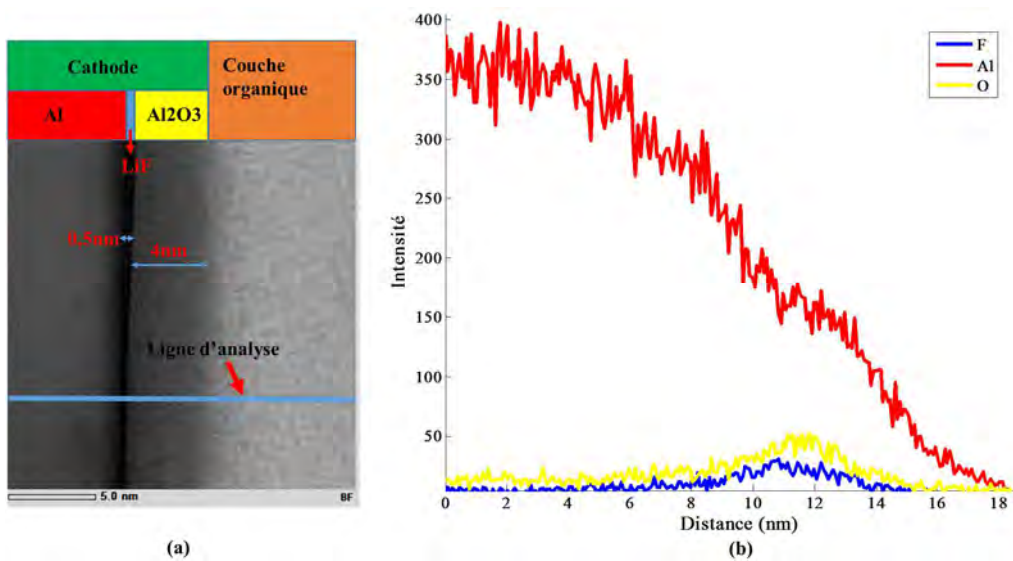


Figure 106 : (a) Image à l'interface cathode-couche ETL (Philips GL55), prise par microscopie électronique en transmission, (b) Analyse EDX des principaux éléments chimiques sur la ligne d'analyse.

La figure 107 montre les spectres SIMS des éléments chimiques (Al, Li, C) après le bombardement de l'échantillon (OLED) par un faisceau des ions primaires O₂⁺.

Cette analyse nous a permis d'identifier la présence de lithium (complémentaire de l'analyse EDX qui ne permet pas de détecter les éléments à petit numéro atomique comme le lithium) à l'interface entre la cathode et ETL. D'après la littérature (cf. § 1.2.3.2), la couche de 0,5 nm (couche injectrice d'électrons) est constituée de fluorure de lithium (LiF) et la couche de 4nm est de l'alumine (Al₂O₃). Cette dernière sert à empêcher la diffusion du lithium dans la couche de transport d'électrons (figure 106 (a)).

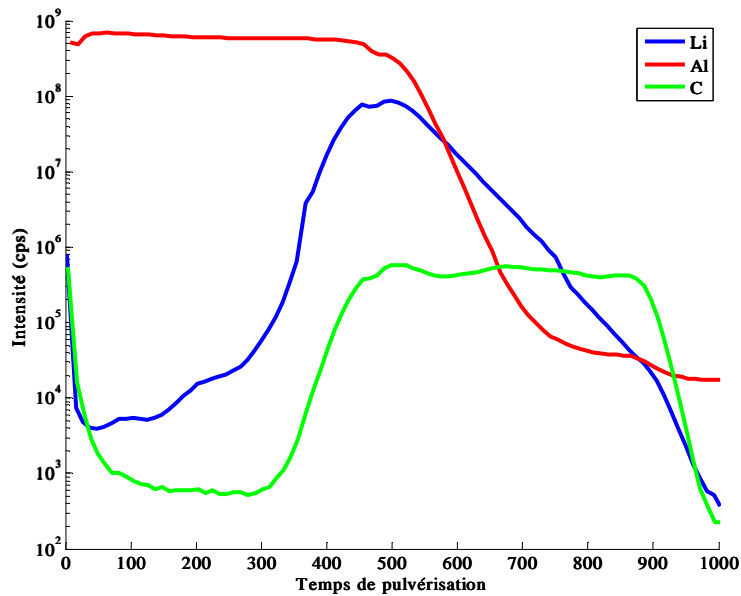


Figure 107 : Profils SIMS et quantification des éléments présents (Li, Al, C) mesurés après pulvérisation de l'échantillon par un faisceau d'ions primaires de O_2^+ ($I_p=50$ nA) à 4,5 KV.

L'identification des éléments chimiques principaux dans la zone émissive a été réalisé par l'analyse TEM-EDX de la zone d'analyse dans la figure 108 (a), de la figure 108 (b), nous avons précisé que les émetteurs de la lumière sont à base de phosphore, iridium et platine (P, Ir, et Pt).

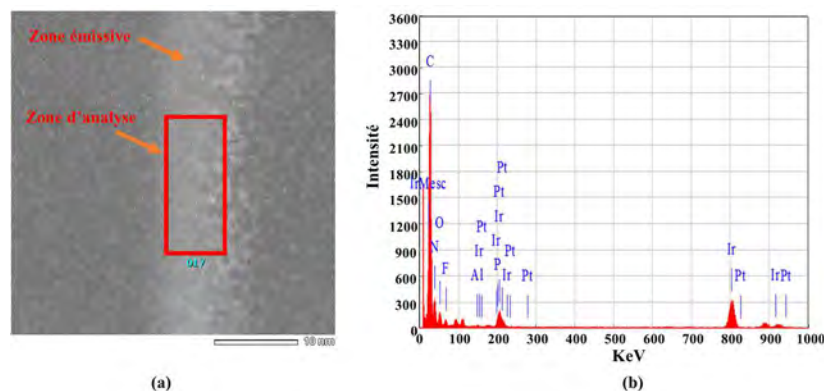


Figure 108 : (a) Image de la zone émissive de l'OLED Philips GL55 avant dégradation par TEM, (b) Spectre EDX des principaux éléments chimiques présents dans la zone d'analyse.

Nous avons réalisé deux images TEM de la zone émissive avant et après dégradation (figure 109). L'épaisseur de la couche émissive est passée de 12 nm avant la dégradation à 6,2 nm à la fin de la dégradation (à LT50). Le changement

de l'épaisseur est lié à la décomposition des émetteurs ce qui provoque des dégradations sur le plan photométrique (changement de la qualité de la lumière) accompagné d'une diminution du rendement énergétique.

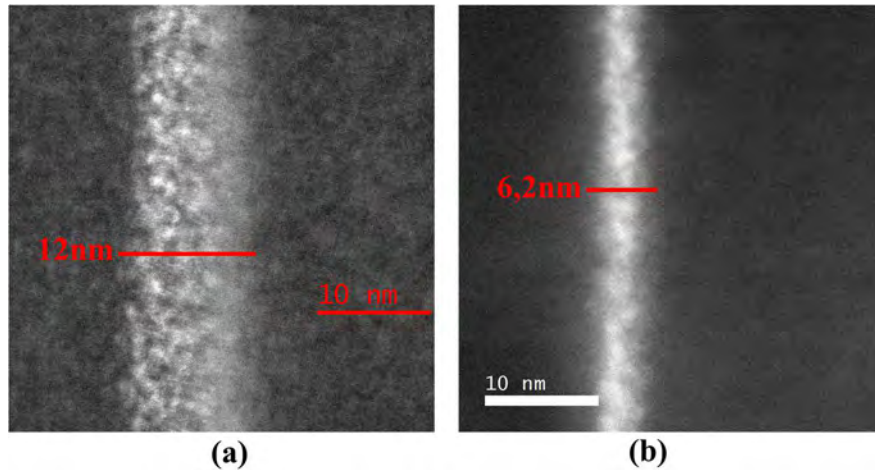


Figure 109 : Epaisseur de la zone émissive :(a) avant dégradation; (b) après vieillissement (LT50).

Nous avons réalisé une analyse TEM-EDX dans la zone émissive après dégradation (figure 110). Le spectre EDX montre la présence d'indium dans les couches organiques (diffusion).

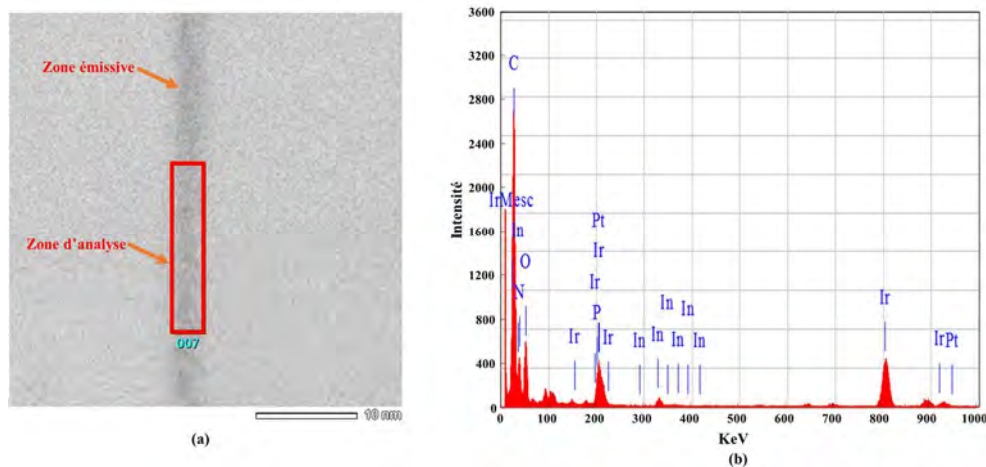


Figure 110 : (a) Image par MET de la zone émissive à LT50 (Philips GL55), (b) Spectre EDX des principaux éléments chimiques présents (zone d'analyse sur le rectangle rouge).

