



**HAL**  
open science

# Complexes de platine(II) pour des diodes organiques électroluminescentes (OLEDs) rouges et bistables

Benoît Blondel

► **To cite this version:**

Benoît Blondel. Complexes de platine(II) pour des diodes organiques électroluminescentes (OLEDs) rouges et bistables. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017. Français. NNT : 2017TOU30173 . tel-01963215

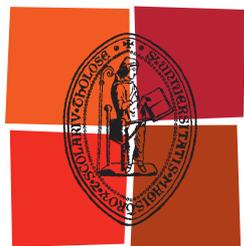
**HAL Id: tel-01963215**

**<https://theses.hal.science/tel-01963215>**

Submitted on 21 Dec 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 :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

**Présentée et soutenue par :**

**Benoit BLONDEL**

Le mercredi 27 septembre 2017

**Titre :**

Complexes de platine(II) pour des diodes organiques électroluminescentes (OLEDs) rouges et bistables

---

ED GEET : Micro et Nanosystèmes

**Unité de recherche :**

LAPLACE - Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie

**Directeur(s) de Thèse :**

George ZISSIS et Isabelle SASAKI

**Rapporteurs :**

Muriel HISSLER, Professeur, Université de Rennes 1  
Thien-Phap NGUYEN, Professeur, Université de Nantes

**Autre(s) membre(s) du jury :**

Dario BASSANI, Directeur de recherche CNRS, Bordeaux  
Guillaume WANTZ, Maître de conférence, Université de Bordeaux  
Fabienne ALARY, Professeur, Université Paul Sabatier de Toulouse  
Cédric RENAUD, Maître de conférence, Université Paul Sabatier de Toulouse



## Remerciements

---

Tout d'abord, je voudrais remercier Fabienne ALARY d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse, ainsi que Muriel HISSLER et Thien-Phap NGUYEN qui ont bien voulu être les rapporteurs de ce travail. Je remercie également Dario BASSANI et Guillaume WANTZ d'avoir accepté de remplir le rôle d'examineurs. Les questions et remarques reçues de tous ces membres ayant grandement contribué à améliorer ce manuscrit.

Je tiens à remercier l'Université Paul Sabatier et la région Occitanie qui ont financé cette thèse et ont permis la collaboration entre le Laboratoire de Plasma et Conversion d'Énergie (LAPLACE) et le Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC). Je remercie Thierry LEBEY et Azzedine BOUSSEKSOU directeurs respectif de ces deux laboratoires de m'y avoir accueilli. Je remercie également les directeurs respectifs de chacune des équipes au sein desquels cette thèse a été effectuée : George ZISSIS directeur du groupe Lumière et Matière du LAPLACE et Isabelle MALFANT directrice de l'équipe R du LCC.

Je souhaiterais remercier tout particulièrement Isabelle SASAKI et Cédric RENAUD pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse, et m'avoir encadré tout au long de ces trois dernières années. Ce fut une expérience très enrichissante que ce soit sur le plan professionnel ou personnel.

Je remercie également les membres des équipes LM (LAPLACE) et R (LCC) qui m'ont aidé tout au long de ces trois années. Je remercie en particulier Manuel LOPEZ et Benjamin RAMOS aux côtés desquels j'ai travaillé durant ces trois années et avec qui j'ai partagé tous les problèmes possibles et inimaginables pouvant être rencontrés avec un parc d'instrumentation contenant des boîtes à gants.

Je remercie aussi Florian DELARUE dont le stage a commencé ces travaux de thèse, ainsi que Anaïs COLIN qui a réalisé un travail important sur les mesures de vieillissement des OLEDs lors de son stage.

Je souhaite aussi remercier Fabienne ALARY, qui a réalisé les calculs DFT de cette thèse grâce aux ressources HPC de CALMIP, et a pris le temps de me les expliquer.

Je remercie également Benoît SCHLEGEL pour son aide en salle blanche et sur la mise en place du protocole de nettoyage des substrats, mais aussi, de façon plus générale, pour les connaissances qu'il m'a apportées sur les composants de microélectronique et les différentes techniques pour les fabriquer qu'il m'a apportées.

Je tiens à remercier Alix SOURNIA-SAQUET et Alain MOREAU qui ont réalisé les mesures de voltampérométrie cyclique et ont été présents pour m'expliquer comment les analyser. Ainsi que Stéphanie SEYRAC qui a réalisé les mesures d'ATD-ATG et Sonia MALLET-LADEIRA qui a déterminé la structure par diffraction des rayons X.

Je souhaite enfin remercier mon père qui a pris le temps de m'écouter lors de ces trois années, ainsi que Marie VERMANDÉ qui a été présente et m'a soutenu dans les bons moments comme dans les moins bons de cette thèse.





3.2.3. Liste des structures réalisées.....	103
3.3. Réalisation des dispositifs .....	104
3.3.1. Techniques de dépôt utilisées .....	104
3.3.2. Protocole de fabrication des dispositifs.....	111
3.3.3. Design des OLEDs .....	117
3.4. Méthodes de caractérisation .....	118
3.4.1. Caractérisation électrique.....	118
3.4.2. Caractérisation lumineuse.....	120
3.4.3. Rendements .....	122
3.4.4. Coordonnées chromatiques.....	124
3.5. Résumé .....	125
Chapitre 4 : Intégration des complexes dans les OLEDs.....	133
4.1. Caractérisations optiques et électriques .....	133
4.1.1. Étude des OLEDs bicouches .....	133
4.1.2. Étude des OLEDs monocouches .....	140
4.1.3. Résumé .....	143
4.2. Zone de recombinaison .....	143
4.2.1. Description des essais.....	143
4.2.2. Observations et discussions .....	145
4.2.3. Résumé .....	148
4.3. Résistance Différentielle Négative et effet mémoire .....	148
4.3.1. Description du phénomène.....	148
4.3.2. Explications et mécanismes.....	152
4.3.3. Influence de la température et de la lumière.....	154
4.3.4. Modulation et applications .....	155
4.3.5. Résumé .....	157
4.4. Stabilité des OLEDs.....	157
4.4.1. Stabilité thermique .....	158
4.4.2. Stabilité électrique .....	159
4.4.3. Résumé .....	168
4.5. OLEDs électro-chromiques.....	168
4.5.1. Caractérisations optiques et électriques.....	169
4.5.2. Phénomène électro-chromique.....	170
4.5.3. Résumé .....	176
4.6. Bilan .....	176
Conclusions et perspectives.....	183
Protocoles expérimentaux.....	189
1. Outils de caractérisations .....	189
2. Synthèse.....	190
3. Fabrication des OLEDs.....	191
Annexe.....	193
Publication .....	201
Figure d'aide.....	212





## Liste des abréviations

---

### Général

A	Accepteur (molécule de type)
AE	Affinité Électronique
ATD	Analyse ThermoDifférentielle
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
CI	Conversion Interne
CIS	Croisement intersystème
CSO	Couplage Spin-Orbite
CISI	Croisement intersystème inversé
D	Donneur (molécule de type)
DFT	Density Functional Theory (Théorie de la fonctionnelle de la densité)
DR	Deep Red (Rouge profond)
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimétrie différentielle à balayage)
EBL	Electron Blocking Layer (Couche bloqueuse d'électrons)
EDI	Eau Désionisée
EIL	Electrons Injection Layer (Couche injectrice d'électrons)
ETL	Electron Transport Layer (Couche de transport d'électrons)
eV	Electron-Volt
GDM	Gaussian Disorder Model (Modèle de désordre Gaussien)
HBL	Hole Blocking Layer (Couche bloqueuse de trous)
HIL	Hole Injection Layer (Couche injectrice de trous)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Orbitale moléculaire la plus Haute Occupée)
HTL	Hole Transport Layer (Couche de transport de trous)
ILCT	IntraLigand Charge Transfer (Transfert de charges intraligand)
LC	Ligand Centered (Centrée sur le ligand)
LED	Ligth Emitting Diode (Diode électroluminescente)
LLCT	Ligand Ligand Charge Transfer (Transfert de charge d'un ligand à l'autre)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbitale moléculaire la plus Basse Vacante)
MC	Metal Centered (Centrée sur le métal)
MLCT	Metal Ligand Charge Transfer (Transfert de charges du métal vers le ligand)
MLLCT	Metal Ligand Ligand Charge Transfer (Transfert de charges du métal aux ligands)
MTR	Multi Trap and Release (piégeage et relaxation multiple)
NIR	Near InfraRed (Proche infrarouge)
NTOs	Natural Transition Orbitals (Orbitales de transitions naturelles)
OLED	Organic Ligth Emitting Diode (Diode électroluminescente organique)
OM	Orbitale(s) moléculaire(s)
OPV	Organic PhotoVoltaic (cellule photovoltaïque organique)
PI	Potentiel d'Ionisation
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire (spectroscopie)
RQE	Rendement Quantique Externe
RQI	Rendement Quantique Interne

SC	Semi-Conducteur
SCLC	Space Charge Limited Current (Courant limité par la charge d'espace)
TADF	Thermally Activated Delayed Fluorescence (Fluorescence retardée activée thermiquement)
$T_d$	Température de dégradation
TD-DFT	Time Dependent Density Functionnal Theory
TFL	Trap Filled Limited (Limité par le remplissage des pièges)
$T_g$	Température de transition vitreuse
U-DFT	Unrestricted-DFT (DFT pour le calcul des couches ouvertes)
UNOs	Unrestricted Natural Orbitals (Orbitales naturelles des couches ouvertes)
UVO <sub>3</sub>	UV ozone
WOLED	White Organic Light Emitting Diode (Diode électroluminescente organique blanche)
ZCE	Zone de Charge d'Espace
ZR	Zone de recombinaison
NDR	Negative Differential Resistance (Résistance différentielle négative)

### Matériaux

[Pt sal]	[Pt(II) salophen]
[Pt ttb]	[Pt(II)(tétra-tert-butylsalophen)]
AcONa	Acétate de sodium
Al	Aluminium
Alq <sub>3</sub>	Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Tert-butyle
Ca	Calcium
CDCl <sub>3</sub>	Chloroforme deutéré
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlorométhane
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
EtOH	Éthanol
ITO	Indium Tin Oxyde (oxyde d'indium étain)
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	Tétrachloroplatinate(II) de potassium
LiF	Fluorure de lithium
MgSO <sub>4</sub>	Sulfate de magnésium
NPD	N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphényl-(1,1'-biphényl)-4,4'-diamine
PEDOT:PSS	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène):Polystyrène sulfonate
TSAB	1,2,4,5-tetrasalicyl-alideneaminobenzene

### Symboles

$e^-$	Électron
$E_F$	Niveau de Fermi
$h^+$	Trou
$\mu$	Mobilité
$W_{Cathode}$	Travail de sortie de la cathode
$W_{Anode}$	Travail de sortie de l'anode
$E_{Interne}$	Champ électrique interne
$E_0$	Barrière d'énergie à l'équilibre
$q$	Charge électrique
$V_0$	Potential de contact
$I$	Courant

$V$ (ou $U$ )	Tension
$E$	Barrière énergétique sous un champ électrique
$E_{Externe}$	Champ électrique externe
$V_{seuil}$	Tension de seuil
$\phi_e$	Barrière énergétique à l'interface entre la cathode et le matériau SC organique
$\phi_h$	Barrière énergétique à l'interface entre l'anode et le matériau SC organique
$S$	Nombre total de spin
$s_i$	Projection normalisée du spin
$\eta$	Rendement de luminescence
$W_R$	Taux de recombinaisons radiatives
$W_{NR}$	Taux de recombinaisons non radiatives
$W_m$	Travail de sortie d'un métal
$E_F^{SC}$	Énergie de Fermi du matériau SC
$J_{therm}$	Densité de courant thermoélectronique
$T$	Température
$\phi_B$	Barrière de potentiel
$k_B$	Constante de Boltzmann
$A^*$	Constante de Richardson
$m^*$	Masse effective du porteur de charge
$h$	Constante de Planck
$J_{scht}$	Courant thermoélectronique assisté par effet de champ
$\beta_S$	Coefficient de Schottky
$F$	Champ électrique local à l'interface
$\epsilon_0$	Permittivité du vide
$\epsilon_r$	Permittivité relative
$J_{FN}$	Densité de courant de Fowler-Nordheim
$\mu$	Mobilité
$J_{PF}$	Densité de courant de Poole-Frenkel
$E_T$	Niveau de piège dans le gap
$\beta_{PF}$	Coefficient de Poole-Frenkel
$V$	Tension externe appliquée
$d$	Épaisseur de la couche active
$\mu_{GDM}$	Mobilité selon le modèle de désordre Gaussien
$\mu_\infty$	Mobilité limite lorsque la température tend vers l'infini
$\sigma_{var}$	Variance de la distribution utilisée pour quantifier l'amplitude du désordre
$J_\Omega$	Densité de courant selon la loi d'Ohm
$n$	Densité de porteurs de charges quasi libres
$J_{SCLC}$	Densité de courant limitée par la charge d'espace
$\theta$	Nombre de charges libres sur le nombre de charges totales
$V_{tr}$	Tension de transition entre le régime ohmique et le régime limité par la charge d'espace
$V_{trp}$	Tension de transition entre le régime ohmique et le régime limité par la charge d'espace avec un niveau de piège
$V_{TFL}$	Tension limite de remplissage des pièges
$n_0$	Densité d'électrons piégés à l'équilibre thermodynamique
$J$	Densité de courant
$r_c$	Rayon d'Onsager
$\psi$	Densité de probabilité
$\hat{H}$	Opérateur hamiltonien

*Liste des abréviations*

$E_1$ et $E_2$	Énergie des électrons 1 et 2
$J_{12}$	L'intégrale coulombienne des électrons 1 et 2
$K_{12}$	L'intégrale d'échange entre les électrons 1 et 2
$\epsilon$	Coefficient d'extinction molaire
$\lambda_{abs}$	Longueur d'onde d'absorption
$\lambda_{em}$	Longueur d'onde d'émission
$k_q$	Constante de vitesse d'auto-extinction
$\mu_h$	Mobilité des trous
$\mu_e$	Mobilité des électrons
$T_f$	Tooling factor
$S$	Surface
$L_e$	Radiance (ou luminance énergétique)
$L$	Luminance
$\Phi_e$	Flux de rayonnement émis
$\Omega$	Angle solide
$V(\lambda)$	Fonction d'efficacité lumineuse relative spectrale (par rapport à l'œil humain)
$N_{photons}$	Nombre de photons émis
$N_{électrons}$	Nombre d'électrons injectés
$e$	Charge élémentaire électrique
$c$	Célérité de la lumière dans le vide
$EL(\lambda)$	Spectre d'électroluminescence
$\lambda_d$	Longueur d'onde dominante du spectre





## Liste des figures et schémas

Figure 1-1 : Schéma d'une OLED .....	29
Figure 1-2 : Évolution de la technologie OLED au cours du temps .....	30
Figure 1-3 : Évolution de l'efficacité lumineuse en Lm/W des différentes technologies d'éclairage [8] .....	31
Figure 1-4 : Diagramme de chromaticité CIE 1931 (x, y) (a) et courbes représentant la réponse chromatique d'un observateur normalisé (x, y et z) (b) .....	32
Figure 1-5 : Diagramme de bande d'un matériau quelconque (a), et bande de valence et de conduction d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant (b) .....	33
Figure 1-6 : Formule développée (à gauche) et diagramme d'orbitale moléculaire sous la théorie du lien de valence (à droite) de l'éthylène [13] .....	34
Figure 1-7 : Exemple de petites molécules (a) et de polymères (b) utilisés dans les OLEDs .....	35
Figure 1-8 : Représentation sous forme de diagramme énergétique d'un semi-conducteur organique avant contact (a) et après contact .....	36
Figure 1-9 : Courbe I/V typique d'une diode (a) et variation du diagramme de bande lors de l'application d'un champ externe négatif (b) ou positif avec $V = V_0$ (c) ou $V > V_{seuil}$ (d) .....	37
Figure 1-10 : Diagramme de transition de Perrin-Jablonski .....	38
Figure 1-11 : Représentation d'un électron de spin Up (à gauche) et Down (à droite) .....	39
Figure 1-12 : Représentation d'un état neutre (a) et d'un polaron négatif et positif (b) .....	41
Figure 1-13 : Étapes de base de l'électroluminescence : (1) injection des porteurs de charges, (2) transport, (3) formation d'un exciton, (4) désexcitation radiative de l'exciton .....	41
Figure 1-14 : Diagrammes énergétiques des différents types de contacts possibles entre un métal et un matériau semi-conducteur organique : (a) sans contact, (b) contact neutre, (c) contact bloquant, (d) contact ohmique .....	42
Figure 1-15 : Diagramme énergétique d'un contact métal-matériau SC organique avant (a) et après (b) contact .....	43
Figure 1-16 : Mécanismes d'injection de charges possibles à l'interface entre un métal et un matériau semi-conducteur organique : (i) thermoélectronique, (ii) assisté par effet de champ, (iii) par effet tunnel et (iv) grâce à la présence de pièges présents à l'interface métal-matériau SC organique .....	44
Figure 1-17 : Courbe type log J en fonction de log V suivant la loi de Mott-Gurney .....	47
Figure 1-18 : Schéma des deux mécanismes de formation des excitons .....	49
Figure 1-19 : Représentation des différentes configurations de spins possibles pour les électrons et les trous (a) et de leurs combinaisons erronées possibles (b) .....	50
Figure 1-20 : Représentation des quatre états que peuvent prendre les excitons au sein d'une OLED .....	51
Figure 1-21 : Illustration des mécanismes de croisement intersystème inversé (CISI), ou fluorescence retardée, par TTA-S (a) et TDAF (b) .....	52
Figure 1-22 : Représentation des mécanismes de transferts Dexter (a) et Förster (b) .....	54
Figure 1-23 : Illustration des différents mécanismes pouvant avoir lieu dans une OLED fluorescente .....	56
Figure 1-24 : Représentation de la formation d'un porteur de charge « chaud » par l'annihilation d'un exciton singulet .....	56
Figure 1-25 : Illustration des différents mécanismes pouvant avoir lieu dans une OLED phosphorescente .....	57
Figure 1-26 : Représentation des différents types de transferts TTA : Dexter et Förster .....	57
Figure 1-27 : Courbe type du rendement quantique externe (RQE) en fonction de la densité de courant (J), avec $J_0$ correspondant à une diminution du RQE de 50% .....	58

Figure 1-28 : Diagramme de bandes (a) d'une monocouche (émissive transporteuse d'électrons), (b) d'une bicouche avec hétérojonction simple et (c) d'une multicouche avec hétérojonction double	59
Figure 1-29 : Diagramme énergétique type d'une OLED	61
Figure 2-1 : Paramètres et courbes du programme d'irradiation utilisé pour la complexation par microondes	74
Figure 2-2 : Méthodes de calculs des différents états et transitions d'une molécule phosphorescente	75
Figure 2-3 : Représentation schématique d'une couche fermée (à gauche) et des couches ouvertes simulables ou non des états excités (à droite)	76
Figure 2-4 : Configuration des orbitales moléculaires des quatre transitions principales pouvant s'effectuer au sein d'un hypothétique complexe métallique $[(L_1)M(L_2)]$ [29]	76
Figure 2-5 : Structure cristallographique du [Pt ttb] (a) présentant l'arrangement par paires des molécules (b) et vue moléculaire du [Pt ttb] avec la notation des différents atomes le constituant (c)	77
Figure 2-6 : Simulation des bandes HOMO et LUMO à l'état fondamental ( $S_0$ ) du [Pt ttb] (à gauche) et du [Pt sal] (à droite) avec leurs énergies respectives	78
Figure 2-7 : Spectres d'absorption du [Pt ttb] et du [Pt sal] dans du chloroforme à $2.10^{-5}$ mol/L en fonction des longueurs d'onde (a) ou de l'énergie (b). Le début de l'absorption (onset) est indiqué sur le graphique par des droites en pointillés.	79
Figure 2-8 : Spectre UV-Vis simulé du [Pt ttb] et les NTOs associées pour une force d'oscillation de plus de 0,02.	80
Figure 2-9 : Spectre d'absorption du [Pt ttb] (a) et du [Pt sal] (b) à 0,01 g/L pour un temps $t = 0$ de référence et quatre jours après.	82
Figure 2-10 : Spectre d'émission du [Pt ttb] et du [Pt sal] dans le chloroforme à $2.10^{-5}$ mol/L ( $\lambda_{excitation} = 390$ nm) en fonction des longueurs d'onde (a) et des énergies (b)	82
Figure 2-11 : HOMO/LUMO et UNO/UNO + 1 du [Pt ttb] simulés par DFT et U-DFT et leurs énergies correspondantes	83
Figure 2-12 : Spectres d'absorption et d'émission du [Pt ttb] (respectivement en noir en en rouge) et du [Pt sal] (respectivement en bleu et en orange)	84
Figure 2-13 : Courbes de voltammétrie cyclique du [Pt ttb] et du [Pt sal] dans le chloroforme $10^{-3}$ M + 0,1 mol/L de $(nBu_4N)[PF_6]$ sur un microdisque de platine à 0,2 V/s	85
Figure 2-14 : SOMOs et distributions de densités de spins du couple redox du [Pt ttb]. En haut : SOMOs du [Pt ttb] <sup>+</sup> (à gauche) et du [Pt ttb] <sup>-</sup> (à droite). En bas : Distribution de densité de spin de [Pt ttb] <sup>+</sup> (à gauche) et du [Pt ttb] <sup>-</sup> (à droite)	86
Figure 2-15 : Courbes ATD (en bleu) et ATG (en rouge) du [Pt ttb] (a) ( $m = 1,666$ mg ; $T_d = 390$ °C) et du [Pt sal] (b) ( $m = 3,070$ mg ; $T_d = 375$ °C) sous azote (100 mL/min) avec un chauffage de 30 °C à 600 °C à 10 °C/min	87
Figure 2-16 : Courbe DSC du [Pt ttb] (1,2 mg) sous hélium (30 mL/min) avec un chauffage de 22 °C à 250 °C à 10 °C/min	87
Figure 2-17 : Comparaison des spectres d'absorption (a) et d'émission (b) du [Pt ttb] en solution dans du chloroforme à $2.10^{-5}$ mol/L et sous forme de film	88
Figure 3-1 : Spectre d'émission brut de l'Alq <sub>3</sub> (a) et comparaison des spectres normalisés d'émission de l'Alq <sub>3</sub> et d'absorption du [Pt ttb] et du [Pt sal] (b)	98
Figure 3-2 : Spectres d'émission normalisés du [Pt ttb] et du [Pt sal] dans le chloroforme à $2.10^{-5}$ mol/L ( $\lambda_{excitation} = 520$ nm)	98
Figure 3-3 : Représentation des niveaux énergétiques des bandes HOMO et LUMO du [Pt ttb] et du [Pt sal] au sein d'une couche d'Alq <sub>3</sub>	99
Figure 3-4 : Représentation des niveaux T1 du [Pt ttb] et du [Pt sal] et des niveaux S1 et T1 d'Alq <sub>3</sub> (a) et spectre d'émission de l'Alq <sub>3</sub> en fonction de l'énergie (b)	99
Figure 3-5 : Représentation du digramme d'énergie de deux couches : le NPD et l'Alq <sub>3</sub>	100

Figure 3-6: Représentation du diagramme énergétique autour du PEDOT:PSS.....	101
Figure 3-7 : Représentation des structures réalisées : monocouche (a) et bicouche (b).....	102
Figure 3-8: Épaisseurs de différentes structures créées : monocouche (a) et bicouche (b).....	103
Figure 3-9 : Illustration de techniques de dépôt par voie humide : (a) impression par jet [60], (b) enduction par trempage [61] et (c) roll-to-roll [62].....	105
Figure 3-10 : Illustration de techniques de dépôt par voie sèche : (a) canon à électrons [59] et (b) pulvérisation cathodique [66].....	106
Figure 3-11 : Illustration d'un dépôt par enduction centrifuge (ou spin coating).....	107
Figure 3-12 : Photographie d'un substrat d'ITO recouvert de PEDOT:PSS déposé par spin coating présentant des « comètes » .....	107
Figure 3-13 : Spectres d'absorption d'Alq <sub>3</sub> dans du chloroforme à 0,1 g/L à t = 0, t = 0 après ajout d'une goutte de HCl (2 mol/L), et à t = 4 jours .....	108
Figure 3-14 : Illustration d'une enceinte d'évaporation par sources thermiques .....	109
Figure 3-15 : Photographies de la technique de mesure des angles de contact via Digidrop® : avant le dépôt (a) avec la calibration de la goutte, et après dépôt (b) avec mesure de l'angle de contact $\theta$ .....	112
Figure 3-16 : Angle de contact d'une goutte d'eau (100 $\mu$ L) sur un substrat d'ITO ayant subi différents nettoyages : avec (+) et sans (-) chauffage (T) des solvants utilisés, avec (+) et sans (-) ultrasons des bains, et passés sous UVO <sub>3</sub> .....	113
Figure 3-17 : Photographie des substrats d'ITO photolithographiés utilisés pour la réalisation des OLEDs .....	117
Figure 3-18: Représentation des différentes étapes de réalisation des dispositifs.....	118
Figure 3-19 : Photographie de substrats types réalisés lors de cette étude .....	118
Figure 3-20 : Photographies du montage utilisé pour les caractérisations électriques des OLEDs : plaque de mesure (à gauche) et sourcemètre (à droite).....	119
Figure 3-21 : Courbe I/V type d'une OLED (a), à partir de laquelle la courbe J/V peut être calculée (b).....	119
Figure 3-22 : Photographie du montage de caractérisation lumineuse des OLEDs .....	120
Figure 3-23 : Géométrie utilisée pour déterminer la luminance énergétique en un point sur une surface d'intérêt dans une direction spécifique [83] .....	121
Figure 3-24 : Réponse photonique de l'œil humain $V(\lambda)$ .....	122
Figure 3-25 : Spectres d'électroluminescence normalisés (a) et schéma d'illustration (b) d'une OLED présentant une microcavité conduisant à l'obtention de différentes couleurs selon l'angle de mesure.....	123
Figure 3-26 : Diagramme de chromaticité CIE 1931 (x, y) (a) et courbes représentant la réponse chromatique d'un observateur normalisé (x, y et z) (b).....	125
Figure 4-1 : Mesures L/V (a) et J/V (b) des OLEDs bicouches .....	134
Figure 4-2 : Spectres de photoluminescence ( $\lambda_{ex} = 390$ nm) (a) et d'électroluminescence (b) de <b>N/A</b> .....	135
Figure 4-3 : Spectres de photoluminescence ( $\lambda_{ex} = 390$ nm) (a) et d'électroluminescence réalisé à 14 V (b) de <b>A</b> .....	136
Figure 4-4 : Spectres d'électroluminescences de <b>N/A(ttbb)</b> (a) et <b>N/A(sal)</b> (b) réalisés à 14 V .136	
Figure 4-5 : Courbes L/J (a) et $Le/J$ (b) pour <b>N/A</b> , <b>N/A(ttbb)</b> et <b>N/A(sal)</b> .....	137
Figure 4-6 : Représentation des coordonnées chromatiques des différentes OLEDs selon le CIE .....	139
Figure 4-7 : Coordonnées chromatiques (x à gauche et y à droite) en fonction de la tension de <b>N/A</b> , <b>N/A(ttbb)</b> et <b>N/A(sal)</b> .....	139
Figure 4-8 : Rendement de <b>A</b> , <b>A(ttbb)</b> et <b>A(sal)</b> en fonction de la densité de courant.....	140
Figure 4-9 : Mesures L/V (a) et J/V (b) des OLEDs monocouches .....	141
Figure 4-10 : Comparaison des spectres de photoluminescence ( $\lambda_{ex} = 390$ nm) de <b>A</b> , <b>A(ttbb)</b> et <b>A(sal)</b> normalisés .....	141

Figure 4-11 : Représentation de l'émission à l'intérieur de la couche d'Alq <sub>3</sub> pour <b>A</b> (a), <b>A(sal)</b> (b) et <b>A(ttbb)</b> (c) .....	142
Figure 4-12 : Courbes L/V de <b>A</b> et <b>A(ttbb ligand)</b> (a) et comparaison des spectres d'électroluminescence de <b>A</b> , <b>N/A</b> et <b>A(ttbb ligand)</b> réalisés à 14 V (b).....	142
Figure 4-13 : Représentation des différentes structures réalisées pour la détermination de la zone de recombinaison .....	144
Figure 4-14 : Spectres d'électroluminescence bruts (a) et normalisés (b) des OLEDs S1 à S7 réalisés à 10 V .....	145
Figure 4-15 : Courbes J/V des structures <b>S1</b> à <b>S7</b> .....	147
Figure 4-16 : Courbes J/V en tension positive et négative pour <b>A</b> et les deux états de <b>A(ttbb)</b> , avec J en échelle logarithmique .....	149
Figure 4-17 : Courbes  Z /f de <b>A</b> et des deux états de <b>A(ttbb)</b> réalisées à 5 V .....	150
Figure 4-18 : Circuit équivalent d'une OLED.....	150
Figure 4-19 : Courbes C/V de <b>A</b> et <b>A(ttbb)</b> dans ses deux états obtenus à 1 000 Hz.....	151
Figure 4-20 : Comparaison des courbes J/V des deux états de <b>A(ttbb)</b> montrant les trois parties de ces courbes : (i) bistable, (ii) NDR, (iii) monostable .....	152
Figure 4-21 : Représentation du diagramme énergétique pouvant expliquer les différents mécanismes proposés dans les deux états de <b>A(ttbb)</b> : (i) bistable, (ii) NDR, (iii) monostable.....	153
Figure 4-22 : Courbes L/V des deux états ON et OFF de <b>A(ttbb)</b> .....	154
Figure 4-23 : Comparaison des courbes J/V de <b>A(ttbb)</b> dans un état initial et après son passage pendant 10 minutes à 80 °C.....	154
Figure 4-24 : Comparaison des courbes J/V de <b>A(ttbb)</b> dans un état initial et après exposition à la lumière pendant 10 minutes (a) et 30 minutes (b) .....	155
Figure 4-25 : Courbes J/V (a) et L/V (b) de <b>A</b> , <b>A(ttbb)</b> , <b>N(10)/A(ttbb)</b> et <b>N/A(ttbb)</b> à l'état ON .....	156
Figure 4-26 : Courbe de rendement lumineux en fonction de la tension de <b>N/A(ttbb)</b> .....	158
Figure 4-27 : Courbes de courant et de luminance en fonction du temps de <b>N/A</b> (a) et de <b>N/A(ttbb)</b> (b) mesurées à 8 V, lors d'un stress thermique de 80 °C.....	159
Figure 4-28 : Exemple de courbe de courant en fonction du temps mesurée sous stress électrique avec les courbes de tendance des décroissances rapide et lente (a) et présentation de l'extrapolation de la décroissance lente pour déterminer le temps de demi-vie (b) .....	160
Figure 4-29 : Courant mesuré pour <b>A</b> (a) et <b>A(ttbb)</b> (b) en fonction du temps sous stress électrique à 8 V .....	161
Figure 4-30 : Courbes I/I <sub>0</sub> en fonction du temps de <b>A</b> et <b>A(ttbb)</b> sous un stress électrique de 8 V .....	162
Figure 4-31 : Comparaison des courbes I/V de <b>A(ttbb)</b> initiale, après 21 h à 8 V, et 316 h après le stress électrique.....	162
Figure 4-32 : Courbes de courant en fonction du temps de <b>N/A</b> (a) et <b>N/A(ttbb)</b> (b) sous stress électrique à 8 V .....	163
Figure 4-33 : Comparaison des courbes de courant normalisées de <b>N/A</b> et <b>N/A(ttbb)</b> sous stress électrique à 8 V .....	163
Figure 4-34 : Courbes de courant en fonction du temps de <b>N/A</b> (a) et <b>N/A(ttbb)</b> (b) sous stress électrique à 12 V .....	164
Figure 4-35 : Courbes de courant en fonction du temps de <b>A(ttbb)</b> sous un stress électrique à 10V (a) et à 13V (b) .....	164
Figure 4-36 : Zoom de la courbe du courant en fonction du temps de <b>N/A(ttbb)</b> sous stress électrique à 8 V .....	165
Figure 4-37 : Représentation des mécanismes proposés menant à la dégradation réversible observée pour <b>N/A(ttbb)</b> sous stress électrique .....	166
Figure 4-38 : Courbes de courant en fonction du temps de <b>N/A</b> (a) et <b>N/A(ttbb)</b> (b) sous stress électrique à 8 V et thermique à 80 °C.....	167