Afin de vérifier la diffusion de l'indium et de l'oxygène dans les couches organiques à partir de l'anode, nous avons réalisé une analyse TEM-EDX en faisant

une série de points d'analyse à travers les couches organiques. Nous avons appliqué cette analyse à deux échantillons (échantillon neuf et dégradé jusqu'à LT50) (figure 111).

De la figure 111 (c), nous avons constaté qu'il n'y a aucune présence de l'indium dans les couches organiques de l'échantillon neuf, au contraire de l'échantillon dégradé où nous avons constaté la présence de l'indium dans les couches organiques et dans la zone émissive. En comparant les données avec celle avant la dégradation, nous avons constaté également que l'intensité du spectre de l'oxygène a augmenté après la dégradation

Les mesures structurales effectuées nous permettent de mettre en évidence une explication de l'évolution des caractéristiques électriques et les éléments de circuit équivalent de l'OLED après la dégradation.

La diffusion de l'indium et de l'oxygène est une cause notable de dégradation qui induit une détérioration à l'interface entre l'anode et la couche de transport de trous. Ceci limite l'injection de charge dans cette couche et se traduit par l'augmentation de la résistance série R_s dans le modèle du circuit équivalent et une évolution des caractéristiques $J(V)$ (augmentation de la tension pour un même courant) et $C(V)$ (augmentation de la tension pour la même capacité). Cette diffusion est également une cause de la baisse de la mobilité de charges dans les couches organiques où l'oxygène et l'indium jouent respectivement les rôles de pièges à trous et de pièges à électrons. Ceci a pour conséquence une augmentation des résistances parallèles dans le modèle de circuit équivalent.

La diffusion des impuretés depuis l'anode affecte donc globalement les performances de l'OLED (augmentation du module d'impédance et le décalage des caractéristiques $J(V)$ et $C(V)$).

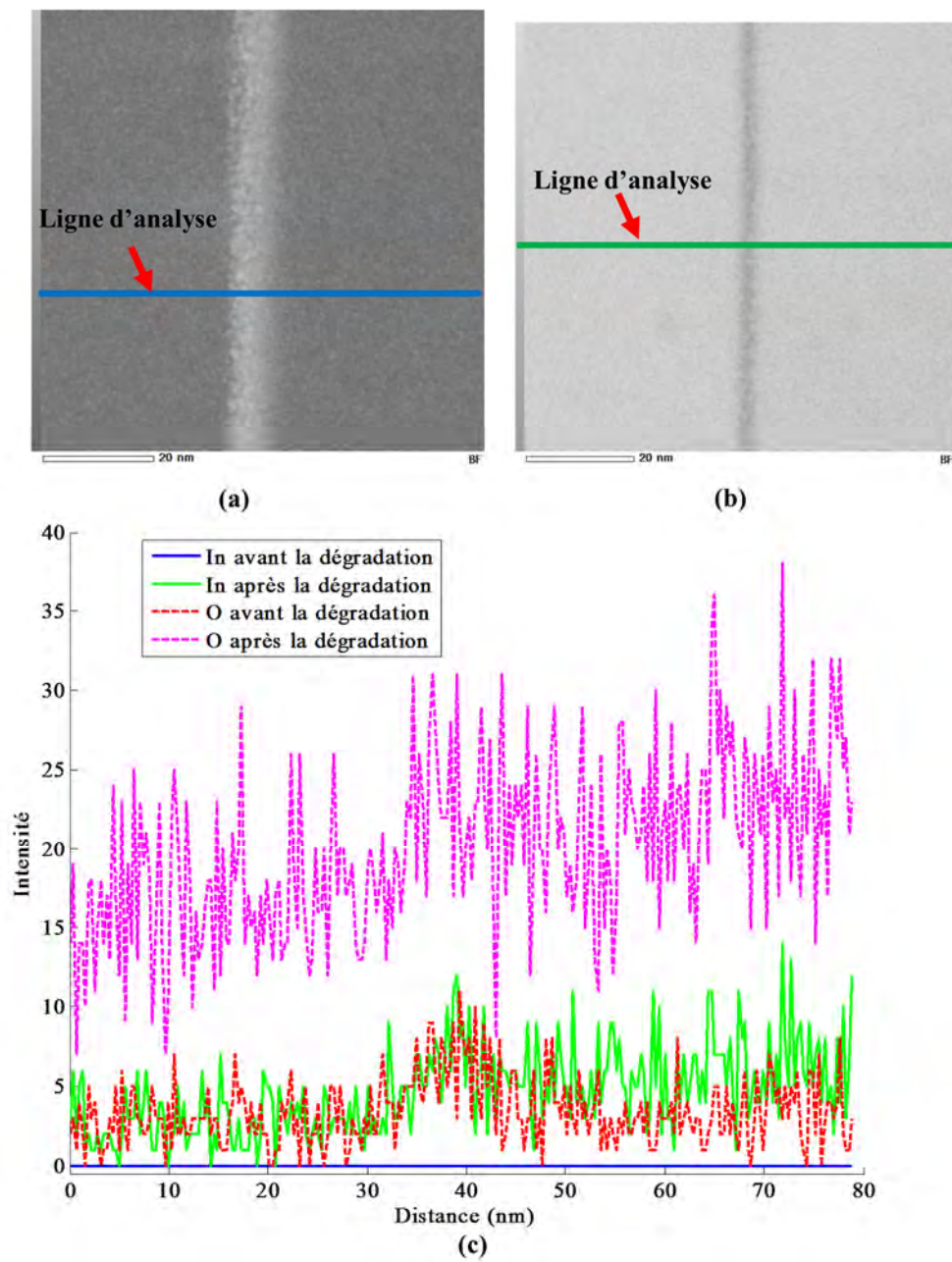


Figure 111 : (a) Image de la couche émissive de l'OLED Philips GL55 : (a) avant la dégradation et (b) après la dégradation, prise par un microscopie électronique en transmission, sur lesquelles on a défini la ligne d'analyse en bleu et en vert respectivement, (c) les spectres EDX de l'indium et de l'oxygène avant et après la dégradation.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse porte sur la dégradation des diodes électroluminescentes organiques pour l'éclairage. Un test de vieillissement accéléré a été appliqué aux OLEDs commerciales, de types Philips GL55 et OSRAM-RMW-046.

Les résultats obtenus montrent que le stress thermique pur n'a aucune influence sur la durée de vie des OLED tant que la valeur de ce stress reste inférieure à la température de transition vitreuse des matériaux organiques utilisés.

Dans le cas de stress électrique pur (à 23°C), l'augmentation de la densité de courant accélère la dégradation. L'effet Joule n'accélère seulement la dégradation (provoquée par la densité de courant) mais il génère des autres mécanismes de dégradation si la température générée par cet effet dépasse certaine température limite. L'augmentation de la température ambiante accélère également les mécanismes de dégradation générée par la densité de courant (pendant le fonctionnement).

En ce qui concerne la prédiction de la durée de vie des OLEDs, la fonction exponentielle étirée s'ajuste avec précision aux données expérimentales (jusqu'à LT50), mais l'ajustement des données expérimentales jusqu'à LT70 donne des valeurs des durées de vie différentes des valeurs mesurées (expérimentales). La loi de la dégradation coulombienne est valable pour prédire les durées de vie des OLEDs qui ont subies des stress électriques purs.

L'encapsulation protège les OLEDs de l'effet de l'humidité et l'oxygène. La délamination entre le capot de verre et la cathode permet au vapeur d'eau et à l'oxygène à pénétrer et provoquer des points noirs non émissifs. L'évolution progressive de ce point cause la diminution de la zone émissive de l'OLED et provoque une dégradation catastrophique (partielle) qui est le résultat de courts-circuits. Les courts-circuits proviennent de la déamination entre l'électrode et la couche de transport d'électrons et ils carbonisent les couches organiques. L'image MEB de la surface de la cathode (attaquée par l'humidité et l'oxygène) montre la présence de cercles gris centrés et de bulles gazeuses. Les points noirs observés ont continué à évoluer durant la période de stockage de cette OLEDs à 23°C.

Les mesures MEB appliquées sur la surface de la cathode des OLEDs dégradées (avec bonne encapsulation) à LT50 a montré qu'il n'y a aucune modification de la structure à cause de la dégradation.

Les résultats obtenus de mesures photométriques et colorimétriques montrent que :

La relation linéaire entre la luminance et la densité de courant n'a pas changé pendant la dégradation, mais la pente de courbe luminance-densité de courant (L-J) pour toutes les OLEDs a diminué, ceci est une indication de la perte de l'efficacité lumineuse des OLEDs. En ce qui concerne le spectre lumineux des OLEDs Philips, la position de quatre pics (663, 609, 530, 455nm) n'a pas changé après la dégradation, mais l'intensité de chaque a diminué (à LT50) à 43%, 43%, 50%, et 33% de sa valeur initiale avant la dégradation. Ceci indique que l'émetteur bleu est moins stable que les autres émetteurs.

Le changement de type de couleur de la lumière des OLEDs Philips (pendant la dégradation et jusqu'à LT70) est resté dans la limite de critères proposés par ENERGY STAR et ça revient à la seule zone de recombinaison de charge de ces OLEDs. Les mesures colorimétriques à LT50 ont montré que la couleur blanche de la lumière a décalé vers la couleur vert-jaune (le changement dépasse considérablement les critiques de (ENERGY STAR). Nous avons attribué ce changement de la couleur à la diminution de l'épaisseur de la couche émissive de 12 nm à 7 nm (comme nous avons observé par les mesures TEM) et à l'instabilité des émetteurs et surtout l'émetteur bleu.

Nous avons trouvé également que la dégradation des OLEDs Philips n'était pas homogène où les zones les plus lumineuses (la plus chaude) se dégradent plus vite que les autres zones les moins lumineuses, et par conséquent l'uniformité de la luminance dans la zone émissive a augmenté avec le temps de dégradation.

Les résultats obtenus de mesures électrique ont montré que :

Les caractéristiques densité de courant-tension (J-V) et capacitance-tension (C-V) pour toutes les OLEDs Philips ont décalé vers la droite avec le temps de dégradation en gardant la même allure. En effet, la valeur de la tension nécessaire pour injecter la même quantité de charges avant la dégradation a augmenté avec le

temps de dégradation. L'augmentation maximale mesurée de la tension de seuil est de 1,2V à LT50.

La capacitance géométrique des OLEDs n'a pas changé avec la dégradation, mais la capacitance de diffusion, qui dépend de la quantité de charge injectée, a diminué.

Les caractéristiques impédance-fréquence de toutes les OLEDs Philips ont montré que le comportement fréquentiel de l'impédance n'a pas changé avec la dégradation et ainsi que le module de l'impédance dans le domaine [0-4V], mais dans le domaine [0-8V], le module de l'impédance a augmenté avec le temps de la dégradation. L'augmentation du module de l'impédance explique l'augmentation de la tension de fonctionnement avec la dégradation.

Nous avons observé que la réponse de l'OLED à la tension alternative appliquée est résistive et capacitive. La réponse résistive a apparu dans le domaine de [4-8V] où il y a d'injection de charges dans les couches organiques, à partir de cette observation, nous avons proposé un modèle de circuit équivalent des OLEDs Philips. Ce modèle se compose de deux modules R//C en série avec une résistance R_s . Ce modèle est valable avant la dégradation et il reste valable à LT70 et à LT50 où l'ajustement des courbes impédance-fréquence et angle de phase-fréquence en utilisant ce modèle a montré que ce modèle fitte parfaitement les données expérimentales.

Les analyses (EDX-TEM) montrent la diffusion de l'indium et l'oxygène à partir de l'anode dans les couches organiques. Cette diffusion affecte l'injection des trous depuis l'anode et créent également des pièges dans les couches organiques. Ceci explique le décalage des caractéristiques (J-V) et (C-V) vers le droit après la dégradation et l'augmentation de module de l'impédance dégradation

Malgré le faible nombre des OLEDs étudiées dans ce travail (une seule OLED pour chaque niveau de stress), nous avons réussi à suivre l'évolution des caractéristiques électriques et photométriques de ces OLEDs et nous avons essayé de relier ces évolutions avec le changement structural. En effet, pour suivre l'évolution structurale des OLEDs, un suffisant nombre des OLEDs devrait soumettre aux conditions de vieillissement accéléré similaires. Ceci permettra à effectuer toutes les mesures structurales destructives possibles ne seulement à la fin

de la dégradation mais aussi pendant la dégradation quand il y aura un changement considérable des caractéristiques électriques et photométriques. En effet l'augmentation du nombre d'échantillons (OLEDs) et l'utilisation des OLEDs de différentes tailles (grande et petite surface) et de différentes marques (technologies différentes) dans les prochains travaux (test de vieillissement accéléré) permettront à établir un modèle prédictif de la durée de vie basant sur la compréhension physique de mécanismes de dégradation.

BIBLIOGRAPHIE

- Ainsebaa, A. (2010). *Diodes électroluminescentes hybrides organiques inorganiques: Mécanismes aux interfaces, courant et lumière*. Thèse de doctorat. Paris: UNIVERSITE PARIS 7.
- Alexandrov, A. (2007). *Polarons in Advanced Materials*. Dordrecht, The Netherlands: Springer.
- Andersson, G. G., Jong, M. P., Winands, G. J., Gon, A. W., IJzendoorn, L. J., Brongersma, H. H., & Voigt, M. J. (2002). Failure of polymeric light emitting diodes by controlled exposure of the polymer-cathode interface to oxygen. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35(11), 1103-1108.
- Arnaud, P., Jamart-Grégoire, B., Bodiguel, J., & Brosse, N. (2009). *Chimie organique: les cours de Paul Arnaud*. Paris: Dunod.
- Aziz, H., & Popovic, Z. D. (2004). Degradation Phenomena in Small-Molecule Organic Light-Emitting Devices. *Chemistry of Materials*, 4522 - 4532.
- Aziz, H., Popovic, Z., Hu, N.-X., Hor, A.-M., & Xu, G. (1999). Degradation Mechanism of Small Molecule-Based Organic Light-Emitting Devices. *Science*, 1900 - 1902.
- Aziz, H., Popovic, Z., Xie, S., Hor, A.-M., Hu, N.-X., Tripp, C., & Xu, G. (1998). Humidity-induced crystallization of tris (8-hydroxyquinoline) aluminum layers in organic light-emitting devices. *Applied Physics Letters*, 756-758.
- Bardsley, N., Bland, S., Hansen, M., Pattison, L., Pattison, M., Stober, K., & Yamada, M. (2015). *Solid-State Lighting Research and Development : Multi-Year Program Plan*. U.S: ENERGY.GOV, Department of Energy, Lighting Research and Development Building Technologies Program.
- Blochwitz, J. (2001). *Organic light-emitting diodes with doped charge transport layers*. Doctoral thesis. Dresden: Dresden University of Technology.
- Brown, E. (1999). *Traité de chimie organique*. Paris: Ellipses.
- Bruice, P., Ouellet, C., & Gagnon, J.-M. (2012). *Chimie organique*. Montréal ; Toronto ; Boston : Pearson.
- Burrows, P. E., Bulovic, V., Forrest, S. R., Sapochak, L. S., McCarty, D. M., & Thompson, M. E. (1994). Reliability and degradation of organic light emitting devices. *Applied Physics Letters*, 65(23), 2922-2924.

- Burrows, P. E., Shen, Z., Bulovic, V., McCarty, D. M., Forrest, S. R., Cronin, J. a., & Thompson, M. E. (1996). Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices. *Journal of Applied Physics*, 79(10), 7991-8006.
- Burrows, P., Sullivan, M., Graff, G., Gross, M., Martin, P., Shi, M., . . . Bennett, W. (2001). Ultra barrier flexible substrates for flat panel displays. *Displays*, 22(2), 65-69.
- Cai, Y. (2010). *Organic light emitting diodes (OLEDs) and OLED-based structurally integrated optical sensors. Doctoral thesis*. Iowa, U.S: Iowa State University.
- Cao, X. A., Li, X. M., Yang, R. Y., & Zhou, Y. M. (2015). Effects of Localized Heating at Heterointerfaces on the Reliability of Organic Light-Emitting Diodes. *IEEE Electron Device Letters*, 847 - 849.
- Cester, A., Bari, D., Framarin, J., Wrachien, N., Meneghesso, G., Xia, S., . . . Brown, J. (2010). Thermal and electrical stress effects of electrical and optical characteristics of Alq3/NPD OLED. *Microelectronics Reliability*, 1866 - 1870.
- Cester, A., Bari, D., Wrachien, N., & Meneghesso, G. (2012). Study of the effect of stress-induced trap levels on OLED characteristics by numerical model. *2012 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS)*, CD.3.1 - CD.3.7.
- Chang, C.-C., Pai, C.-L., Chen, W.-C., & Jenekhe, S. (2005, may 23). Spin coating of conjugated polymers for electronic and optoelectronic applications. *Thin Solid Films*, pp. 254–260.
- Choukri, H. (2008). *Contrôle de la couleur d'émission d'une OLED multicouche via la diffusion des excitons. Thèse de doctorat*. Paris: Université Paris 13.
- Chu, T.-Y., & Song, O.-K. (2007). Hole mobility of N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl) benzidine investigated by using space-charge-limited currents. *Applied Physics Letters*, 90(20), 203512.
- Chung, D.-H., & Kim, T.-W. (2007). Equivalent-circuit Analysis of ITO/Alq3/Al Organic Light-emitting Diode. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 8(3), 131 - 134.
- Coropceanu, V., Cornil, J., Da Silva Filho, D., Olivier, Y., Silbey, R., & Brédas, J. (2007). Charge transport in organic semiconductors. *Chem. Rev.*, 926-952.