Figure 4-39 : Comparaison des courbes de courant normalisées en fonction du temps de <b>N/A</b> et <b>N/A(ttb)</b> sous stress électrique à 8 V et thermique à 80 °C normées .....	167
Figure 4-40 : Comparaison des spectres d'électroluminescence à 14 V de <b>N(ttb)/A</b> , <b>N/A</b> et <b>N/A(ttb)</b> (a) et représentation des coordonnées chromatiques selon le CIE du <b>N(ttb)/A</b> (b) à 10 V (rond), 12 V (triangle) et 14 V (carré).....	169
Figure 4-41 : Comparaison des courbes J/V (a) et <i>Le</i> /V (b) de <b>N(ttb)/A</b> , <b>N/A</b> et <b>N/A(ttb)</b> .	169
Figure 4-42 : Photographies illustrant le passage d'une émission de couleur jaune à rouge de <b>N(ttb)/A</b> .....	170
Figure 4-43 : Spectres d'électroluminescence de <b>N(ttb)/A</b> dans le temps pour différentes tensions .....	171
Figure 4-44 : Comparaison des courbes de luminance en fonction du temps (a) et du pourcentage dans le temps de la composante verte par rapport à la composante rouge (b) à 8, 10 V, 12 et 14 V de <b>N(ttb)/A</b> .....	171
Figure 4-45 : Représentation de l'évolution des coordonnées chromatiques selon le CIE du <b>N(ttb)/A</b> à 12 V (a) et 14 V (b) dans le temps (flèches) .....	172
Figure 4-46 : Représentation sous forme de diagramme énergétique du mécanisme se déroulant dans <b>N/A</b> (a) et <b>N(ttb)/A</b> lors de l'augmentation de la tension (i), (ii) et (iii).....	172
Figure 4-47 : Évolution de la luminance (a) et du spectre d'électroluminescence à 14 V (b) de <b>N(ttb)/A</b> après 10 minutes à 14 V (OLED rouge).....	173
Figure 4-48 : Spectres d'électroluminescence de <b>N/A</b> dans le temps pour différentes tensions.	174
Figure 4-49 : Comparaison des courbes de luminance en fonction du temps à 8, 10 V, 12 et 14 V de <b>N/A</b> .....	175
Figure 4-50 : Comparaison des d'intensités d'émission normalisées ( <i>Les/Les0</i> ) des composantes vertes de <b>N(ttb)/A</b> (552 nm) et de <b>N/A</b> (548 nm) à 8 V et 10 V (a) et à 12 V et 14 V (b) .....	175
Figure annexe 1 : Spectre RMN <sup>1</sup> H de la base de Schiff N,N"-bis-(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-1,2-phenylenediamine) (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25°C) .....	193
Figure annexe 2 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du [Pt(II)(tetra-tert-butylsalophen)] (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C) .....	193
Figure annexe 3 : Spectre RMN <sup>13</sup> C du [Pt(II)(tetra-tert-butylsalophen)] (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 20 °C) .....	194
Figure annexe 4 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du [Pt(II) salophen] (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C) .....	194
Figure annexe 5 : Spectre RMN <sup>1</sup> H de l'Alq <sub>3</sub> (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 20 °C) .....	195
Figure annexe 6 : Spectre RMN <sup>1</sup> H d'un film solubilisé d'Alq <sub>3</sub> : [Pt dtb] (19:1) (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 20 °C) .....	196
Figure annexe 7 : Spectre RMN <sup>1</sup> H d'un film solubilisé d'Alq <sub>3</sub> : [Pt sal] (19:1) (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 20 °C) .....	196
Figure annexe 8 : Dessin, avec les côtes en millimètres, et photos des substrats d'ITO (a) et des caches utilisés pour les dépôts de couches organiques (b) et de la cathode (c).....	197
Figure annexe 9 : Spectres d'électroluminescence de <b>A(ttb)</b> (a) et de <b>A(sal)</b> (b) réalisés à 14 V.	197
Figure annexe 10 : Spectre d'électroluminescence de <b>S5.5</b> réalisé à 14 V.....	198
Figure annexe 11 : Comparaison des courbes J/V (a) et <i>Le</i> /V (b) de <b>N/A(ttb)</b> et <b>S5.5</b> .....	198
Figure annexe 12 : Spectres d'électroluminescence d'une OLED de structure ITO(100 nm)/MoO <sub>3</sub> (10 nm)/NPD(55 nm)/Alq <sub>3</sub> : [Pt ttb](25 nm)/Alq <sub>3</sub> (60 nm)/Ca(100 nm).....	198
Figure annexe 13 : Courbe J/V expérimentale de <b>A(ttb)</b> à l'état ON dans la région 0-5 V qui fit le modèle de conduction de Poole-Frenkel ( $\ln(J/V^{1/2}) \propto V^{1/2}$ ) .....	199
Figure annexe 14 : Extrapolation des courbes de tendance de dégradation lente de <b>A</b> (a) et <b>A(ttb)</b> (b) pour un stress électrique de 8 V afin de déterminer leur temps de demi-vie .....	199
Figure annexe 15 : Extrapolation des courbes de tendance de dégradation lente de <b>N/A</b> (a) et <b>N/A(ttb)</b> (b) pour un stress électrique de 8 V afin de déterminer leur temps de demi-vie.....	199

Figure annexe 16 : Extrapolation des courbes de tendance de dégradation lente de <b>N/A</b> (a) et <b>N/A(ttbb)</b> (b) pour un stress électrique de 8 V et un stress thermique de 80 °C afin de déterminer leur temps de demi-vie.....	200
Schéma 2-1 : Formule chimique générale d'une base de Schiff.....	70
Schéma 2-2 : Formule topologique du ligand Salen (a) et du ligand salophen (b) où <b>R1</b> , <b>R2</b> , <b>R3</b> et <b>R4</b> correspondent à des substituants.....	71
Schéma 2-3 : Formule topologique du complexe de type bisalophen .....	71
Schéma 2-4 : Représentation moléculaire du [Pt salophen] (a) et du [Pt(II)(tetra-tert-butylsalophen)] (b).....	72
Schéma 2-5 : Synthèse du [Pt(II)(tetra-tert-butylsalophen)] : synthèse du ligand et complexation du platine(II) .....	73
Schéma 3-1 : Représentation moléculaire du tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq <sub>3</sub> ) .....	97
Schéma 3-2 : Représentation moléculaire du N,N' -Di(1-naphthyl)-N,N' -diphényl-(1,1' -biphényl)-4,4' -diamine (NPD) .....	100
Schéma 3-3: Représentation moléculaire du Poly(3,4-éthylènedioxythiophène):Polystyrène sulfonate (PEDOT:PSS).....	101

## Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Performance de PHOLEDs de différentes couleurs à 1 000 Cd/m <sup>2</sup> d'après le SID 2012 [9] .....	31
Tableau 2-1 : Longueurs de liaison (Å), angles (°) et angle dièdre (°) du [Pt ttb] sélectionnés pour les données obtenues par rayons X et par calculs DFT dans l'état fondamental <b>S0</b> et dans l'état triplet le plus bas <b>T1</b> .....	78
Tableau 2-2 : Données photophysiques d'absorption des complexes [Pt ttb] et [Pt sal] dans le chloroforme.....	79
Tableau 2-3 : Énergie d'excitation, longueur d'onde, force de l'oscillation, et caractère de certaines des transitions du [Pt ttb] et du [Pt sal] simulées ( <b>L<sub>1</sub></b> correspond à la partie phénolate du ligand, <b>L<sub>2</sub></b> à la partie phényldiamine, et <b>L<sub>3</sub></b> au ligand de salophen dans son intégralité) .....	81
Tableau 2-4 : Propriétés électrochimiques du [Pt ttb] et du [Pt sal] .....	85
Tableau 3-1: Liste des structures d'OLEDs réalisées et de leurs abréviations .....	104
Tableau 3-2 : Récapitulatif des méthodes de dépôt utilisables selon les matériaux .....	106
Tableau 4-1 : Comparaison des luminances et densités de courant mesurées à 14 V pour <b>N/A</b> , <b>N/A(ttbb)</b> et <b>N/A(sal)</b> .....	133
Tableau 4-2 : Comparaison des longueurs d'onde maximales (en nm) des spectres d'émission de l'Alq <sub>3</sub> , du [Pt ttb] et du [Pt sal] mesurés en solution, par photoluminescence, et par électroluminescence .....	137
Tableau 4-3 : Coordonnées chromatiques des différentes structures d'OLEDs .....	139
Tableau 4-4 : Liste récapitulative des structures réalisées pour la détermination de la zone de recombinaison et leur abréviation.....	144
Tableau 4-5 : Valeurs de <b>R<sub>v</sub></b> et de <b>R<sub>c</sub></b> pour <b>A</b> et les deux états de <b>A(ttbb)</b> relevées sur les courbes de la Figure 4-17 .....	150
Tableau annexe 1 : Angles de contact d'une goutte d'eau en fonction sa taille sur une surface d'ITO traitée.....	195
Tableau annexe 2 : Angles de contact d'une goutte d'eau ou de PEDOT:PSS en fonction de sa taille sur une surface d'ITO traitée.....	195





## Introduction

---

Depuis une trentaine d'années, la recherche dans le domaine de l'électronique organique a considérablement progressé en raison des applications potentielles innovantes et variées. On peut, entre autres, citer l'évolution des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs). Leurs performances ont été optimisées en peu de temps, si bien que les OLEDs blanches concurrençaient déjà l'éclairage par incandescence et halogène au début des années 2000. De nos jours, des panneaux lumineux de grande taille pour l'éclairage de bureau ont vu le jour et prennent le pas sur les LEDs pour certaines applications.

Cependant, c'est dans le domaine de l'affichage que les OLEDs ont connu leur plus grand essor. Des technologies hybrides (silicium-organique), associant des OLEDs et transistors à effet de champ, sont maintenant commercialisées, et utilisées dans de nombreuses applications usuelles telles que des écrans de télévision incurvés (Sony, LG, ...) ou encore des écrans de téléphones (Samsung). De plus, des écrans pliables performants sont à l'étude pour de futures commercialisations, ainsi que l'intégration d'écrans transparents dans les vitrages.

Deux types de matériaux peuvent être utilisés pour la réalisation de ces OLEDs : des matériaux fluorescents et phosphorescents. Les premiers matériaux utilisés pour la réalisation d'OLEDs étaient fluorescents, mais de nos jours la combinaison de ces deux matériaux est privilégiée. Il est en effet possible d'améliorer l'émission des OLEDs et de moduler leur couleur par le dopage de matériaux fluorescents à l'aide de matériaux phosphorescents. La collaboration de chimistes, qui peuvent synthétiser de nouveaux matériaux, avec les physiciens, qui déterminent les caractéristiques optimales que doivent posséder ces matériaux, peut conduire à la réalisation de dispositifs performants. Elle permet également de fabriquer des OLEDs de couleurs variées. La réalisation d'OLED émettant une lumière de couleur rouge présente un intérêt tout particulier pour des applications d'affichage dans le secteur de la sécurité ou l'automobile. Cependant, de par sa nature, une émission pure et stable dans le rouge, avec de bons rendements, est difficile à obtenir, la présence de phénomènes d'extinction étant plus importante dans cette région spectrale.

Cette thèse aborde la synthèse et la caractérisation de complexes de platine(II), ainsi que leur intégration au sein d'OLEDs, dans le but d'obtenir une lumière rouge pur et stable. Ce projet est issu de la collaboration de deux laboratoires partenaires : les synthèses et l'étude des complexes ont été effectuées au Laboratoire de Chimie et de Coordination (LCC), et la fabrication des OLEDs et leur caractérisation dans le Laboratoire PLAsma et Conversion d'Énergie (LAPLACE).

Le manuscrit comprend quatre chapitres. Le premier chapitre décrit la structure et le fonctionnement des OLEDs, et permettra d'introduire les différentes problématiques liées à la fabrication de dispositifs émettant dans le rouge ( $> 650$  nm). Le second chapitre présente le choix et la synthèse des complexes de platine(II), ainsi que leurs caractérisations. Ces résultats ont guidé le choix des matériaux qui constitueront les OLEDs décrites dans le chapitre suivant. Les procédés de fabrication et les protocoles ayant été utilisés lors de cette étude sont présentés dans le chapitre 3. Le dernier chapitre est consacré à l'étude des performances des OLEDs réalisées, et à l'étude des différents mécanismes associés aux propriétés électriques et optiques des OLEDs rouge.





# Chapitre 1 : Généralités sur les OLEDs

Dans ce chapitre, la définition d'une OLED et son contexte historique seront tout d'abord abordés, puis son fonctionnement et sa structure seront expliqués.

## 1.1. Définition

Une diode électroluminescente organique (ou OLED pour Organic Light Emitting Diode) est un dispositif électrique permettant l'émission de lumière lors de l'application d'une tension à ses bornes. Elle est constituée d'un empilement de couches organiques minces, prises en sandwich entre deux électrodes, dont l'une au moins est transparente et permet la transmission de la lumière émise (Figure 1-1). Les produits organiques composant cette dernière sont le plus souvent sensibles à l'environnement (air et humidité). L'empilement qu'ils constituent est protégé par une couche d'encapsulation.

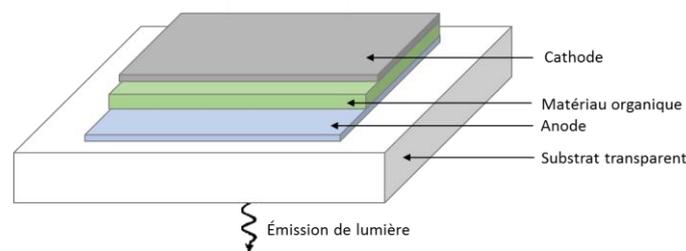


Figure 1-1 : Schéma d'une OLED

## 1.2. Historique des OLEDs

L'histoire des OLEDs commence dans les années 1950 (Figure 1-2), en France, lors de la première observation d'électroluminescence dans des couches minces de cristal d'acridine et de quinacrine par Bernanose *et al.* [1]. En 1977, Shirakawa *et al.* mettent en œuvre un des premiers polymères à haute conductivité, en dopant le polyacétylène avec de l'iode [2]. Ils recevront, en 2000, le Prix Nobel de chimie pour « la découverte et le développement des polymères conducteurs ». Dans les années 1980, l'entreprise Kodak travaille sur le développement de dispositifs bicouches déposés en phase vapeur et composés de matériaux électroluminescents. Cela mènera en 1987 à la première OLED bicouche de Diamine/Alq<sub>3</sub>, avec un rendement quantique externe (RQE) de 1%, réalisée par Tang et VanSlyke [3]. En 1990, Burroughes *et al.* présentent la première OLED fabriquée à base de polymère [4]. Cette découverte conduit, en 1994, à la réalisation de la première OLED blanche (ou WOLED pour White light-emitting organic electroluminescent devices) par Kido *et al.* [5].

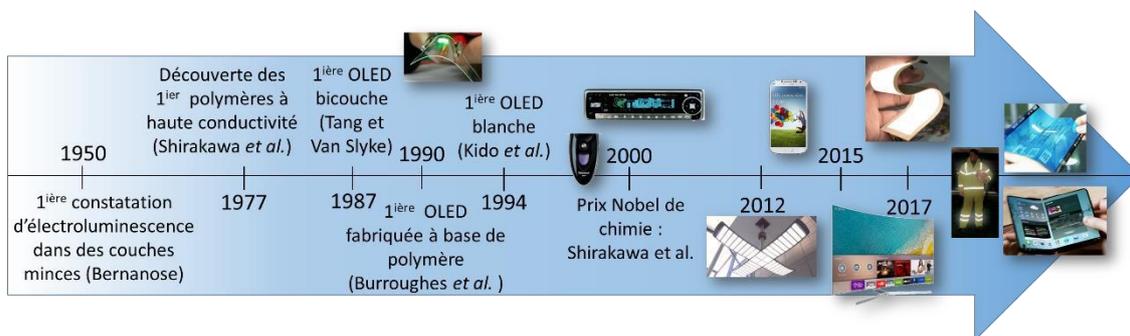


Figure 1-2 : Évolution de la technologie OLED au cours du temps

Depuis les années 2000, de nombreuses recherches sont menées sur les OLEDs. Ces dispositifs possèdent de nombreux avantages, même si leurs performances sont faibles comparées à celles des dispositifs inorganiques [6]. De fait, leur durée de vie est largement inférieure à celle des LEDs (10 000 heures pour les OLEDs contre plus de 20 000 heures pour les LEDs), de même que leur efficacité lumineuse (100 lm/W pour les OLEDs contre plus de 150 lm/W pour les LEDs). Toutefois, l'amélioration de ces dernières est encourageante pour l'avenir (Figure 1-3). Les matériaux organiques peuvent être déposés sur de nombreux types de substrats, et la création de films souples avec ces derniers permet la réalisation de dispositifs flexibles, avantage majeur sur les LEDs. Les OLEDs présentent aussi l'avantage de ne pas avoir besoin de systèmes optiques, tels que des réflecteurs et diffuseurs, pour être utilisées. Malgré leur prix de fabrication encore élevé (environ 200€ pour un panneau d'éclairage de 10 x 10 cm), leur facilité d'intégration dans certains systèmes, notamment d'affichage, rend ces dispositifs attractifs. Du fait de leurs avantages, et de la concurrence entre certaines entreprises dans le domaine des OLEDs, l'intégration de ces dernières au sein de produits commercialisés a pu être constatée depuis le début des années 2000 (Figure 1-2), comme dans des afficheurs simples commercialisés par Pioneer ou Philips par exemple. À partir de 2012, elles ont été intégrées dans des afficheurs plus complexes, tels que dans les écrans de téléphone portable Samsung. En 2015, des écrans de télévisions de grande taille utilisant la technologie OLED ont vu le jour [7]. Un autre avantage des OLEDs est leur faible consommation d'énergie pour l'affichage (30 à 60% de moins selon les couleurs affichées), rendant ces sources de lumière très attrayantes au vu des différentes normes écologiques qui se mettent peu à peu en place. Les OLEDs sont ainsi utilisées comme source de lumière dans certaines applications nécessitant un éclairage faible (objets de décoration), parfois transparent (intégration dans les vitrages), et surtout peu coûteux en énergie.

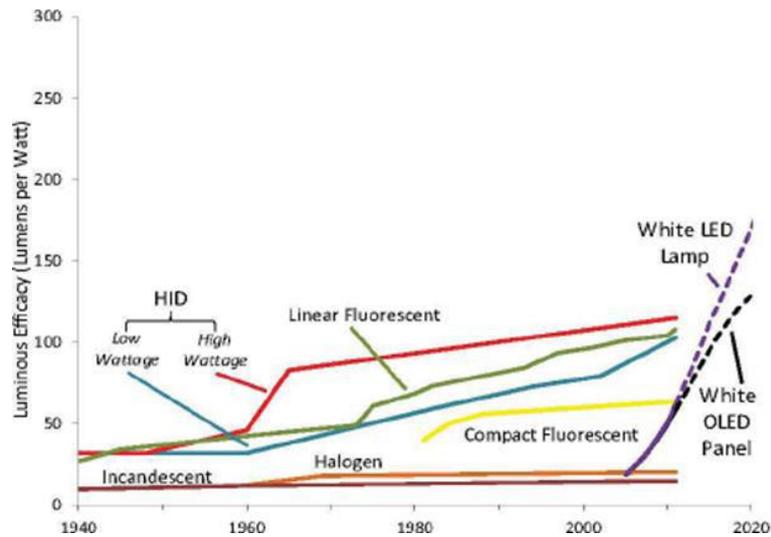


Figure 1-3 : Évolution de l'efficacité lumineuse en Lm/W des différentes technologies d'éclairage [8]

Tableau 1-1 : Performance de PHOLEDs de différentes couleurs à 1 000 Cd/m<sup>2</sup> d'après le SID 2012 [9]

Couleur	Coordonnées de couleur CIE (1931)	Rendement lumineux (Cd/A)	Durée de vie en fonctionnement (h)	
			$\tau_{95\%}$	$\tau_{50\%}$
Rouge profond	(0,69 ; 0,31)	17	14 000	250 000
Rouge	(0,64 ; 0,36)	30	50 000	900 000
Jaune	(0,44 ; 0,54)	81	85 000	1 450 000
Vert	(0,34 ; 0,62)	85	18 000	400 000
Bleu	(0,18 ; 0,42)	50	700	20 000

À titre indicatif, le *Tableau 1-1* ci-dessus rassemble les performances d'OLEDs phosphorescentes (PHOLEDs), de différentes couleurs, réalisé en 2012 [9]. On peut y trouver les coordonnées chromatiques, définies selon la Commission internationale de l'éclairage (CIE) en 1931, le rendement lumineux, ainsi que les durées de vie en fonctionnement d'OLEDs. Les coordonnées CIE sont une représentation, sur un graphique 2D (x et y), de la chrominance que peuvent prendre les OLEDs (*Figure 1-4a*). Elles seront abordées plus tard dans ce manuscrit (cf. *3.4.2 Caractérisation lumineuse*). Retenons ici qu'elles donnent la couleur exacte des OLEDs. Elles sont associées au rendement lumineux (en Cd/A), rapport des caractéristiques optiques en fonction de celles électriques (cf. *3.4.3 Rendements*), qui permet de quantifier les performances des OLEDs. Ces performances ne sont comparables entre elles uniquement pour des OLEDs de même couleur. En effet, le rendement lumineux, et plus particulièrement la mesure de la luminance (en Cd), prend en compte la sensibilité de l'œil humain à la lumière (*Figure 1-4b*). Cela explique que le rendement lumineux est très faible pour les grandes longueurs d'onde (rouge profond), augmente jusqu'à être maximal pour les longueurs d'onde avoisinant les 500 nm (vert), et diminue de nouveau pour les faibles longueurs d'onde (bleu) (*Tableau 1-1*). Le rendement lumineux dépend aussi du RQE. Nous

reviendrons sur ces notions (cf. 3.4 Méthodes de caractérisation). Pour le moment, notons que pour avoir un haut rendement lumineux dans le bleu, il faudrait un RQE beaucoup plus important. Or, la lumière bleue est difficile à obtenir, du fait du gap énergétique important qu'elle met en jeu [10]. Pour la lumière rouge, c'est l'inverse, l'énergie permettant son obtention étant faible, un grand nombre de mécanismes (vibrationnels) tend à diminuer la quantité de lumière émise [11]. Cela rend la réalisation d'OLED dans ce domaine spectral plus compliquée. Nous y reviendrons plus tard. Les durées de vie en fonctionnement ( $\tau_{95\%}$  et  $\tau_{50\%}$ ) des OLEDs présentées (Tableau 1-1) donnent des indications sur la dégradation des dispositifs au cours du temps. Les OLEDs jaunes étant souvent composées de plusieurs émetteurs (vert et rouge), les mécanismes de dégradation peuvent être différents, et donc plus lents, comparés aux autres couleurs, ce qui peut expliquer l'écart important de la durée de vie de ces dispositifs.

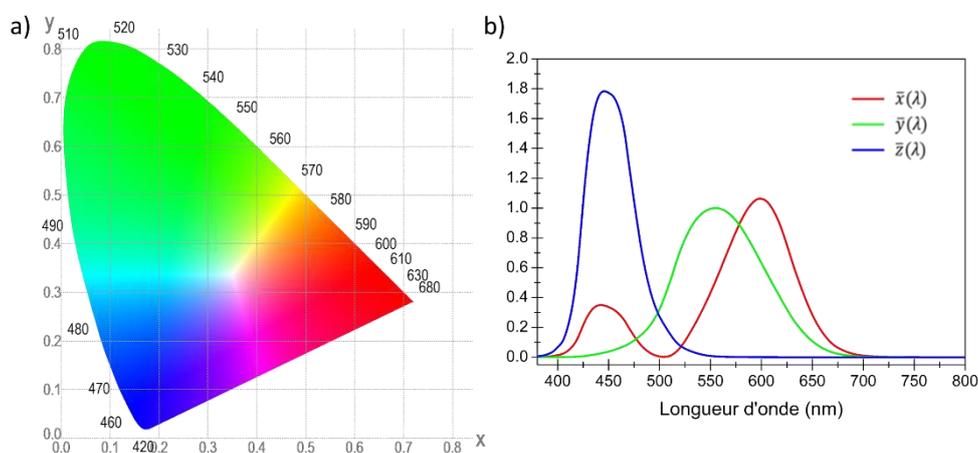


Figure 1-4 : Diagramme de chromaticité CIE 1931 ( $x, y$ ) (a) et courbes représentant la réponse chromatique d'un observateur normalisé ( $\bar{x}, \bar{y}$  et  $\bar{z}$ ) (b)

## 1.3. Matériaux semi-conducteurs et diodes électroluminescentes

Les dispositifs semi-conducteurs (SC) organiques ayant des propriétés similaires à leurs homologues inorganiques, nous commencerons par la description de ces derniers pour introduire les notions importantes, avant de recentrer la discussion sur les composés organiques.

### 1.3.1. Semi-conducteurs inorganiques

La théorie des bandes permet de modéliser de façon simple les valeurs d'énergies que peuvent prendre les électrons ( $e^-$ ) au sein d'un matériau. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles (bandes), lesquels sont séparés par des « bandes » d'énergie interdites où aucun électron ne peut résider. On parle alors de structure de bandes. Lors de l'application de cette théorie à un matériau, deux parties distinctes apparaissent : une partie où les bandes sont remplies par des électrons, et une autre vide de tout électron. On appelle la bande de plus haute énergie remplie en électrons bande de valence (BV), et

la bande la plus basse en énergie vide d'électrons bande de conduction (BC) (Figure 1-5a). Cette dénomination est donnée à partir du diagramme de bandes du matériau au zéro absolu (0 K). Le niveau de plus haute énergie contenant des électrons à 0 K est appelé niveau de Fermi ( $E_F$ ). [12]

La largeur de la bande interdite est définie pour le gap énergétique entre le haut de la BV et le bas de la BC. Lorsque la BC est partiellement remplie même à 0 K, il y a chevauchement avec la BV. Le gap est alors inexistant et une infime quantité d'énergie suffit à conduire les électrons au sein du matériau qui est qualifié de conducteur (Figure 1-5b). Au contraire, si la BC est vide et le gap trop large (supérieur à quelques électrons-volts (eV)), le matériau est dit isolant. Dans le cas où la BC est vide de tout électron, mais que le gap est suffisamment faible (inférieur à 3-4 eV), le matériau est isolant à température nulle, mais une élévation de cette dernière permet le passage d'électrons de la BV à la BC. La conductivité augmente avec la température et le matériau est défini comme semi-conducteur. Le passage d'un électron de la BV à la BC induit une lacune d'électron (on parle alors de trou ( $h^+$ )) dans la BV. Sous l'influence d'un champ électrique externe, un électron de valence voisin peut se déplacer au niveau de l'électron manquant, décalant ainsi cette lacune. Ce trou est alors capable de se mouvoir à travers le matériau et donc de conduire l'électricité.

Le terme « semi-conducteur » désigne donc la propriété qu'a un matériau à conduire les charges à température non nulle. Par abus de langage, on ne parlera pas de dispositif semi-conducteur, mais de semi-conducteur, en englobant le dispositif en entier. Cependant, on parlera bien de matériau semi-conducteur pour caractériser un matériau possédant la propriété de semi-conducteur.

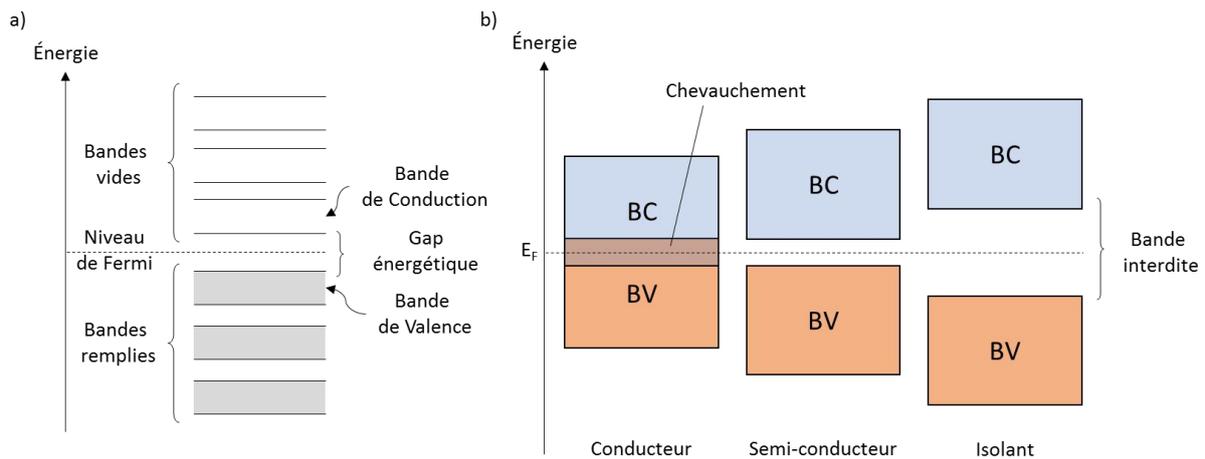


Figure 1-5 : Diagramme de bande d'un matériau quelconque (a), et bande de valence et de conduction d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant (b)

### 1.3.2. Semi-conducteurs organiques

Contrairement aux matériaux SC inorganiques, qui sont constitués d'un réseau d'atomes ordonnés (réseau cristallin) permettant une continuité dans le passage du courant, les matériaux SC organiques sont composés de molécules liées les unes aux autres par des liaisons faibles (de type Van der Waals), formant un réseau discontinu (amorphe). Ainsi, la mobilité ( $\mu$ ) des porteurs de charges, c'est-à-dire la propriété des électrons et des trous à traverser un matériau, est très inférieure à celles des matériaux SC inorganiques ( $\mu \cong 10^{-2} - 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$  pour les organiques contre  $\mu \cong 10^3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  pour le silicium). Ce réseau amorphe amène aussi des changements dans représentation des niveaux d'énergies que peuvent prendre les électrons. Pour mieux comprendre ces différences, revenons tout d'abord sur la définition du terme « organique ».

#### 1.3.2.1. Matériaux organiques

On dit qu'un matériau est organique lorsque ce dernier est composé essentiellement d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'azote, et d'oxygène. Du fait de leur configuration électronique, ces atomes peuvent former deux types de liaisons: des liaisons simples «  $\sigma$  » ou des liaisons doubles «  $\pi$  » (Figure 1-6). On distingue les orbitales moléculaires  $\pi$ , orbitales liantes en général occupées, et les orbitales moléculaires  $\pi^*$ , orbitales antiliantes souvent non occupées.

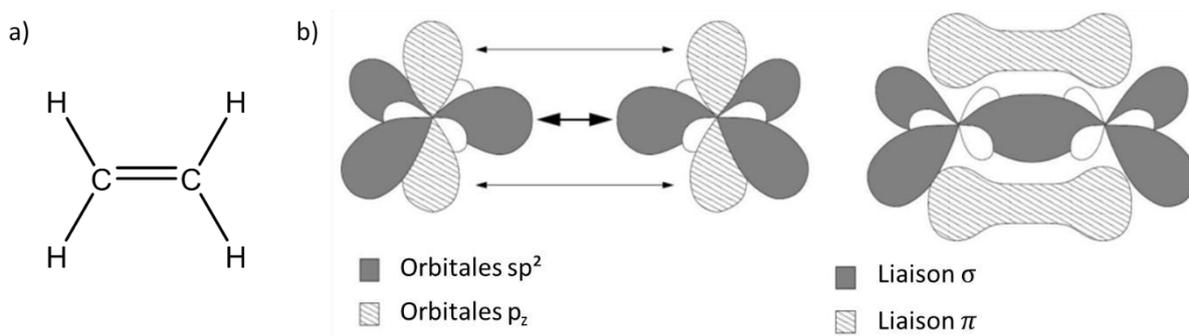


Figure 1-6 : Formule développée (à gauche) et diagramme d'orbitale moléculaire sous la théorie du lien de valence (à droite) de l'éthylène [13]

#### 1.3.2.2. $\pi$ -conjugaison

Le caractère semi-conducteur des matériaux SC organiques provient d'une alternance entre ces liaisons chimiques simples ( $\sigma$ ) et doubles ( $\pi$ ). Les molécules présentant cette spécificité sont dites  $\pi$ -conjuguées (Figure 1-7). On peut classer les matériaux organiques conjugués en deux familles : les matériaux de faible masse molaire (ou « petites molécules ») (de l'ordre de 1 000 g/mol) et les polymères.

Cette alternance de liaisons  $\sigma/\pi$  engendre la délocalisation des électrons présents dans le système  $\pi$ . Les électrons peuvent ainsi passer plus facilement d'un atome à l'autre amenant à une

forte conduction au sein d'une même molécule (intramoléculaire). À l'inverse, la conduction entre différentes molécules (intermoléculaire) est faible en comparaison. De fait, elle est assurée par des sauts entre les orbitales moléculaires (OM) de ces différentes molécules, ce qui nécessite un certain apport en énergie. Cette conduction est souvent rendue possible grâce à la température.