- De Kok, M. M., Buechel, M., Vulto, S. I., van de Weijer, P., Meulenkaamp, E. A., de Winter, S. H., . . . Van Elsbergen, V. (2004, 5). Modification of PEDOT:PSS as hole injection layer in polymer LEDs. *physica status solidi (a)*, pp. 1342 - 1359.
- Depovere, P. (2005). *Chimie organique: mémento*. Bruxelles: De Boeck.
- Do, L.-M., Oyamada, M., Koike, A., Han, E.-M., Yamamoto, N., & Fujihira, M. (1996). Morphological change in the degradation of Al electrode surfaces of electroluminescent devices by fluorescence microscopy and AFM. *Thin Solid Films*, 273(1), 209 - 213.
- Drobny, J. G. (2012). *Polymers for Electricity and Electronics: Materials, Properties, and Applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- ENERGY STAR Program Requirements for Solid State. (2007, 9 12). Récupéré sur https://www.energystar.gov/index.cfm?c=new_specs.ssl_luminaires
- Fan, S., Sun, M., Wang, J., Yang, W., & Cao, Y. (2007). Novel Polyfluorene Based Copolymers for Optoelectronic Applications. *Applied Physics Letters*, 213502.
- Féry, C., Racine, B., Vaufrey, D., Doyeux, H., & Cinà, S. (2005). Physical mechanism responsible for the stretched exponential decay behavior of aging organic light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 87(21), 213502 - 213502-3.
- Flamand, E., & Bilodeau, J. (2008). *Chimie organique: structures, nomenclature, réactions*. Mont-Royal: Modulo-Griffon.
- Flamand, E. (2008). *Éléments de chimie organique: techniques biologiques et physiques*. Mont-Royal, Québec: Modulo.
- Flämmich, M. (2011). *Optical Characterization of OLED Emitter Properties by Radiation Pattern Analyses*. Jena, Thuringia, Germany: Friedrich Schiller University Jena.
- Fujihira, M., Do, L.-M., Koike, A., & Han, E.-M. (1996). Growth of dark spots by interdiffusion across organic layers in organic electroluminescent devices. *Applied Physics Letters*, 1787-1789.
- Geffroy, B., le Roy, P., & Prat, C. (2006). Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. *Polymer International*, 572-582.

- Geoghegan, M., & Hadziioannou, G. (2013). *Polymer electronics*. Oxford: Oxford university press.
- Grozea, D., Turak, A., Feng, X. D., Lu, Z. H., Johnson, D., & Wood, R. (2002). Chemical structure of Al/LiF/Alq interfaces in organic light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, p. 3173.
- Grundmann, M. (2010). *The physics of semiconductors: an introduction including nanophysics and applications*. Heidelberg, Dordrecht, London, New York: Springer.
- Harold, H., Lachapelle, A., Després, D., & Liao, N. (2008). *Chimie organique*. Paris: Dunod.
- Haskal, E. I., Curioni, A., Seidler, P. F., & Andreoni, W. (1997). Lithium–aluminum contacts for organic light-emitting devices. *Applied Physics Letters*, 1151-1153.
- He, G. (2015). Organic Semiconductor Electroluminescent Materials. Dans Y. Li, *Organic Optoelectronic Materials* (pp. 241-302). Springer International Publishing.
- Huby, N. (2006). *Optimisation des performances d'OLEDs à base de dérivés du silole par le contrôle des structures moléculaire et supramoléculaire*. Thèse de doctorat. Bordeaux: Université de Bordeaux 1.
- Hummel, R. E. (2001). *Electronic properties of materials*. New York: Springer.
- Hung, L. S., Tang, C. W., & Mason, M. G. (1997). Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode. *Applied Physics Letters*, p. 152.
- Hyunjoo, K. (2016, 8). Récupéré sur OLEDnet: <http://www.olednet.com/en/lighting-oled/?ckattempt=1>
- Ishii, M., & Taga, Y. (2002). Influence of temperature and drive current on degradation mechanisms in organic light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 80, 3430.
- Johnson, A. (2008). *White-Light Generation and OLED Lifetime Issues*. Doctoral Thesis. Michigan: University of Michigan.
- Jonda, C., & Mayer, A. B. (1999). Investigation of the Electronic Properties of Organic Light-Emitting Devices by Impedance Spectroscopy. *Chemistry of Materials*, 11(9), 1520-5002.

- Jou, J.-H., Kumar, S., & Jou, Y. (2013). Disruptive characteristics and lifetime issues of OLEDs. Dans A. Buckley, *Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): Materials, Devices and Applications* (Vol. 28, pp. 410-442). Philadelphia: Woodhead Publishing Limited.
- Jung, G., Yates, A., Samuel, I., & Petty, M. (2001). Lifetime studies of light-emitting diode structures incorporating polymeric Langmuir-Blodgett films. *Materials Science & Engineering C*, pp. 1-10.
- Kahn, A., Koch, N., & Gao, W. (2003). Electronic Structure and Electrical Properties of Interfaces between Metals and π -Conjugated Molecular Films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2529-2548.
- Kamalasanan, M., Srivastava, R., Chauhan, G., Kumar, A., Tayagi, P., & Kumar, A. (2010). Organic Light Emitting Diode for White Light Emission. Dans M. Mazzeo, *Organic Light Emitting Diode* (pp. 179-224). Rijeka, Croatia: Sciyo.
- Kanaan, H. (2009). *Spectroscopie d'électro-absorption appliquée aux diodes électroluminescentes (OLEDs) et aux cellules photovoltaïques organiques (OPVs)*. Thèse de doctorat. Université de Toulouse.
- Khalifa, M. B., Vaufrey, D., Bouazizi, A., Tardy, J., & Maaref, H. (2002). Hole injection and transport in ITO/PEDOT/PVK/Al diodes. *Materials Science & Engineering C*, pp. 277 - 282.
- Khanna, V. K. (2014). *Fundamentals of Solid-State Lighting*. New York: Taylor & Francis Group.
- Kim, W.-S., Kim, D.-E., Kim, B.-S., Lee, B.-J., & Kwon, Y.-S. (2008, February 1). Characteristics of white OLED using Zn(phen) as a yellowish green emitting layer and BCP as a hole blocking layer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, pp. 320 - 323.
- King, S. M., Dai, D., Rothe, C., & Monkman, A. P. (2007). Exciton annihilation in a polyfluorene: Low threshold for singlet-singlet annihilation and the absence of singlet-triplet annihilation. *Phys. Rev. B*, 76, 085204.
- Krausz, P., Benhaddou, R., & Granet, R. (2015). *Mini manuel de chimie organique : cours + exos*. Paris: Dunod.

- Kuwabara, Y., Ogawa, H., Inada, H., Noma, N., & Shirota, Y. (1994, 9). Thermally stable multilayered organic electroluminescent devices using novel starburst molecules, 4,4',4''-Tri(N-carbazolyl)triphenylamine (TCTA) and 4,4',4''-Tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine (m-MTDATA), as hole-transport materials. *Advanced Materials*, pp. 677 - 679.
- Laquai, F., Park, Y.-S., & Kim, J.-J. (2009). Excitation Energy Transfer in Organic Materials: From Fundamentals to Optoelectronic Devices. *WILEY-VCH Verlag*, 30, 1203–1231.
- Lee, S. T., Gao, Z. Q., & Hung, L. S. (1999). Metal diffusion from electrodes in organic light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 1404.
- Lee, Y. S., Park, J.-H., Choi, J. S., & Han, J. I. (2003). Admittance Spectroscopic Characteristics and Equivalent Circuit Modeling of Small Molecule-Based Organic Light Emitting Diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42(5A), 2715-2718.
- Lewis, J. S., & Weaver, M. S. (2004). Thin-film permeation-barrier technology for flexible organic light-emitting devices. *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, 10(1), 45-57.
- Lu, H.-T., & Yokoyama, M. (2004). Plasma preparation on indium-tin-oxide anode surface for organic light emitting diodes. *Journal of Crystal Growth*, 186–190.
- Luo, Y., Aziz, H., Popovic, Z. D., & Xu, G. (2007). Degradation mechanisms in organic light-emitting devices: Metal migration model versus unstable tris(8-hydroxyquinoline) aluminum cationic model. *Journal of Applied Physics*, 034510 - 034510-4.
- Luo, Y., Aziz, H., Xu, G., & Popovic, Z. (2007). Electron-induced quenching of excitons in luminescent materials. *Chemistry of Materials*, 2288-2291.
- Luo, Y., Aziz, H., Xu, G., & Popovic, Z. (2007). Similar Roles of Electrons and Holes in Luminescence Degradation of Organic Light-Emitting Devices Similar Roles of Electrons and Holes in Luminescence Degradation of Organic Light-Emitting Devices. *Chemistry of Materials*, 2079-2083.
- Maindron, T., & Vaufrey, D. (2008). La technologie OLED. Dans P. Mottier, *Les diodes électroluminescentes pour l'éclairage* (pp. 233-264). Paris: Hermès / Lavoisier.