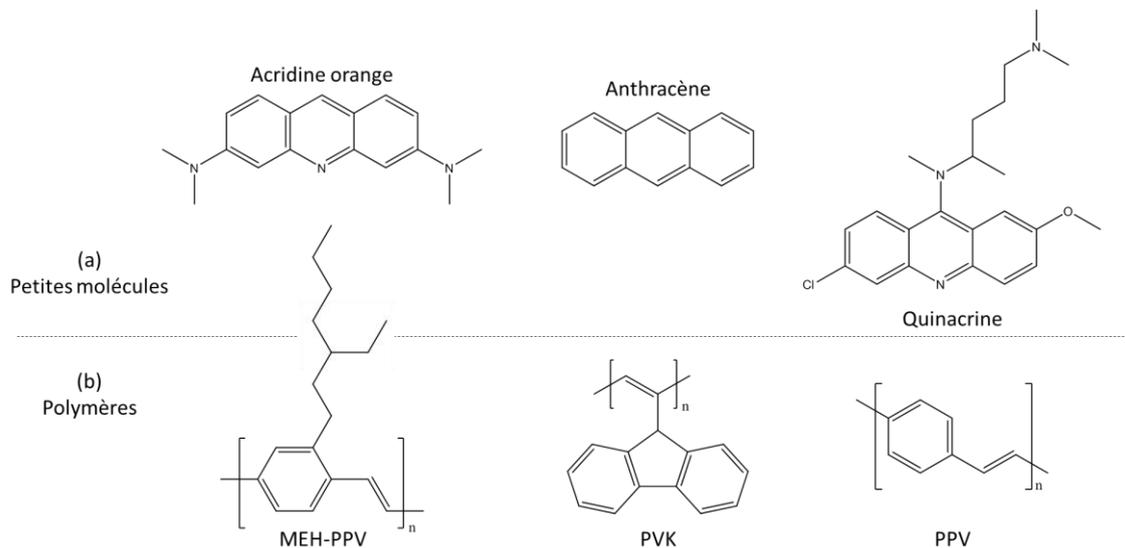


Figure 1-7 : Exemple de petites molécules (a) et de polymères (b) utilisés dans les OLEDs

### 1.3.2.3. HOMO-LUMO et diode organique

Une diode organique est un dispositif électronique composé d'une ou plusieurs couches de matériaux SC organiques situés entre deux électrodes. Afin de simplifier la compréhension, et d'alléger les schémas, nous expliquerons ici le fonctionnement d'une diode organique monocouche constituée uniquement d'une couche SC organique comprise entre deux électrodes. De plus, on appellera anode l'électrode par laquelle sont injectés les trous dans le dispositif, en fonctionnement normal (tension positive), et cathode l'électrode injectant les électrons. L'anode sera alors reliée à la borne « + » du générateur de tension/courant et la cathode à la borne « - » lors de l'application d'une tension (ou courant) positive. Par convention, la masse de la source de tension/courant se situe au niveau de la borne « - ».

L'utilisation du recouvrement des OM pour la description de la physique des matériaux organiques est à l'origine d'un changement de nomenclature utilisée. Ainsi on ne parlera pas de BV pour les matériaux SC organiques, mais d'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO pour High Occupied Molecular Orbital). De même la BC devient l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital) (Figure 1-8a). L'énergie séparant le niveau du vide du niveau énergétique de la bande HOMO est appelée potentiel d'ionisation (PI) et du niveau de la bande LUMO est nommée affinité électronique (AE).

Pour réaliser des diodes organiques, les électrodes encadrant la couche SC organique sont choisies avec des travaux de sortie différents, le travail de sortie de la cathode ( $W_{Cathode}$ ) étant plus faible que celui de l'anode ( $W_{Anode}$ ) (Figure 1-8a). Ainsi, lors de la mise en contact de ces dernières avec le matériau SC organique, la différence de potentiel entraîne un alignement des niveaux de Fermi et une polarisation du matériau SC organique, ainsi que l'apparition d'un champ interne à la diode ( $\vec{E}_{Interne}$ ) (Figure 1-8b). Ce champ interne est lié à une barrière d'énergie ( $E_0$ ) dépendant de la charge élémentaire ( $q$ ) et du potentiel de contact ( $V_0$ ) :

$$E_0 = q V_0 \quad (1.1)$$

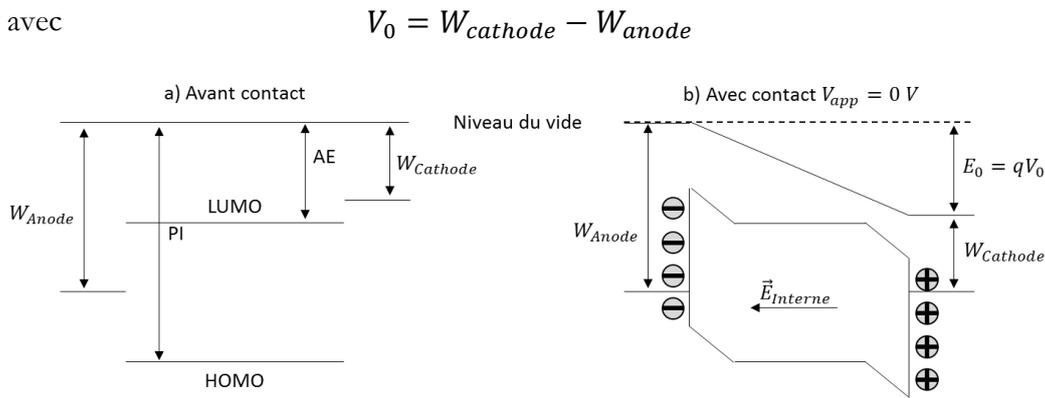


Figure 1-8 : Représentation sous forme de diagramme énergétique d'un semi-conducteur organique avant contact (a) et après contact

#### 1.3.2.4. Caractéristique I/V d'une diode organique

L'application d'un champ externe à la diode permet la mesure de sa caractéristique courant/tension (ou I/V). La Figure 1-9a montre la caractéristique I/V typique d'une diode.

On peut voir que le courant est quasi nul lorsque la tension est négative. Cela s'explique par le fait que, lors de l'application d'une tension négative, la barrière énergétique ( $E$ ) séparant les niveaux d'énergie des deux électrodes ( $W_{anode}$  et  $W_{cathode}$ ) augmente, rendant le passage des porteurs de charges impossible (Figure 1-9b). Le faible courant présent provient de la dérive des porteurs minoritaires générés thermiquement. Au contraire, l'application d'une tension positive diminue la barrière énergétique et ce jusqu'à  $V = V_0$ , où le champ électrique externe ( $\vec{E}_{Externe}$ ) appliqué annule le champ interne, on parle alors de régime de bandes plates (Figure 1-9c). L'injection des charges est alors limitée par les barrières de potentiel aux interfaces. L'application d'une tension supérieure à la tension de seuil ( $V_{seuil}$ ) permet de diminuer le niveau énergétique de l'anode et ainsi de faciliter le passage des trous (Figure 1-9d). Il en va de même du côté de la cathode pour les électrons. Le courant de diffusion devient majoritaire, et le courant total augmente en même temps que la tension. La tension de seuil correspond au potentiel de contact ( $V_0$ ) augmenté des barrières

aux interfaces ( $\phi_e$  et  $\phi_h$ ) (1.2). Une diode permet ainsi le passage du courant dans un sens (on dit qu'elle est « passante ») et l'interdit dans l'autre (on dit alors qu'elle est « bloquante »).

$$V_{seuil} = (W_{cathode} - W_{anode}) + (\phi_e + \phi_h) \quad (1.2)$$

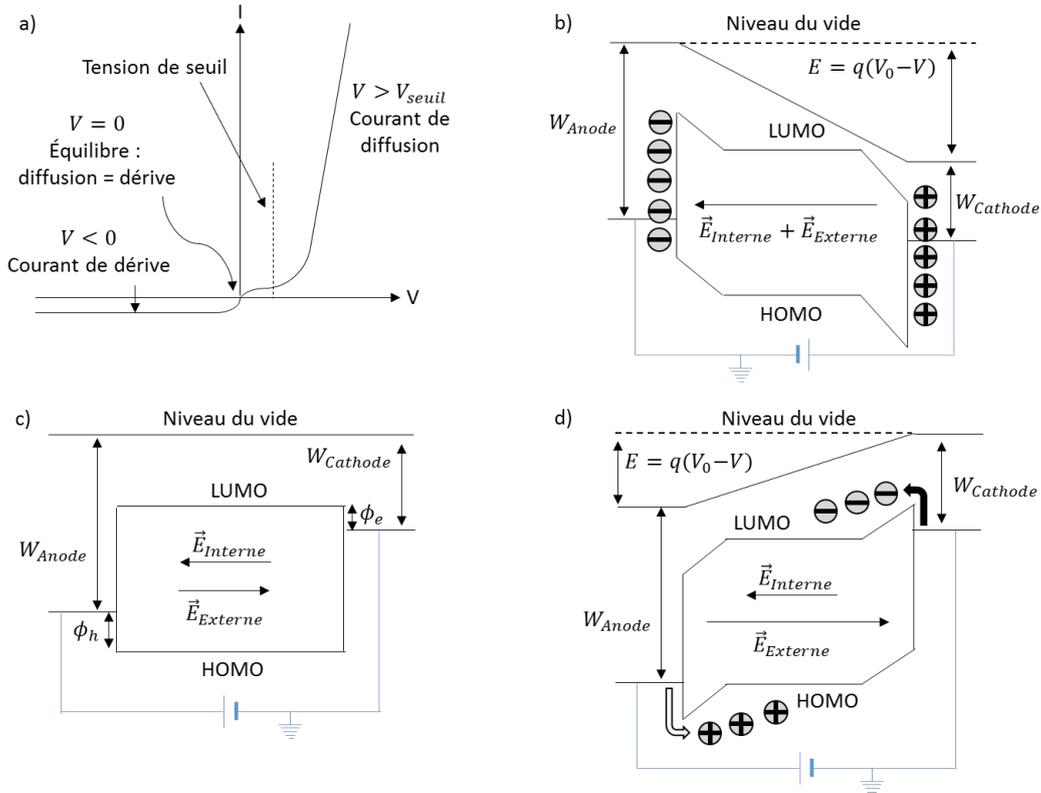


Figure 1-9 : Courbe I/V typique d'une diode (a) et variation du diagramme de bande lors de l'application d'un champ externe négatif (b) ou positif avec  $V = V_0$  (c) ou  $V > V_{seuil}$  (d)

### 1.3.3. Transition électronique et propriétés optiques des molécules organiques

Après avoir défini la luminescence, nous aborderons les mécanismes de fluorescence et de phosphorescence. Nous nous intéresserons ensuite aux propriétés électroniques des matériaux SC organiques et à leur électroluminescence.

#### 1.3.3.1. Luminescence

Une substance est dite luminescente si elle possède la propriété de restituer sous forme de photons une partie de l'énergie absorbée au cours d'une excitation. Différents processus d'excitation sont susceptibles de provoquer la luminescence, donnant lieu à différentes dénominations. Ainsi, une excitation suite à une réaction chimique pourra donner lieu à de la chimiluminescence ou de la bioluminescence, tandis qu'une excitation par échauffement provoquera de la thermoluminescence. La photoluminescence, induite par l'absorption de photons (lumière), est très utilisée pour la caractérisation des matériaux constituant les OLEDs. Dans ces

travaux, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'électroluminescence, qui correspond à l'émission de lumière induite par l'injection de charges dans un matériau choisi.

### 1.3.3.2. Fluorescence et Phosphorescence

La fluorescence et la phosphorescence sont deux cas particuliers de la luminescence. Nous utiliserons dans un premier temps la photoluminescence pour décrire ces deux mécanismes. L'absorption d'un photon amène une espèce (molécule par exemple) se trouvant dans son état fondamental vers un état électroniquement excité. Lorsqu'une molécule se trouve dans un état excité, elle peut revenir à son état fondamental par désexcitation radiative (émission de luminescence). D'autres voies de désexcitation dites non radiatives (sans émission de lumière) sont possibles. Le digramme de Perrin-Jablonski (Figure 1-10) illustre les différents chemins possibles de désexcitation.

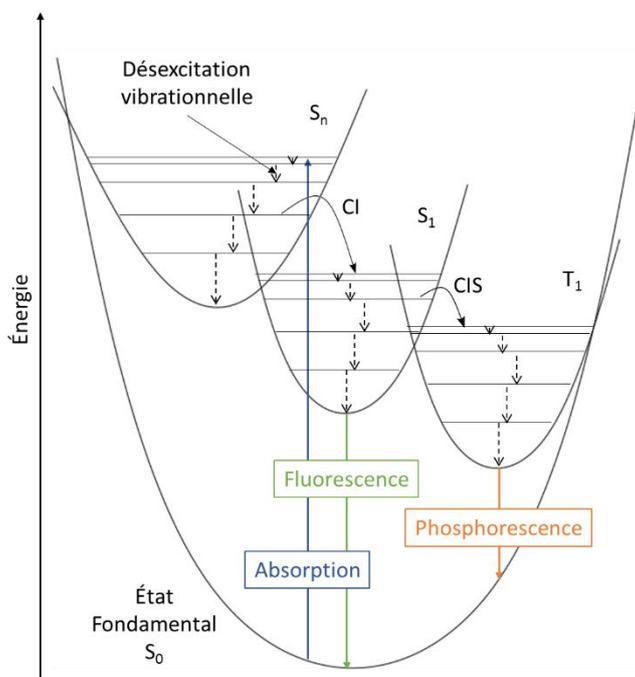


Figure 1-10 : Diagramme de transition de Perrin-Jablonski

Un électron est caractérisé par son spin ( $s = \frac{1}{2}$ ), et plus particulièrement par son nombre quantique magnétique de spin ( $m_s$ ), correspondant à la projection du spin sur l'axe z et qui peut prendre deux valeurs :  $m_s = +\frac{1}{2}$  ou  $m_s = -\frac{1}{2}$  (Figure 1-11). Par abus de langage, on confond le nombre quantique magnétique de spin (orientation du spin) et le spin, et on parlera de spin « Up » ou « Down » respectivement. [14]

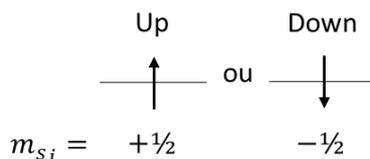


Figure 1-11 : Représentation d'un électron de spin Up (à gauche) et Down (à droite)

L'état fondamental d'un matériau est constitué d'une paire d'électrons de spin opposés, dont le nombre quantique magnétique de spin total ( $M_S = \sum m_{s_i}$ , avec  $m_{s_i} = \pm\frac{1}{2}$ ) est ainsi nul. Les électrons étant antiparallèles, la multiplicité de spin vaut alors  $2S + 1 = 1$  (car  $S = M_S = 0$ ) et correspond donc à un état singulet noté  $S_0$  (état fondamental). L'absorption d'un photon provoque le passage d'un de ces deux électrons de l'état fondamental vers un état excité. L'orientation du spin des électrons restant inchangé lors de ce processus, les électrons demeurent antiparallèles et  $2S + 1$  est donc toujours égal à 1. L'état excité considéré est aussi un état singulet, et il est noté  $S_1$ ,  $S_2$ , ...,  $S_n$  selon son énergie. À l'état excité, une molécule peut subir une conversion où l'un des électrons change d'orientation,  $S$  devient alors égal à 1. La multiplicité de spin de ce nouvel état électronique est alors  $2S + 1 = 3$ , et il est appelé état triplet. Les états triplets sont notés  $T_1$ ,  $T_2$ , ...,  $T_n$  selon leur énergie, qui est en général inférieure à celle des états singulets dans la même configuration. Enfin, il est à noter qu'à chacun de ces états électroniques sont associés des niveaux vibrationnels.

L'excitation d'un électron le fait donc passer de l'état fondamental ( $S_0$ ) à un état excité ( $S_n$ ) (Figure 1-10). Une fois sur cet état excité, l'électron subit différents mécanismes de désexcitation afin de revenir à l'état fondamental. Il est possible de citer les trois mécanismes intermoléculaires principaux de désexcitation : la désexcitation vibrationnelle, qui consiste en la vibration de la molécule et le passage de l'électron d'un état vibrationnel à un autre, la conversion interne (CI), qui correspond au passage d'un électron d'un état à un autre possédant la même multiplicité de spin, et la conversion intersystème (CIS), qui définit le transfert d'un électron entre deux états de multiplicités différentes. Les CIS sont en principe interdites, mais sont rendues possibles grâce au couplage spin-orbite (CSO). L'efficacité de ce couplage varie à la puissance quatrième du numéro atomique, ce qui explique pourquoi les CIS sont favorisés par la présence d'atomes lourds. D'autres processus de désexcitation intermoléculaire existent, tels que la collision entre deux molécules, qui peut introduire une dissipation d'énergie, ou encore le transfert d'énergie ou de charges entre deux molécules, qui seront détaillés par la suite (1.4.4 Dopage et 1.4.5 Désexcitations non radiatives, pertes et rendements).

Ces désexcitations peuvent être radiatives ou non, c'est-à-dire qu'elles conduisent ou non à l'émission d'un photon. Deux types de transitions radiatives peuvent être observés lors de la désexcitation permettant à la molécule de revenir de son état excité à son état fondamental (*Figure 1-10*). Si la transition se fait à partir d'un état singulet ( $S_1 \rightarrow S_0$ ), on parle alors de fluorescence. Il s'agit d'un phénomène rapide et intense ( $10^{-9}$  à  $10^{-7}$  s). L'émission à partir d'un état triplet ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) est plus lente ( $10^{-7}$  s jusqu'à 1 s), et est appelée phosphorescence.

S'il est possible en théorie que l'énergie de l'émission d'un corps soit égale à l'énergie qu'il a absorbée, cela n'est pas observé en pratique du fait de la présence de désexcitations non radiatives. De fait, le rendement de luminescence ( $\eta$ ) dépend du rapport du taux de désexcitations radiatives ( $W_R$ ) sur la somme de ce dernier et du taux de désexcitations non radiatives ( $W_{NR}$ ).

$$\eta = \frac{W_R}{W_R + W_{NR}} \quad (1.3)$$

Ainsi pour obtenir un rendement de 100% il faudrait qu'il n'y ait aucune désexcitation non radiative. Or dans les matériaux fluorescents, si une partie des états excités singulets ( $S_1$ ) conduisent à de la fluorescence, des CI non radiatives sont possibles, ce qui se traduit par une diminution du rendement. Il en est de même pour les matériaux phosphorescents. Les conversions intersystèmes  $S_1 \rightarrow T_1$  permettent d'obtenir un plus grand nombre de recombinaisons radiatives. Cependant, les chemins de désexcitations non radiatives étant plus rapide que la phosphorescence, il existe toujours des pertes.

Dans le cas de l'électroluminescence, ce n'est pas l'absorption d'un photon qui engendre l'émission de lumière, mais le mouvement des charges au sein du matériau. Mais avant d'aborder l'électroluminescence, il nous faut d'abord introduire les notions de polarons et d'excitons.

### 1.3.3.1. Polarons et excitons

L'injection (ou le retrait) d'un électron dans une molécule  $\pi$ -conjuguée induit la déformation locale de cette dernière ainsi que la « polarisation » locale de son environnement. L'association de cette charge localisée et de la déformation qui lui est associée est une quasi-particule appelée polaron. On identifie deux types de polarons : les polarons « positifs » et les polarons « négatifs » (*Figure 1-12*). Par abus de langage, on appelle souvent « électron » un polaron négatif et « trou » un polaron positif. La déformation locale subite ayant un coût énergétique, les niveaux d'énergie des polarons positifs et négatifs sont respectivement légèrement décalés par rapport aux niveaux d'énergie de la bande HOMO ou de la bande LUMO du matériau. Ce décalage est noté  $\Delta E$ .

L'association de ces deux types de polarons est appelée paire électron-trou, ou encore exciton. C'est la formation d'excitons qui permet l'émission de lumière lors de l'électroluminescence.

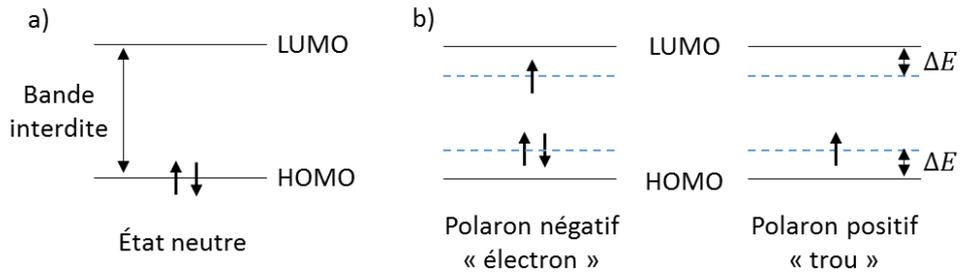


Figure 1-12 : Représentation d'un état neutre (a) et d'un polaron négatif et positif (b)

### 1.3.3.2. Électroluminescence

L'électroluminescence se décompose en plusieurs étapes et commence par l'injection de porteurs de charges au sein du dispositif. Des électrons sont injectés par la cathode et les trous par l'anode (Figure 1-13). Ces charges transitent au sein des différentes couches organiques jusqu'à leur recombinaison (zone de recombinaison (ZR)). Une paire électron-trou est ainsi créée et peut se désexciter de façon radiative ou non, suivant les mécanismes décrits précédemment.

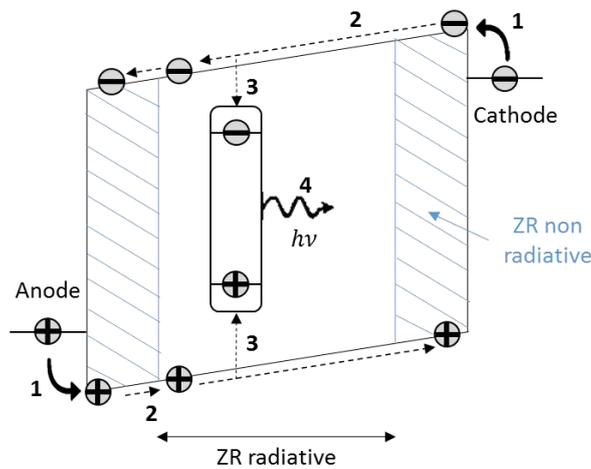


Figure 1-13 : Étapes de base de l'électroluminescence : (1) injection des porteurs de charges, (2) transport, (3) formation d'un exciton, (4) désexcitation radiative de l'exciton

## 1.4. Fonctionnement d'une OLED

Dans cette partie, nous nous attarderons plus en détail sur chacune des étapes constituant l'électroluminescence (Figure 1-13).

### 1.4.1. Injection de charges

La première étape de l'électroluminescence est l'injection. Cette étape se réalise au niveau des électrodes avec l'injection d'électrons à la cathode et de trous à l'anode. Avant de voir les différents

mécanismes pouvant régir cette injection, attardons-nous d'abord sur les différents types de contact pouvant exister à l'interface électrode-matériau SC.

### 1.4.1.1. Interface aux électrodes

On définit généralement trois types de contacts entre un métal et un matériau SC à savoir : ohmique, neutre et bloquant. Si ces types de contact sont acquis dans le domaine des SC inorganiques, ils sont très discutés et controversés dans celui des SC organiques. Ainsi, nous allons dans un premier temps décrire le modèle de Schottky **(i)**, décrivant les interactions aux interfaces métal-SC inorganique, puis un second modèle proposé dans la littérature **(ii)** [15].

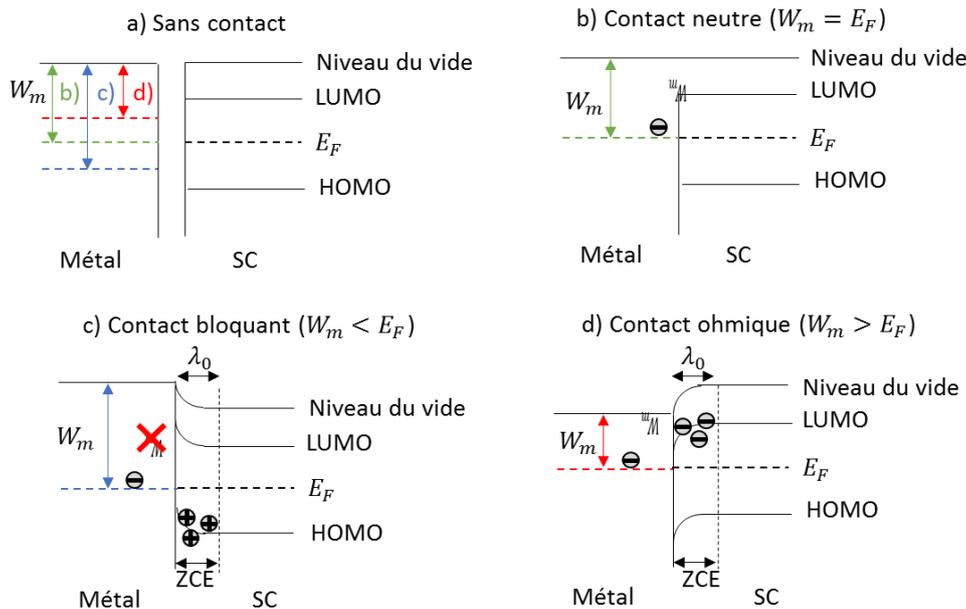


Figure 1-14 : Diagrammes énergétiques des différents types de contacts possibles entre un métal et un matériau semi-conducteur organique : (a) sans contact, (b) contact neutre, (c) contact bloquant, (d) contact ohmique

**(i)** Le premier modèle [16], basé sur les SC inorganiques, raisonne à partir de la position du niveau de travail de sortie du métal ( $W_m$ ), comparé au niveau de Fermi du matériau SC ( $E_F^{SC}$ ), pour déterminer le type de contact présent (Figure 1-14a). Le travail de sortie d'un métal correspond à la différence entre le niveau de vide et le niveau de Fermi du métal. Ainsi, si les niveaux de Fermi sont les mêmes, le contact est dit neutre (Figure 1-14b), aucune courbure de bande ne se produit et les niveaux d'énergie demeurent les mêmes qu'avant le contact. Lorsque  $W_m$  est inférieur à  $E_F^{SC}$ , il y a formation d'une zone de charge d'espace (ZCE) positive à l'interface, aussi appelée zone de déplétion, de largeur  $\lambda_0$ . La hauteur de la barrière d'énergie étant égale à la différence entre  $W_m$  et  $E_F^{SC}$ , elle est donc plus grande que dans le cas d'un contact neutre. Le contact est alors dit bloquant ou rectifiant (Figure 1-14c), et la barrière de potentiel à franchir pour les électrons ne fera qu'augmenter avec l'application d'une tension continue dans le sens direct. Enfin, si  $W_m$  est

supérieur à  $E_F^{SC}$ , la zone de charge d'espace créée est de charge négative, et la barrière de potentiel est diminuée. Les électrons pourront circuler librement de l'électrode vers le matériau SC organique. Le contact est dit ohmique (Figure 1-14d). Ce type de contact est très important, car il limite les pertes et maximise l'injection de charges. On cherchera donc à réaliser ce type de contact en choisissant les électrodes utilisées de façon adaptée.

(ii) Une autre façon de raisonner est de comparer le niveau énergétique de la bande HOMO (ou de la bande LUMO) avec celui du travail de sortie de l'anode (ou de la cathode). On s'intéresse ainsi à la hauteur des barrières aux interfaces  $\phi_e$  et  $\phi_h$  (cf. Figure 1-9c page 37). Il n'y a ainsi pas de contact neutre. Soit  $\phi_{e/h}$  est supérieure à 0,4 eV et les porteurs de charges ne peuvent pas passer la barrière d'énergie d'interface, le contact est dit bloquant, soit  $\phi_{e/h}$  est inférieure à 0,4 eV et les porteurs de charges peuvent alors passer par-dessus la barrière d'énergie d'interface, le contact est alors dit passant.

Lors de la mise en contact entre le métal et le matériau SC organique, il a été démontré qu'une discontinuité du niveau de vide pouvait se produire, causée par la formation d'une couche dipolaire à l'interface [17]. Cette couche est due à un transfert de charges, qui se produit lors de la mise en contact des espèces, mais aussi aux différences de structures, aux réactions chimiques, ou à l'arrangement du nuage électronique. La couche dipolaire entraîne ainsi un décalage du niveau de vide  $\Delta$ , dont la valeur est déterminée par la forme du dipôle (Figure 1-15).

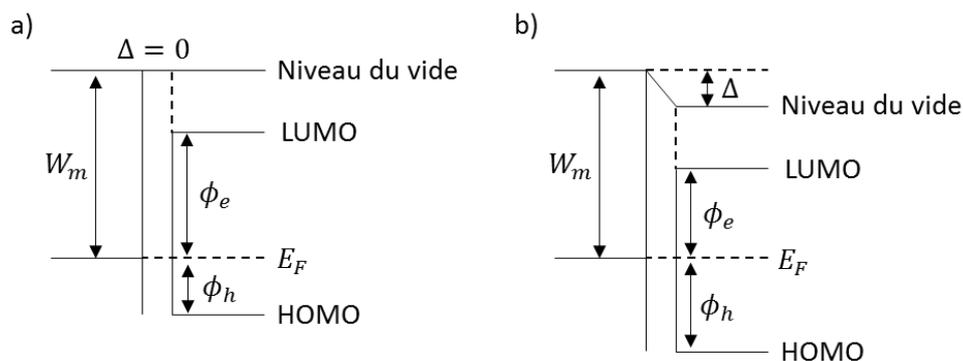


Figure 1-15 : Diagramme énergétique d'un contact métal-matériau SC organique avant (a) et après (b) contact

Maintenant que nous connaissons les types de contact ayant lieu aux interfaces métal-matériau SC, intéressons-nous aux différents mécanismes d'injection.

#### 1.4.1.2. Mécanismes d'injection

Il existe quatre mécanismes d'injection : (i) thermoélectronique, (ii) assistée par effet de champ, (iii) par effet tunnel et (iv) par la présence de pièges présents à l'interface métal-matériau SC organique (Figure 1-16).

(i) Le mécanisme d'injection thermoélectronique suggère que les électrons peuvent franchir la barrière de potentiel comprise entre une électrode et la bande LUMO grâce à l'agitation thermique. Richardson [18] modélise ce mécanisme sous la forme :

$$J_{therm} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi_B}{k_B T}\right) \quad (1.4)$$

Où  $J_{therm}$  est la densité de courant thermoélectronique,  $T$  la température,  $\phi_B$  la barrière de potentiel,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $A^*$  la constante de Richardson modifiée qui dépend du matériau considéré :

$$A^* = \frac{4 \pi q m^* k_B^2}{h^3} \quad (1.5)$$

avec  $q$  la charge élémentaire,  $m^*$  la masse effective du porteur de charge dans le SC et  $h$  la constante de Planck.

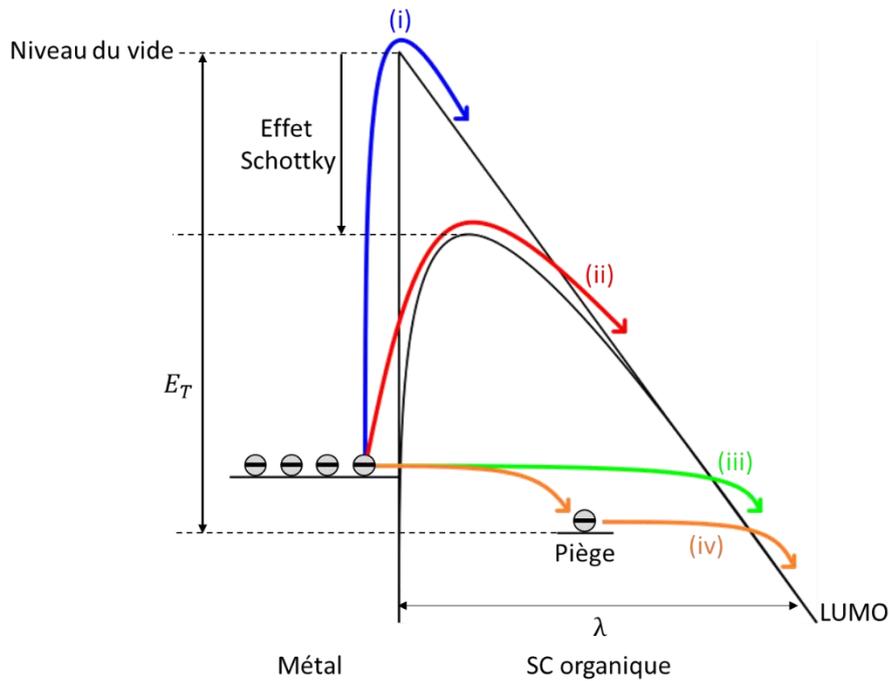


Figure 1-16 : Mécanismes d'injection de charges possibles à l'interface entre un métal et un matériau semi-conducteur organique : (i) thermoélectronique, (ii) assisté par effet de champ, (iii) par effet tunnel et (iv) grâce à la présence de pièges présents à l'interface métal-matériau SC organique

(ii) Le mécanisme d'injection assistée par effet de champ reprend le modèle précédent en y ajoutant l'effet Schottky. Cet effet correspond à la diminution de la barrière de potentiel lors de l'application d'un champ électrique extérieur. Ce mécanisme est modélisé par :

$$J_{schot} = J_{therm} \cdot \exp\left(\frac{\beta_S \sqrt{F}}{k_B T}\right) \quad (1.6)$$

avec :

$$\beta_S = \sqrt{\frac{q^3}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r}}$$

où  $J_{therm}$ ,  $T$ ,  $k_B$  et  $q$  sont cités précédemment,  $F$  est le champ électrique local à l'interface,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide et  $\epsilon_r$  la permittivité relative du matériau SC.