- Mark, P., & Helfrich, W. (1962). Space-Charge-Limited Currents in Organic Crystals. *Journal of Applied Physics*, 33(1), 205-215.
- McMurry, J., & simanek, E. (2007). *Chimie organique : les grands principes : cours et exercices corrigés*. Paris: Dunod.
- McMurry, J. (2003). *Fundamentals of organic chemistry*. Australia ; Canada ; Mexico[etc.]: Thomson-Brooks/Cole.
- Meerheim, R., Walzer, K., Pfeiffer, M., & Leo, K. (2006). Ultrastable and efficient red organic light emitting diodes with doped transport layers. *Applied Physics Letters*, 89(6), 61111.
- Meng, H., & Norman, H. (2007). Organic Small Molecule Materials for Organic Light-Emitting Diodes. Dans Z. Li, & H. Meng, *Organic light-emitting materials and devices* (pp. 295-412). New York: Taylor & Francis.
- Meng, H.-F. (2012). *Polymer Electronics*. Singapore: Pan Stanford.
- Moliton, A. (2006). *Optoelectronics of Molecules and Polymers*. New York: Springer.
- Moliton, A. (2009). *Électronique et photo-électronique des matériaux et composants*. Paris: Lavoisier.
- Moliton, A. (2010). *Electronique et optoélectronique organiques*. Paris: Springer.
- Montero, J. M. (2010). *Charge Transport in organic semiconductors with application to optoelectronic devices*. Doctoral thesis. Castellón de la Plana, Spain: Jaume I University.
- Montero, J. M., & Bisquert, J. (2011). Trap origin of field-dependent mobility of the carrier transport in organic layers. *Solid-State Electronics*, 55(1), 1-4.
- Murgatroyd, P. N. (1970). Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 3(2), 308.
- Nagamoto, T., Maruta, Y., & Omoto, O. (1990, May 22). Electrical and optical properties of vacuum evaporated indium-tin oxide films with high electron mobility. *Thin Solid Films*, p. 17 25.
- Nakayama, Y., Machida, S., Miyazaki, Y., Nishi, T., Noguchi, Y., & Ishii, H. (2012). Electronic structures at organic heterojunctions of N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin (NPB)-based organic light emitting diodes. *Organic Electronics*, 2850–2855.

- Neamen, D. A. (2012). *semiconductor physics and devices basic principles*. New York: McGraw-Hill.
- Nenna, G., Barra, M., Cassinese, A., Miscioscia, R., Fasolino, T., Tassini, P., . . . Della Sala, D. (2009). Insights into thermal degradation of organic light emitting diodes induced by glass transition through impedance spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 105(12), 123511 - 123511-6.
- Nguyen, T. P., Renaud, C., Huang, C. H., Lo, C.-N., Lee, C.-W., & Hsu, C.-S. (2008). Effect of electrical operation on the defect states in organic semiconductors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 92-95.
- Nicholson, J. W. (2006). *The Chemistry of Polymers*. Dorchester, Dorset, UK: The Royal Society of Chemistry.
- Nicolai, H. T., Mandoc, M. M., & Blom, P. W. (2011). Electron traps in semiconducting polymers: Exponential versus Gaussian trap distribution. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 83(19), 195204.
- Ortmann, F., Bechstedt, F., & Hannewald, K. (2010). Charge transport in organic crystals: Interplay of band transport, hopping and electron-phonon scattering. *New Journal of Physics*, 023011.
- Park, J. W., Shin, D. C., & Park, S. H. (2011). Large-area OLED lightings and their applications. *Semiconductor Science and Technology*, 034002.
- Park, S., Lee, C., Song, W., & Seoul, C. (2001). Enhanced electron injection in organic light-emitting devices using Al/LiF electrodes. *Current Applied Physics*, pp. 116 - 120.
- Parker, I. ..., Cao, Y., & Yang, C. .. (1999). Lifetime and degradation effects in polymer light-emitting diodes. *J. Appl. Phys*, 85, 2441.
- Parker, I. D. (1994). Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 75(3), 1656-1666.
- Peng, Z., & Galvin, M. E. (1998, 07). Polymers with High Electron Affinities for Light-Emitting Diodes. *Chemistry of Materials*, pp. 1785 - 1788.
- Pereira, L. (2012). *Organic Light Emitting Diodes: The Use of Rare Earth and Transition Metals*. singapore: Pan Stanford Publishing.

- Pinot, C. (2008). *Modélisation électrique des diodes électroluminescentes organiques multicouches dopées. Application à de nouvelles architectures. Thèse de doctorat.* Paris: Ecole Polytechnique Paris-Tech.
- Pitarch, A., Garcia-Belmonte, G., Bisquert, J., & Bolink, H. J. (2006). Impedance of space-charge-limited currents in organic light-emitting diodes with double injection and strong recombination. *Journal of Applied Physics*, 100(8), 084502.
- Reineke, S., Thomschke, M., Lüssem, B., & Leo, K. (2013). White organic light-emitting diodes: Status and perspective. *Reviews of Modern Physics*, 85(3), 1245 - 1293.
- Reisdorffer, F. (2013). *Dégradation des diodes électroluminescentes organiques : analyses électriques et thermiques. Thèse de doctorat.* Nantes: Université de Nantes.
- Renaud, C., & Nguyen, T.-P. (2009). Study of trap states in polyspirobifluorene based devices: Influence of aging by electrical stress. *Journal of Applied Physics*, 053707 - 053707-11.
- Roth, S. (1991). Hopping Conduction in Electrically Conducting Polymers. Dans M. Pollak, & B. Shklovskii, *Hopping Transport in Solids* (pp. 377-395). Amsterdam: Elsevier.
- Schaer, M., Nüesch, F., Berner, D., Leo, W., & Zuppiroli, L. (2001). Water Vapor and Oxygen Degradation Mechanisms in Organic Light Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials*, 11(2), 116 - 121.
- Schmeche, R., & Von Seggern, H. (2004). Electronic traps in organic transport layers. *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, 1215-1235.
- Schols, S. (2011). *Device Architecture and Materials for Organic Light-Emitting Devices.* London New York: Springer Dordrecht Heidelberg.
- Scholz, S., Kondakov, D., Lüssem, B., & Leo, K. (2015). Degradation Mechanisms and Reactions in Organic Light-Emitting Devices. *Chemical reviews*, 115(16), 8449.
- Shahul Hameed, T., Predeep, P., & Baiju, M. (2011). Organic Light Emitting Diodes: Device Physics and Effect of Ambience on Performance Parameters. Dans P. Predeep, *Optoelectronics - Devices and Applications* (pp. 3-22). Rijeka, Croatia: InTech.

- Stossel, M., Staudigel, J., Steuber, F., & Simmerer, J. (1999). Impact of the cathode metal work function on the performance of vacuum-deposited organic light emitting-devices. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, pp. 387-390.
- Sze, S. M., & Lee, M.-k. (2013). *Semiconductor devices: physics and technology*. New York: J. Wiley & Sons.
- Sze, S. M., & Ng, K. K. (2007). *physics of semiconductor devices*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- Tadayyon, S., Grandin, H., Griffiths, K., Norton, P., Aziz, H., & Popovic, Z. (2004). CuPc buffer layer role in OLED performance: a study of the interfacial band energies. *Organic Electronics*, 157 - 166.
- Tak, Y.-H., Kim, K.-B., Park, H.-G., Lee, K.-H., & Lee, J.-L. (2002). Criteria for ITO (indium–tin-oxide) thin film as the bottom electrode of an organic light emitting diode. *Thin Solid Films*, 12-16.
- Tashiro, K. (2013). Growth of polymer crystals. dans E. Piorkowska, & C. R. Gregory, *Handbook of polymer crystallization* (pp. 165-196). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Tse, S., Cheung, C., & So, S. (2010). Charge Transport and Injection in Amorphous Organic Semiconductors. Dans F. So, *Organic electronics: materials, processing, devices and applications* (pp. 61-109). New York: CRC Press.
- Tsuboi, T., Bansal, A., & Penzkofer, A. (2009). Fluorescence and phosphorescence behavior of TPD doped and TPD neat films. *Thin Solid Films*, 835–838.
- Tyagi, M. (1984). Physics of Schottky Barrier Junctions. Dans B. Sharma, *Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications* (pp. 1-60). New York: Plenum Press.
- Ueno, N., Sueyoshi, T., Bussolotti, F., & Kera, S. (2013). Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS) III: Direct Study of “Invisible” Band Gap States by Ultrahigh-Sensitivity UPS. Dans H. K. Ishii, *Electronic Processes in Organic Electronics* (pp. 51-68). Tokyo, Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer.