**(iii)** L'injection par effet tunnel est possible lorsque l'épaisseur de la barrière ( $\lambda$ ) est suffisamment fine ( $< 10$  nm). Les électrons passent alors directement du niveau de Fermi du métal dans le matériau SC organique. Cet effet peut être assisté thermiquement. Ce mécanisme est décrit par l'équation de Fowler-Nordheim (FN) [19] :

$$J_{FN} = \frac{q^3 F^2}{8 \pi h \phi_B} \exp \left[ -\frac{8 \pi \sqrt{2m^*} \phi_B^{3/2}}{3 h q F} \right] \quad (1.7)$$

**(iv)** L'injection des électrons du métal vers le matériau SC organique peut être assistée par la présence de pièges à l'interface entre ces deux matériaux. Les pièges dans les matériaux SC organiques sont des défauts (ou impuretés), présents au sein du matériau et interagissent avec les porteurs injectés, modifiant ainsi les caractéristiques du courant. Ces niveaux « pièges » correspondent à des états « vides », « capturant » des charges. On parle alors de remplissage des pièges. Le remplissage de ces pièges à l'interface métal-matériau SC organique tend à créer une zone de charge d'espace (ZCE) facilitant l'injection des électrons dans le matériau. Si la présence de pièges au sein de ce dernier est ici bénéfique, elle peut également entraîner des désexcitations non radiatives. Cela sera abordé plus tard en détail (1.4.5 Désexcitations non radiatives, pertes).

Il est important de remarquer qu'aucun des modèles précédents n'est satisfaisant pour expliquer à lui seul les phénomènes d'injection à l'interface métal-matériau SC organique. C'est leur combinaison qui souvent permet de modéliser au mieux l'injection de charges.

Une fois les électrons injectés au sein du matériau SC organique, ils vont pouvoir se déplacer, suivant les propriétés de conduction de ce dernier, selon différents mécanismes de transport.

### 1.4.2. Transport de charges

Comme pour les modèles d'injection de charges, afin de décrire correctement le mécanisme de transport au sein d'une OLED différents modèles doivent être combinés: **(i)** le transport par saut, **(ii)** l'effet Poole-Frenkel, **(iii)** le modèle de désordre Gaussien et **(iv)** le modèle suivant la loi de Mott-Gurney. Tous ces modèles reposent sur le déplacement des électrons au sein du matériau SC organique, qui pour rappel est lié à la mobilité ( $\mu$ ). Pour un matériau SC organique, la valeur de la mobilité est de l'ordre de  $10^{-2} - 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V.s.

(i) Le modèle de transport par sauts s'explique par la structure désordonnée des matériaux SC organiques. Pour rappel, un matériau SC organique est composé d'un empilement de molécules possédant des liaisons intramoléculaires fortes et intermoléculaires faibles. Ainsi, le transport des électrons dans le volume doit obligatoirement s'effectuer par le « saut » d'une molécule à une autre. Si les électrons ne peuvent se déplacer que par sauts dans les petites molécules, le transport dans les polymères conjugués est une combinaison de mouvements le long des OM délocalisées des chaînes polymères et de sauts entre ces dernières. Ces sauts sont activés thermiquement (effet Schottky), mais peuvent aussi se réaliser par effet tunnel (Fowler-Nordheim). Ce moyen de transport peut aussi être lié à un processus de piégeage/dépiégeage (relaxation) multiple (MTR pour Multi Trap and Release).

(ii) L'effet Poole-Frenkel est basé sur l'existence de puits de potentiels coulombiens dans lesquels des charges peuvent être piégées puis extraites par activation thermique. Ce modèle prévoit, sous la présence d'un champ électrique externe ( $F$ ), l'abaissement du potentiel d'ionisation du puits. La densité de courant ( $J_{PF}$ ) peut ainsi être obtenue par :

$$J_{PF} = B_0 T^2 \exp\left(\frac{\beta_{PF}}{k_B T} \sqrt{E} - \frac{E_T}{k_B T}\right) \quad (1.8)$$

et 
$$E = \frac{V}{d}$$

où  $B_0$  est une constante expérimentale liée au matériau,  $E_T$  est le niveau du piège dans le gap,  $\beta_{PF}$  est le coefficient de Poole-Frenkel s'apparentant à l'effet Schottky ( $\beta_{PF} = 2\beta_S$ , cf. équation (1.6)),  $V$  est la tension externe appliquée et  $d$  l'épaisseur de la couche étudiée.

(iii) Le modèle de désordre Gaussien (GDM pour Gaussian Disorder Model) repose sur le mélange des deux modèles précédents. Il suppose un transport par sauts dans une densité d'états gaussienne donnée, tout en se reposant sur la mobilité selon la loi de Poole-Frenkel (mobilité augmentant de façon exponentielle avec le champ électrique appliqué). On obtient ainsi la mobilité selon le modèle GDM [20]:

$$\mu_{GDM} = \mu_{\infty} \exp\left[-\left(\frac{2 \sigma_{var}}{3 k_B T}\right)^2 + C \left(\left(\frac{\sigma_{var}}{k_B T}\right)^2 - 2,25\right) \sqrt{E}\right] \quad (1.9)$$

avec  $\mu_{\infty}$  la mobilité limite lorsque la température tend vers l'infini,  $\sigma_{var}$  la variance de la distribution utilisée pour quantifier l'amplitude du désordre et  $C$  une constante dépendant de la distance entre les états localisés dans le gap.

(iv) Le dernier modèle est couramment utilisé, car il permet de décrire les caractéristiques densité de courant/tension ( $J/V$ ) des OLEDs. Il se décompose selon 4 étapes (Figure 1-17).

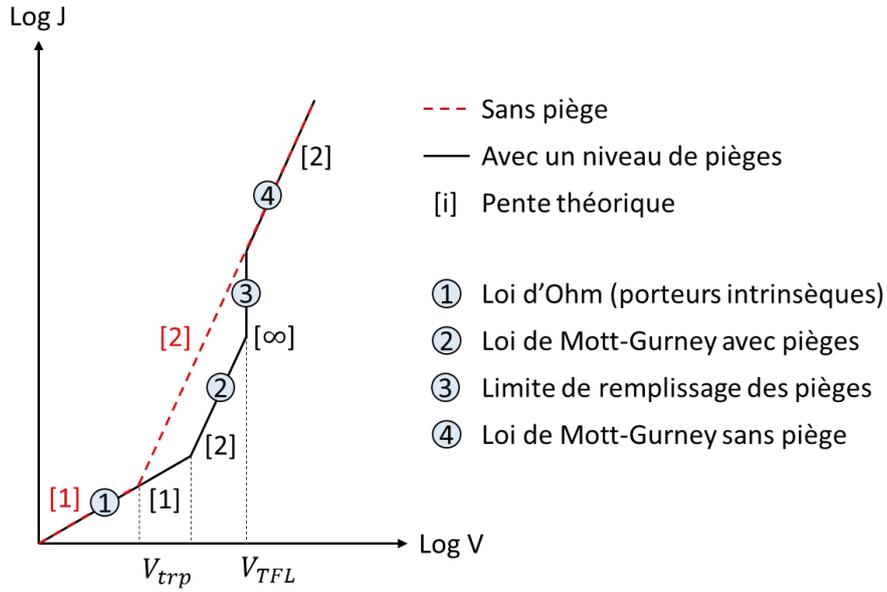


Figure 1-17 : Courbe type  $\log J$  en fonction de  $\log V$  suivant la loi de Mott-Gurney

La première étape correspond à la densité de courant ( $J$ ) des porteurs intrinsèques libres dans les matériaux SC organiques, qui est faible et donc rapidement limitée. Elle est régie par la loi d'Ohm :

$$J_{\Omega} = q n \mu E \quad (1.10)$$

avec

$$n = N \exp\left(-\frac{E_{LUMO} - E_F}{k_B T}\right)$$

où  $N$  est la densité d'états de porteurs intrinsèques quasi libres du matériau SC et est égal à  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  dans les polymères et  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  dans les petites molécules [21].

La seconde étape débute lorsque le nombre de charges injectées dans le matériau SC devient supérieur à celui présent à l'équilibre. Le surplus de charges forme alors une ZCE, créant un champ électrique s'opposant à l'injection des porteurs, réduisant ainsi l'injection. On parle de courant limité par la charge d'espace (SCLC pour Space Charge Limited Current), et le courant ( $J_{SCLC}$ ) n'est plus limité par l'injection de charges, mais par la mobilité des porteurs. Il est donné par l'expression de Mott-Gurney [22] :

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (1.11)$$

La représentation graphique de  $\log(J)$  en fonction de  $\log(V)$  (Figure 1-17) permet de bien appréhender ce changement, puisque la pente de la courbe passe de 1 (régime ohmique) à 2 (régime limité par la charge d'espace). La transition entre les étapes un et deux se réalise à la tension [22] :

$$V_{trp} = \frac{9 q n d^2}{8 \epsilon_0 \epsilon_r} \quad (1.12)$$

Toutefois, l'équation (1.12) ne prend pas en compte la présence de pièges au sein de l'OLED. Un coefficient correcteur est ainsi ajouté,  $\theta$ , qui représente le rapport du nombre de charges libres sur le nombre total de porteurs de charges.  $\theta = 1$  en l'absence de piégeage. On obtient ainsi la loi de Mott-Gurney corrigée :

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (1.13)$$

avec :

$$\theta = \frac{n_{libre}}{n_{total}} = \frac{n_{libre}}{n_{injectée} + n_{piégée}}$$

La tension de transition entre le régime ohmique et la région de charge d'espace devient alors [22] :

$$V_{trp} = \frac{9 q n d^2}{8 \theta \epsilon_0 \epsilon_r} \quad (1.14)$$

Cette tension augmente quand  $\theta$  diminue. Lors de la deuxième étape, les pièges se remplissent, jusqu'à atteindre une limite de remplissage des pièges (TFL pour Trap Filled Limited). À cette tension tous les pièges sont remplis :

$$V_{TFL} \approx \frac{q n^* d^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (1.15)$$

où :

$$n^* = n - n_0$$

$n_0$  correspond à la densité d'électrons piégés à l'équilibre thermodynamique, en l'absence de champ électrique appliqué. Une fois les pièges remplis, la loi de Mott-Gurney sans piège s'applique à nouveau (étape 4).

Les électrons et les trous se déplacent au sein du matériau SC organique suivant ces modèles jusqu'à atteindre la zone de recombinaison.

### 1.4.3. Recombinaison

Une recombinaison consiste en la désexcitation d'une paire électron-trou (ou exciton). La formation de cet exciton est le résultat d'une interaction coulombienne entre un électron et un trou.

Cette interaction n'est possible que lorsqu'un électron et un trou se croisent à une distance suffisamment faible pour que les forces d'interactions coulombiennes soient supérieures à celle de l'agitation thermique. Cette distance est définie par le rayon d'Onsager ( $r_c$ ) donné par la relation :

$$r_c = \frac{q^2}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \quad (1.16)$$

Nous allons maintenant voir les différents types d'excitons existants, ainsi que la nature que peuvent prendre ces derniers.

#### 1.4.3.1. Excitons de Wannier-Mott et de Frenkel

Il existe deux sortes d'excitons : l'exciton dit de « Wannier-Mott » [23] et l'exciton dit de « Frenkel » [24] (Figure 1-18). Dans le premier cas, on considère qu'il existe une interaction faible entre l'électron et le trou pouvant se faire sur de longues distances. Ce type d'exciton se forme de façon générale dans les matériaux à grand gap, présentant des mobilités élevées, et donc le plus souvent dans les matériaux SC inorganiques. Dans le deuxième cas, la charge est considérée comme localisée sur la molécule, ou sur un proche voisin. Il existe donc une interaction forte entre les charges et la molécule, où les liaisons covalentes seront beaucoup plus importantes que celles de Van der Waals (entre les molécules). Ce type d'exciton est le plus probable dans les matériaux semi-conducteurs organiques où la mobilité des porteurs de charges et la permittivité diélectrique relative ( $\epsilon_r$ ) sont faibles par rapport à ceux des matériaux SC inorganiques ( $\epsilon_r = 3,5$  en moyenne pour les SC organiques contre  $\epsilon_r = 10 -15$  pour les SC inorganiques).

Il existe un cas intermédiaire, appelé exciton à transfert de charges [25], qui considère que la distance entre le trou et l'électron est plus importante que dans le cas de l'exciton de Frenkel. Dans ce cas, les charges sont situées sur des molécules voisines possédant des groupements donneurs et accepteurs. Ce type d'exciton a pu être observé, par exemple, à l'interface de deux matériaux organiques différents.

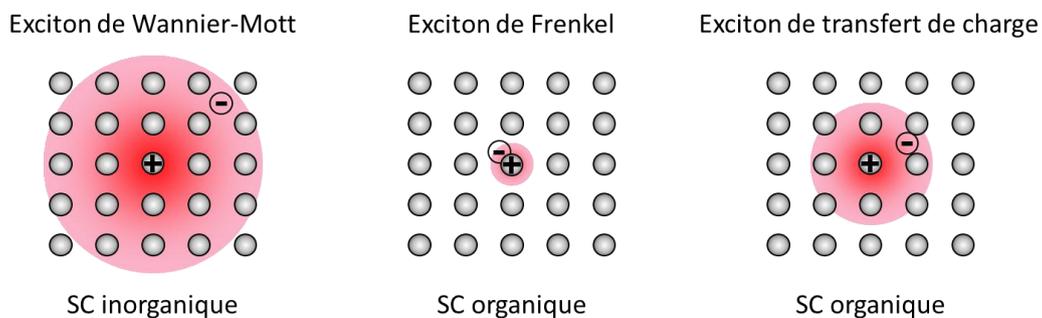


Figure 1-18 : Schéma des deux mécanismes de formation des excitons

### 1.4.3.2. Ratio des états singulets/triplets

La phase de formation des excitons est très importante puisqu'elle détermine l'état à partir duquel les électrons vont se désexciter (singulet ou triplet). Pour rappel, les électrons et les trous sont des polarons (respectivement négatifs et positifs) (cf. *Figure 1-12 page 41*) qui possèdent un spin « Up » ou « Down » (cf. *Figure 1-11 page 39*). L'association d'un électron avec un trou, pouvant tous les deux prendre deux formes possibles, amènerait à considérer de façon erronée quatre combinaisons électron-trou (*Figure 1-19*).

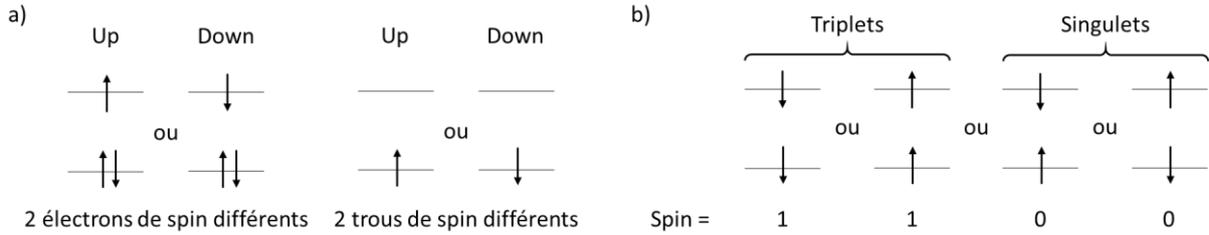


Figure 1-19 : Représentation des différentes configurations de spins possibles pour les électrons et les trous (a) et de leurs combinaisons erronées possibles (b)

D'après la *Figure 1-19*, on aurait alors 50% d'états de nombre quantique magnétique de spin total  $M_s = 0$  (état singulet) et 50% d'états avec  $M_s = 1$  (état triplet), ce qui n'est pas vérifié par l'expérience [26] (25% d'états singulet contre 75% d'états triplet). Ceci s'explique grâce à deux principes physiques : le principe d'indiscernabilité impliquant qu'un ensemble de N particules indiscernables reste invariable lors de l'échange de deux particules quelconques lui appartenant, et le principe de symétrisations introduit par Pauli, qui stipule que la fonction d'onde associée à deux particules indiscernables sera toujours antisymétrique s'il s'agit de fermions (spin demi-entier) ou symétrique s'il s'agit de boson (spin entier).

Ainsi le premier principe traduit une égalité de la densité de probabilité ( $\psi$ ) de présence pour deux particules  $q_1$  et  $q_2$  :

$$|\psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2)|^2 = |\psi(\vec{q}_2, \vec{q}_1)|^2 \quad (1.17)$$

soit  $\psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = +\psi(\vec{q}_2, \vec{q}_1)$  Fonction d'onde symétrique (Boson)

ou  $\psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = -\psi(\vec{q}_2, \vec{q}_1)$  Fonction d'onde antisymétrique (Fermion)

Considérant ici des fermions, la fonction d'onde est antisymétrique. En supposant qu'il n'y a pas de couplage spin-orbite (influence du spin sur la position de l'électron et vice-versa), la fonction d'onde peut être séparée en deux parties indépendantes découplées : une partie spatiale, notée  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , et une partie de spin, notée  $Spin(m_{s_1}, m_{s_2})$  :

$$\psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot Spin(m_{s_1}, m_{s_2}) \quad (1.18)$$

La fonction d'onde devant être antisymétrique (principe de Pauli), si la partie spatiale est symétrique ( $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ ), alors la partie de spin devra être antisymétrique ( $Spin(m_{s_1}, m_{s_2}) = -Spin(m_{s_2}, m_{s_1})$ ), et vice-versa.