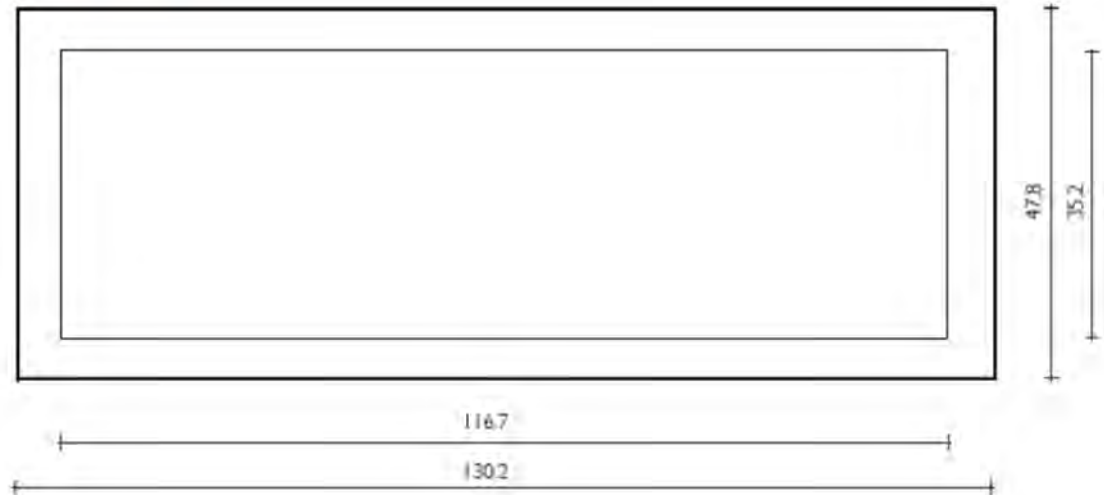
- Vaufrey, D. (2003). *Réalisation d'OLED à émission par la surface :Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques.Thèse de doctorat*. Lyon: école centrale de lyon.
- Weaver, M. S., Martin, P. M., Hall, M., Mast, E., Bonham, C., Bennett, W., . . . Gross, M. E. (2002). Organic light-emitting devices with extended operating lifetimes on plastic substrates. *Applied Physics Letters*, 81(16), 2929.
- Wu, S., Han, S., Zheng, H., Zheng, Y., Liu, N., Wang, J., . . . Cao, Y. (2011). pH-neutral PEDOT:PSS as hole injection layer in polymer light emitting diodes. *Organic Electronics*, pp. 504 - 508.
- Yamashita, K., Mori, T., & Mizutani, T. (2001). Encapsulation of organic light-emitting diode using thermal chemical-vapour-deposition polymer film. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34(5), 740-743.
- Yang, Y., & Shao, Y. (2005). White organic light-emitting diodes prepared by a fused organic solid solution method. *Applied Physics Letters*, 073510.
- Yawalkar, P., Dhoble, S., Thejo Kalyani, N., Atram, R., & Kokode, N. (2013). Photoluminescence of Alq₃- and Tb-activated aluminium-tris(8-hydroxyquinoline) complex for blue chip-excited OLEDs. *Luminescence*, 63 - 68.
- Zhang, W., Wu, Z., Liang, S., Jiao, B., Zhang, X., Wang, D., . . . Gong, Q. (2011). Study on scalable Coulombic degradation for estimating the lifetime of organic light-emitting. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44, 155103.
- Zou, D., & Tsutsui, T. (2000). Voltage shift phenomena introduced by reverse-bias application in multilayer organic light emitting diodes. *J. Appl. Phys*, 87, 1951.
- Zyung, T., & Kim, J.-J. (1995). Photodegradation of poly(p - phenylenevinylene) by laser light at the peak wavelength of electroluminescence. *Applied Physics Letters*, 67(23), 3420.

ANNEXES

ANNEXE A : FICHE TECHNIQUE DE L'OLED PHILIPS GL55

Philips Lumiblade OLED Panel GL55

Matted Finish



Type / Order No.	Color / CCT	Lum. Flux	CRI	Voltage	Rated Current
Philips Lumiblade OLED Panel GL55 9254.000.033	white 3200K	55.0 lm	86	7.2V	390 mA

Notes: All values are measured at standard temperature and pressure.

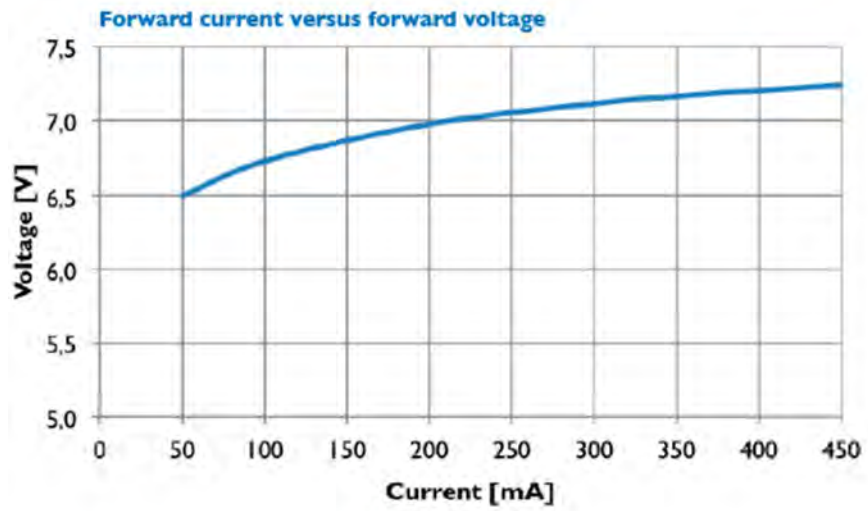
Connectors

OLEDs of this product family are shipped with cables, finished with Molex Picoblade connector: 51021-0500.

Electrical

Rated voltages

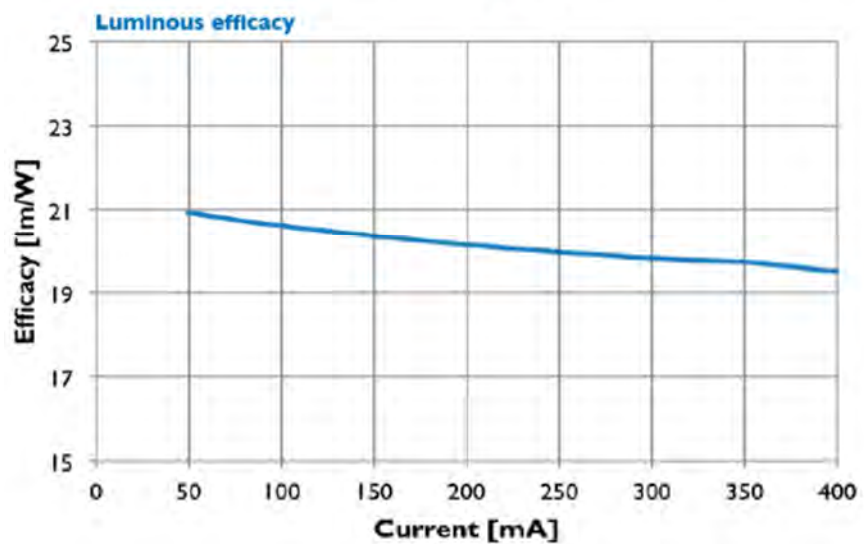
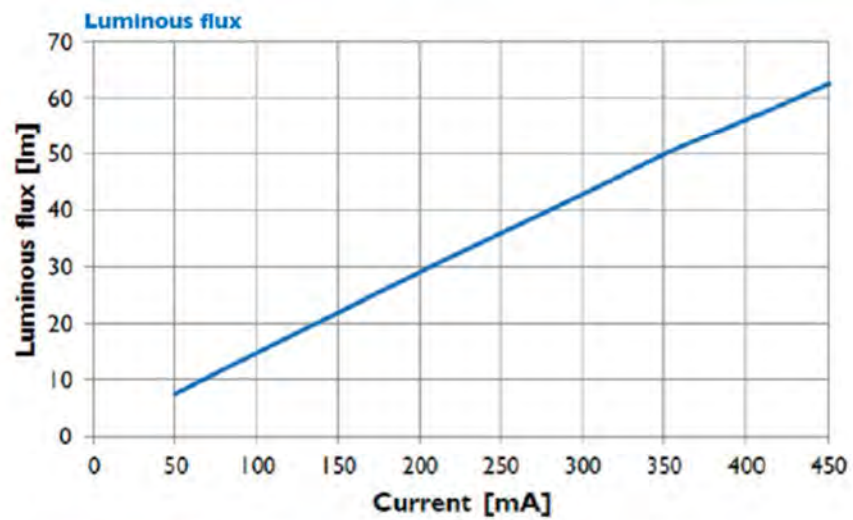
Rated Current	Max Current	Minimum voltage	Nominal voltage	Maximum voltage
390 mA	450 mA	6.9V	7.2V	7.5V



Luminous flux

Rated luminous flux

Rated Current	Luminous flux min	Luminous flux nominal	Luminous flux max
390 mA	49.0 lm	55.0 lm	61.0 lm



Lifetime

Lifetime

Lifetime
10000 h ¹

¹ Until 50% decrease in luminance or defect (L50B50) at rated current.

Homogeneity

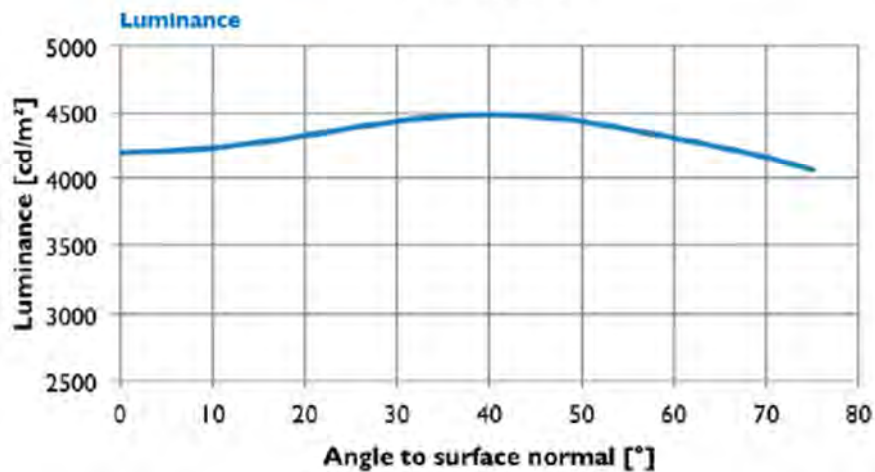
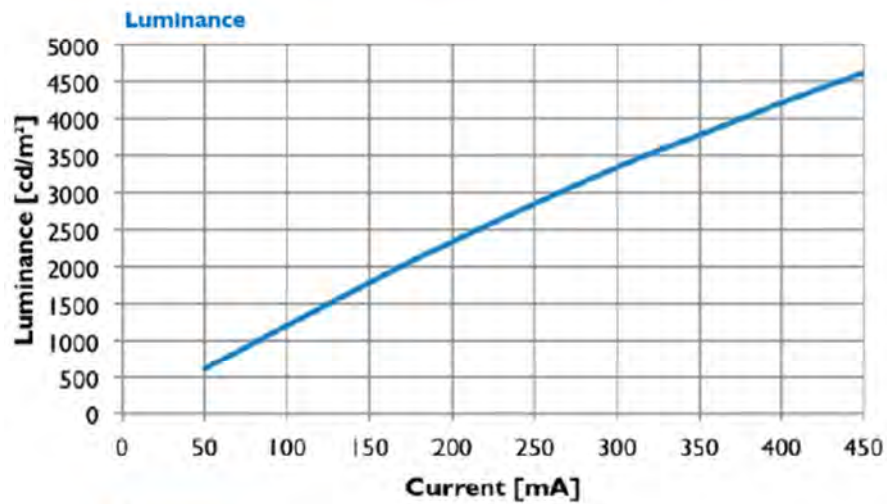
Homogeneity

Rated Current	Homogeneity nominal
390 mA	80%

Luminance

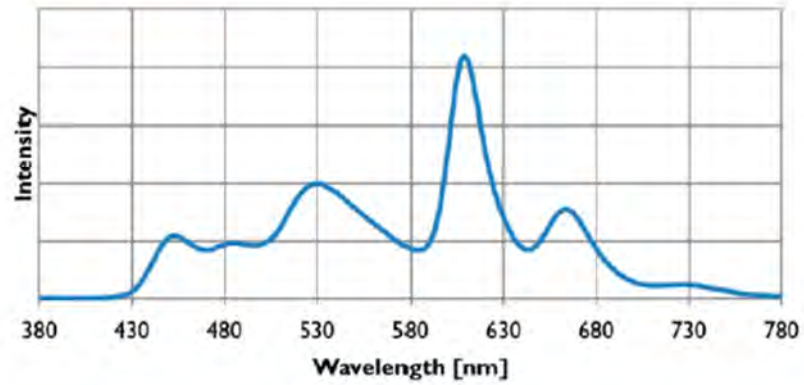
Luminance

Rated Current	Luminance min	Luminance nominal	Luminance max
390 mA	3750 cd/m ²	4200 cd/m ²	4650 cd/m ²



Color

Integral spectrum



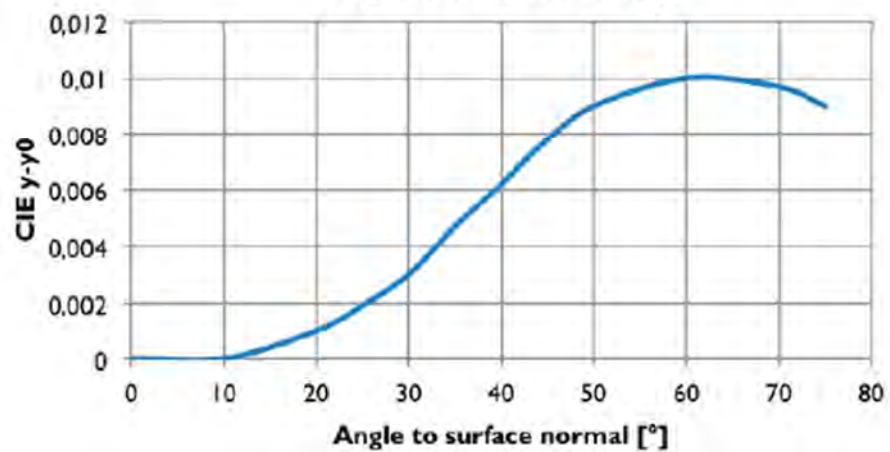
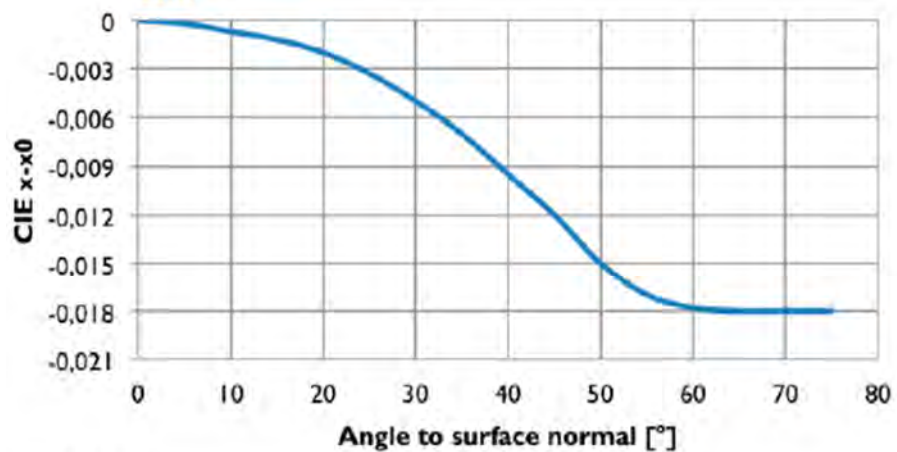
Correlated Color Temperature

Rated Current	CCT nominal
390 mA	3200 K

Color rendering Index

Rated Current	CRI nominal
390 mA	86

Color



**ANNEXE B : FICHE TECHNIQUE DE L'OLED OSRAM
ORBEOS 046**

ORBEOS™ for OLED Lighting Lead (Pb) Free Product - RoHS Compliant

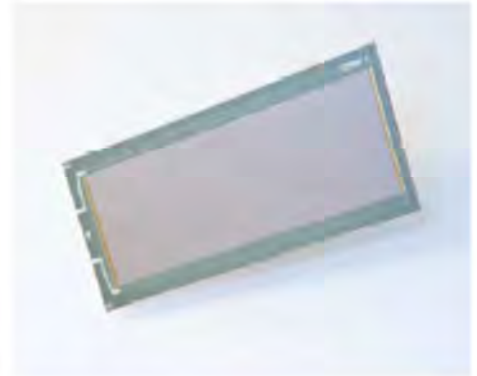
RMW-046

OSP2G00WW3046R2600

Vorläufige Daten / Preliminary Data



ATTENTION - Observe Precautions For Handling - Electrostatic Sensitive Device



Besondere Merkmale

- **Format:** Lichtkachel
- **Besonderheit des Bauteils:** blendfreie homogene Flächen-Lichtquelle, außergewöhnlich dünn (1.8 mm), schnelle Einschaltzeiten, hohe Lichtqualität, sehr gute Farbwiedergabe, enthält kein Quecksilber, spiegelnd im ausgeschalteten Zustand
- **Farbe:** warm weiß
- **Emissionsfläche:** rechteckig, 112.79 mm x 34.90 mm
- **Außenabmessung:** siehe Maßzeichnung
- **Kontaktierung:** 3 polige Kontaktleiste

Anwendungen

- Designer Leuchten
- Dekorative Beleuchtung, Stimmungslicht
- Funktionelle Beleuchtung
- Allgemeinbeleuchtung innen

Features

- **format:** lighting tile
- **feature of the device:** non glaring uniform area light source, exceptionally thin (1.8 mm), instant on/off, high quality of light, very good color rendering, mercury-free, mirror-like off-state appearance
- **color:** warm white
- **light output area:** rectangular, 112.79 mm x 34.90 mm
- **glass size:** refer to product drawing
- **interconnect:** 3 pole contact ledge

Applications

- designer luminaires
- decorative lighting, mood lighting
- functional lighting
- general lighting indoor

Grenzwerte Maximum Ratings

Bezeichnung Parameter		Wert Value	Symbol Symbol
Relative Luftfeuchtigkeit Relative Humidity	RH	40°C / 93%	%
Betriebstemperatur Operating temperature range	T_{op}	- 20 ... + 40	°C
Lagertemperatur Storage temperature range	T_{stg}	- 40 ... + 60	°C
Aussendruck Pressure Operating and Storage ($T_A=25^\circ\text{C}$)	P_{op}/P_{stg}	0.800 (min) 1.200 (max)	bar bar
Durchlassspannung ^{4) Seite 19} Forward voltage ^{4) page 19} ($T_A=25^\circ\text{C}$)	V_F	4.5 (max)	V
Durchlassstrom Forward current($T_A=25^\circ\text{C}$)	I_F	432 (max)	mA
Sperrspannung Reverse voltage($T_A=25^\circ\text{C}$)	V_R	not designed for reverse operation	V

Anm.: Betriebsstress unter strengeren Bedingungen als in den unter „Grenzwerte“ angegebenen kann zu permanenten Schädigungen des Bauteils führen und die Zuverlässigkeit beeinträchtigen. Längerer Betrieb unter Grenzwertbedingungen kann zu permanenten Schädigungen des Bauteils führen und die Zuverlässigkeit beeinträchtigen. Die Lagerfähigkeit bei 60°C wurde 500h überprüft. Das Bauteil ist für Innenanwendungen ausgelegt (direkte Sonnenbestrahlung beeinträchtigt die Lebenszeit).

Note: Stresses above those listed under „Maximum Ratings“ may cause permanent damage to the device. Exposure to maximum rating conditions for extended periods may affect device reliability. Shelf life at 60°C is ensured for over 500h. The device is designed for indoor applications (exposure to sun light affects lifetime).

Elektrische und optische Kennwerte^{2) Seite 19}Electrical / Optical Characteristics^{2) page 19} $(T_A = 25^\circ\text{C})$

Bezeichnung Parameter	Symbol Symbol	Wert Value	Einheit Unit
Typische Durchlassspannung ^{4) Seite 19} Typical forward voltage ^{4) page 19} $I_F = 216 \text{ mA}, T_A = 25^\circ\text{C}$	V_F (min.) V_F (typ.) V_F (max.)	3.45 3.70 3.95	V V V
Typische Leistungsaufnahme Typical power consumption $I_F = 216 \text{ mA}, T_A = 25^\circ\text{C}$	P (min.) P (typ.) P (max.)	0.75 0.80 0.85	W W W
Typ. Leuchtdichte* Typ. Luminance* $T_A = 25^\circ\text{C}$	$L(216 \text{ mA})$ $L(108 \text{ mA})$ $L(54 \text{ mA})$	800 400 200	cd/m^2 cd/m^2 cd/m^2
Typ. Lichtausbeute Typ. Luminous Efficacy $I_F = 216 \text{ mA}, T_A = 25^\circ\text{C}$	η	13	lm/W
Typ. Farbkoordinate x/y nach CIE 1931 ^{3) Seite 19} Typ. chromaticity coordinate x/y acc. to CIE 1931 ^{3) page 19} $I_F = 216 \text{ mA}$	x/y	0.454/0.411	–
Typ. Farbtemperatur Typ. color temperature $I_F = 216 \text{ mA}, T_A = 25^\circ\text{C}$	CCT (min.) CCT (typ.) CCT (max.)	2580 2800 3320	K K K
Farbwiedergabeindex Color Rendering Index (typ.) $I_F = 216 \text{ mA}, T_A = 25^\circ\text{C}$	CRI	87	-
Typische Leuchtdichte Uniformität** Luminance Uniformity** $I_F = 216 \text{ mA}, T_A = 25^\circ\text{C}, \varphi = 0^\circ$	U (min.) U (typ.) U (max.)	75 86 100	% % %
Abstrahlwinkel bei 50 % IV (Vollwinkel) Viewing angle at 50 % IV (typ.)	2φ	120	deg.
Sperrstrom / Sperrspannung Reverse current / Reverse Voltage	I_R, V_R	not designed for reverse operation	

* Einzelgruppen siehe Seite 8, For individual groups please refer to page 8

** Leuchtdichte Uniformität ist definiert als:

$$U = 1 - (L_{\text{max}} - L_{\text{min}}) / (L_{\text{max}} + L_{\text{min}}) * 100\%$$

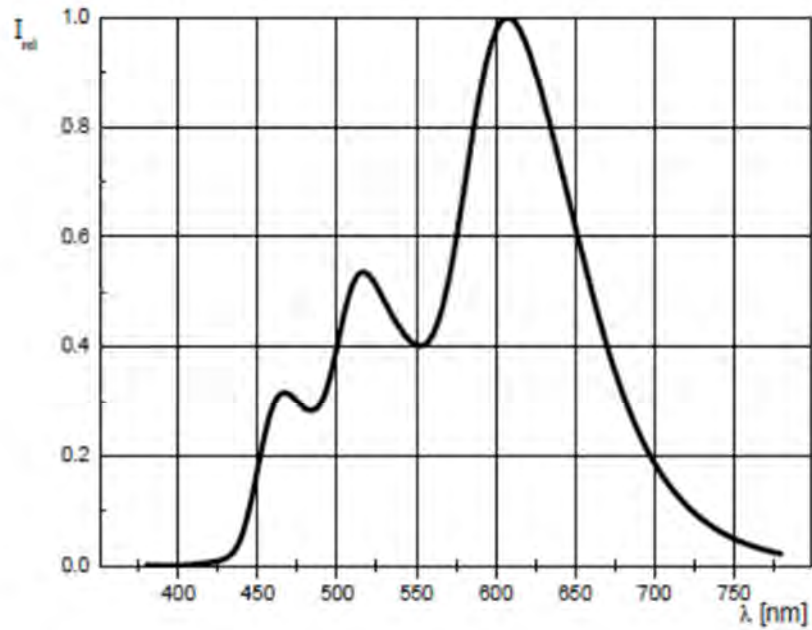
Luminance Uniformity is determined according to following formula:

$$U = 1 - (L_{\text{max}} - L_{\text{min}}) / (L_{\text{max}} + L_{\text{min}}) * 100\%$$

Relative spektrale Emission ^{2) Seite 19}

Relative Spectral Emission ^{2) page 19}

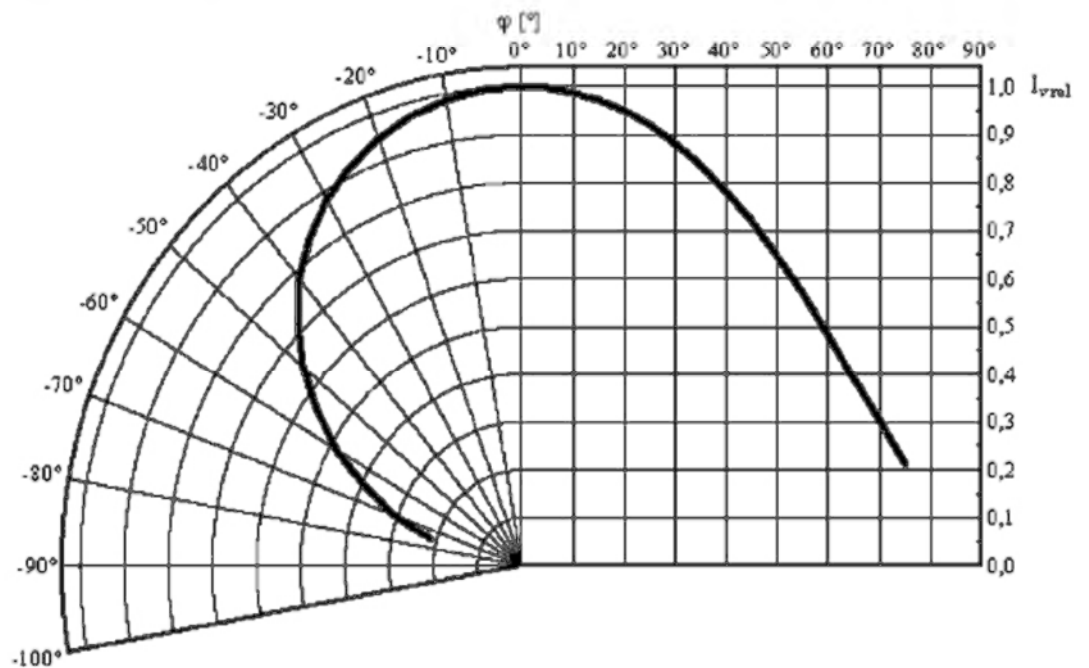
$$\Phi_{\text{rel}} = f(\lambda); T_A = 25 \text{ }^\circ\text{C}; I_F = 216 \text{ mA}$$



Abstrahlcharakteristik ^{2) Seite 19}

Radiation Characteristic ^{2) page 19}

$$I_{\text{rel}} = f(\varphi); T_A = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$



Résumé

Ce travail porte sur l'étude de la dégradation accélérée des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) pour l'éclairage. Nous avons choisi d'étudier des OLEDs commerciales (Philips lumiblade GL55 et OSRAM Orbeos RMW-046) afin d'éliminer l'effet de l'humidité et de l'oxygène et ainsi que les processus de fabrication sur les mécanismes de dégradation. Une étude bibliographique préalable nous a permis de comprendre les mécanismes de fonctionnement des OLEDs et d'analyser les différentes causes de dégradations. Elle nous a également permis de définir des conditions de vieillissement accéléré (stress thermique et électrique) que nous avons appliquées à nos échantillons. Afin d'appliquer ces conditions de stress particulières, nous avons conçu et réalisé un dispositif expérimental spécifique qui nous permet à la fois d'appliquer ces différentes conditions de vieillissement et de réaliser des mesures électriques et optiques in situ. Ces mesures ont été réalisées avant dégradation, puis jusqu'à une perte de 50% du flux lumineux. L'évolution des caractéristiques électriques et photométriques des OLEDs ainsi que certaines analyses structurales complémentaires nous ont permis d'établir et de comprendre les mécanismes mis en jeu.

Summary

This work reports on the study of accelerated ageing of white organic light-emitting diodes (OLEDs) for lighting. We chose to apply our study on commercial products (Philips lumiblade GL55 and OSRAM Orbeos RMW-046) to eliminate the moisture, oxygen and manufacturing process effects on the degradation mechanisms. A preliminary bibliographic study enabled us to understand the operation mechanism of the OLEDs and to analyze the different degradation causes. This one also allowed us to determine the accelerated ageing test conditions (thermal and electrical stresses). In order, to apply these particular stress conditions, we designed and realized a specific and custom-made experimental ageing bench which allows us at the same time to apply these various ageing conditions and carry out electrical and optical measurement in situ. These measurements were realized before degradations and then until a loss of 50% of the luminous flow. The evolution of the electrical and optical characteristics of the OLEDs as well as the results obtained from some additional structural analysis enabled us to establish and understand the involved mechanisms.