Il y a quatre combinaisons de spins possibles pour deux électrons 1 et 2 :  $\uparrow_1\uparrow_2$ ,  $\uparrow_1\downarrow_2$ ,  $\downarrow_1\uparrow_2$  et  $\downarrow_1\downarrow_2$ . Un problème se pose pour les cas  $\uparrow_1\downarrow_2$  et  $\downarrow_1\uparrow_2$ . En effet, les spins étant différents ces états ne correspondent ni à une partie de spin symétrique ni à une partie de spin antisymétrique, les électrons 1 et 2 étant indiscernables. De fait, les électrons 1 et 2 ne sont pas complètement dans l'état  $\uparrow_1\downarrow_2$ , ni complètement dans l'état  $\downarrow_1\uparrow_2$ , mais dans une combinaison linéaire de ces deux états :

$$\sigma_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1\downarrow_2 - \downarrow_1\uparrow_2) \quad \text{Antisymétrique}$$

$$\sigma_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1\downarrow_2 + \downarrow_1\uparrow_2) \quad \text{Symétrique}$$

On aboutit ainsi à l'existence de quatre états différents possibles associés à une même partie spatiale pour une molécule dont les propriétés sont fixées par deux électrons :

Singulets  $2S + 1 = 1$   $\psi_{singulet}(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \psi_{sym}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1\downarrow_2 - \downarrow_1\uparrow_2)$

Triplets  $2S + 1 = 3$   $\psi_{triplet}(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \psi_{antisym}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1\downarrow_2 + \downarrow_1\uparrow_2)$

$$\psi_{triplet}(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \psi_{antisym}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot (\uparrow_1\uparrow_2)$$

$$\psi_{triplet}(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \psi_{antisym}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot (\downarrow_1\downarrow_2)$$

Lorsque la distribution des spins des électrons et des trous est aléatoire, on obtient un rapport d'états singulets/triplet de 25%/75% (Figure 1-20).

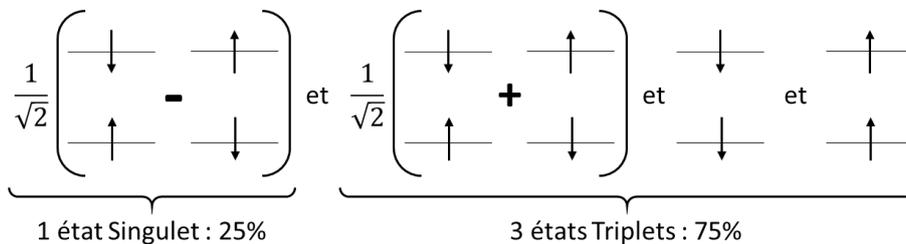


Figure 1-20 : Représentation des quatre états que peuvent prendre les excitons au sein d'une OLED

L'application de l'opérateur Hamiltonien ( $\hat{H}$ ) permet de calculer les énergies moyennes ( $E_S$  et  $E_T$ ) des fonctions singulet ( $\Psi_S$ ) et triplet ( $\Psi_T$ ) :

$$E_S = \langle \Psi_S | \hat{H} | \Psi_S \rangle = E_1 + E_2 + J_{12} + K_{12}$$

et

$$E_T = \langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle = E_1 + E_2 + J_{12} - K_{12}$$

avec  $E_1$  et  $E_2$  les énergies des électrons 1 et 2,  $J_{12}$  l'intégrale coulombienne et  $K_{12}$  l'intégrale d'échange. D'après ce modèle,  $K_{12}$  étant toujours positive, l'énergie de l'état triplet sera toujours inférieure à celle de l'état singulet, et les états triplets plus stables que les états singulets. Cependant, il est à noter que si cela est vrai dans la plupart des cas, certaines études montrent qu'il est possible d'avoir que l'état triplet soit de plus haute énergie que l'état singulet.

### 1.4.3.3. Rendement

Ce rapport entre le nombre d'états singulets et le nombre d'états triplets formés oriente le choix d'un matériau émissif plutôt qu'un autre. En effet, dans un matériau fluorescent, au maximum 25% d'excitons singulets peuvent être créés, ce qui limite à 25% le rendement quantique (cf. équation (1.3)). Il existe cependant des mécanismes permettant d'augmenter le nombre d'excitons se recombinant à partir de l'état singulet. Ces mécanismes consistent en un passage de certains des excitons de l'état triplet à l'état singulet (croisement intersystème inversé (CISI)). On parle alors de fluorescence retardée. Il existe deux façons de réaliser ce type de fluorescence : à l'aide des triplet-triplet annihilation (TTA-S), qui sera développée plus tard, ou par chauffage (TADF pour Thermally Activated Delayed Fluorescence) (Figure 1-21). Dans les deux cas, le temps de vie des états triplets ( $T_1$ ) doivent être élevés et celui des états singulets ( $S_1$ ) faibles, et le gap d'énergie entre les états  $S_1$  et  $T_1$  ( $\Delta E(S_1-T_1)$ ) suffisamment faible, pour que la fluorescence retardée ait lieu [27].  $\Delta E(S_1-T_1)$  doit être faible dans le cas de la TADF pour pouvoir observer le peuplement de l'état singulet ( $S_1$ ) à partir de l'état triplet ( $T_1$ ).

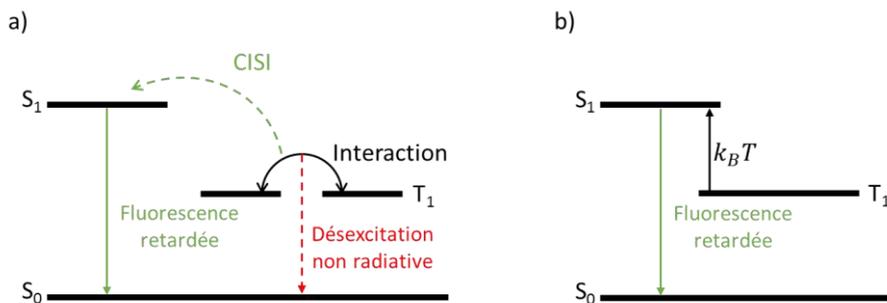


Figure 1-21 : Illustration des mécanismes de croisement intersystème inversé (CISI), ou fluorescence retardée, par TTA-S (a) et TADF (b)

Dans le cas d'un matériau phosphorescent, le maximum de recombinaisons radiatives pouvant être créés correspond au pourcentage maximum d'excitons triplets, soit 75%. D'après ce seul pourcentage, il serait donc plus intéressant d'utiliser des matériaux phosphorescents en tant

que matériaux émetteurs. Néanmoins, la préparation d'OLED constituée exclusivement de molécules phosphorescentes conduit à une très faible émission. Cela est dû à des mécanismes d'extinction qui seront abordés par la suite. De ce fait, l'insertion de matériaux phosphorescents bien choisis au sein de matériaux fluorescents est souvent utilisée pour maximiser les rendements et performances des OLEDs. On parle alors de « dopage ».

#### 1.4.4. Dopage

De la même façon que pour leurs homologues inorganiques, le « dopage » des SC organiques consiste en l'ajout intentionnel d'un faible pourcentage de dopant (<10%) [28] au sein d'une matrice, afin de modifier les propriétés électriques et/ou optiques des couches actives. La différence réside dans le fait qu'il ne s'agit pas ici de substituer certains atomes du matériau par d'autres, mais d'un mélange de différentes molécules au sein d'une même couche, le dopant utilisé pouvant être organiques ou inorganiques.

Le dopage des SC organiques est couramment utilisé pour contrôler la couleur de la lumière émise, mais également pour améliorer la luminance, la stabilité des diodes ou encore moduler la conductivité de certaines couches. Afin de modifier la couleur d'émission d'une OLED, il est possible d'utiliser un système matrice-dopant: une faible quantité de luminophores ou de complexes phosphorescents (dopant) sont ajoutés dans une couche émissive composée de molécules organiques (la matrice). Le changement de couleur provient alors du transfert des excitons de la matrice vers le dopant où ils se désexcitent. Ce type de dopage est souvent couplé à l'utilisation d'un dopant phosphorescent (complexe) dans une matrice fluorescente. De cette façon, les molécules voisines des complexes phosphorescents sont des molécules organiques, ce qui supprime théoriquement l'interaction entre ces complexes et favorise de nouvelles interactions entre la matrice et le dopant. Dans les matériaux fluorescents, les états triplets n'étant pas émissifs, le rendement quantique théorique reste limité à 25%. Le système matrice fluorescente – dopant phosphorescent présente l'avantage d'utiliser à la fois les états singulets et triplets pour l'émission de lumière [29,30]. Parmi les matériaux phosphorescents, les complexes à base de métaux lourds présentent un intérêt particulier. En effet, le fort couplage spin-orbite, dû à la présence d'atomes lourds de métal tels que le platine ou l'iridium, augmente ainsi le rendement quantique interne (RQI) des OLEDs (proche de 100%) [31,32].

Deux types de mécanismes sont à l'origine de l'interaction entre la matrice et le dopant : les transferts Dexter [33] et Förster [34] (*Figure 1-22*). Dans le premier cas, le transfert d'énergie s'effectue de la matrice vers le dopant : un électron passe de l'état singulet (ou triplet) de la matrice à l'état correspondant du dopant, pendant qu'un autre électron se déplace de l'état fondamental du

dopant à celui de la matrice. Dans le cas du transfert Förster, le retour d'un exciton de la matrice à son état fondamental induit par résonance l'excitation d'une molécule proche (dopant) qui passe à l'état excité. Pour ce faire, le spectre d'émission de la matrice doit recouvrir le spectre d'absorption du dopant. Ce type de transfert n'implique que des états singulets, car le transfert d'énergie entre des configurations électroniques d'états de spin différents est interdit. Par conversions internes (CI) le dopant peut ensuite émettre par phosphorescence. Si les niveaux énergétiques des bandes HOMO et LUMO du dopant se situent entre ceux de la matrice, ces transferts sont facilités, permettant une meilleure émission du dopant (Figure 1-22).

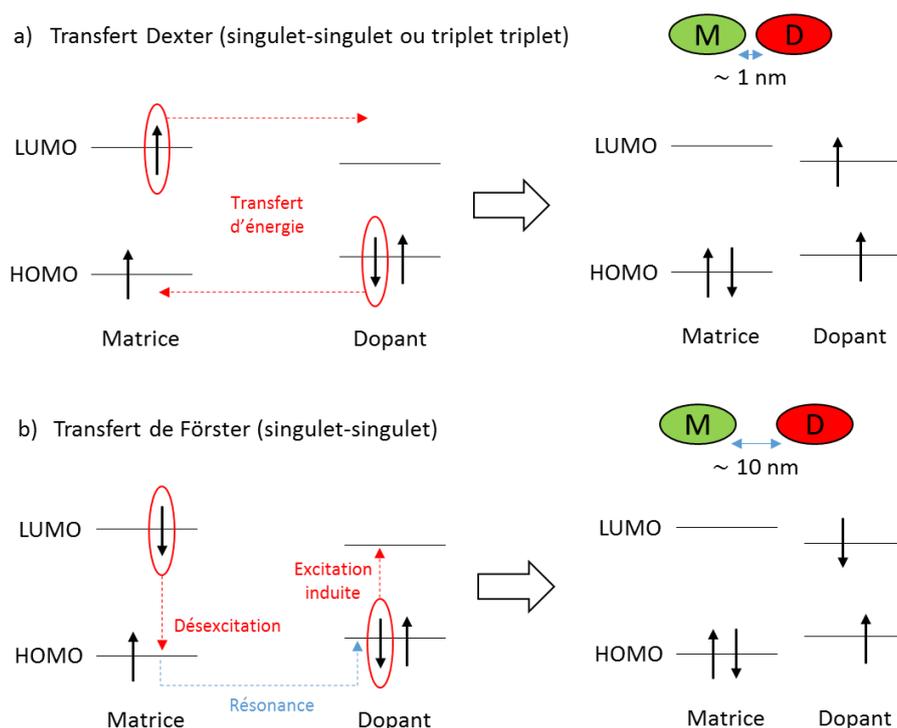


Figure 1-22 : Représentation des mécanismes de transferts Dexter (a) et Förster (b)

Le transfert Dexter conserve la multiplicité de spin de l'exciton. Les transferts singulet-singulet et triplet-triplet sont donc possibles. Ainsi dans le cas d'un transfert Dexter, le recouvrement entre deux molécules est nécessaire. Elles doivent donc se trouver suffisamment proches (environ 1 nm) pour que le transfert d'énergie se réalise. Les transferts Dexter se font par contact. Cela n'est pas le cas pour le transfert Förster qui correspond à un transfert d'énergie par résonance, et qui peut donc se réaliser sur des distances jusqu'à 10 fois plus élevées. De ce fait, au sein d'une couche dopée (<10% de dopant), le transfert Förster se produira de façon plus probable que le transfert Dexter.

Afin d'optimiser les transferts, les niveaux d'énergie (HOMO et LUMO) des molécules de la matrice et du dopant doivent être adaptés. Avec une différence d'énergie de 0,2 eV, un transfert exothermique est possible, favorisant ainsi le transfert de l'exciton de la matrice vers le dopant de

façon irréversible. Pour de plus faibles différences d'énergie ( $< 0,2$  eV), un transfert inverse du dopant vers la matrice (endothermique) est possible conduisant à une perte d'énergie. Par conséquent, il est indispensable que les niveaux des états singulets et triplets de la matrice soient supérieurs respectivement à ceux du dopant pour que les transferts de la matrice vers le dopant soient totaux.

Ces mécanismes existent aussi dans les SC non dopés. Ils impliquent alors deux molécules de même nature et de mêmes niveaux énergétiques, amenant à des recombinaisons non radiatives, des pertes d'énergie, et donc une diminution du rendement quantique.

### 1.4.5. Désexcitations non radiatives, pertes et rendements

La dépendance de la densité des excitons en fonction du courant traversant les OLEDs est non linéaire et provient des interactions des excitons entre eux et/ou avec des polarons. Ces interactions associées à un transfert d'énergie (de type Förster ou Dexter) influent directement sur le rendement quantique des OLEDs. On parle alors de mécanismes d'extinction ou de quenching. Il existe différents mécanismes d'interactions :

Singulet-Polaron Annihilation (SPA)	$S + p \rightarrow p_n + S_0 \rightarrow p + S$
Singulet-Singlet Annihilation (SSA)	$S + S \rightarrow S_n + S_0 \rightarrow S + S_0$
Triplet-Triplet Annihilation (TTA-S)	$T + T \rightarrow S_n + S_0 \rightarrow S + S_0$
Triplet-Triplet Annihilation (TTA-T)	$T + T \rightarrow T_n + S_0 \rightarrow T + S_0$
Triplet-Polaron Annihilation (TPA)	$T + p \rightarrow p_n + S_0 \rightarrow p + S_0$

où  $S$ ,  $T$  et  $p$  sont des états singulets et triplets et des polarons,  $S_n$ ,  $T_n$  et  $p_n$  sont des états singulets et triplets et des polarons intermédiaires dits chaud (c'est-à-dire les états  $S$ ,  $T$  et  $p$  excités à des états d'énergie plus élevés), et  $S_0$  est l'état fondamental. L'influence de ces mécanismes sur l'émission d'une OLED n'est pas la même selon si cette dernière est de type fluorescente ou phosphorescente.

Pour les OLEDs fluorescentes, les pertes de rendement (d'efficacité) sont en majeure partie liées au SPA [35,36] (*Figure 1-23*).

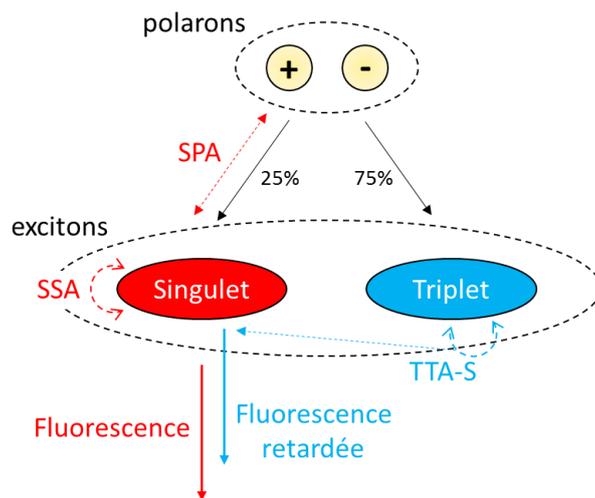


Figure 1-23 : Illustration des différents mécanismes pouvant avoir lieu dans une OLED fluorescente

Le SPA est un processus qui peut être décrit par le mécanisme de transfert d'énergie de type Förster. L'annihilation entre un exciton singulet avec des charges libres ou piégées entraîne la formation de porteurs chauds (ou polarons à plus forte énergie) (Figure 1-24).

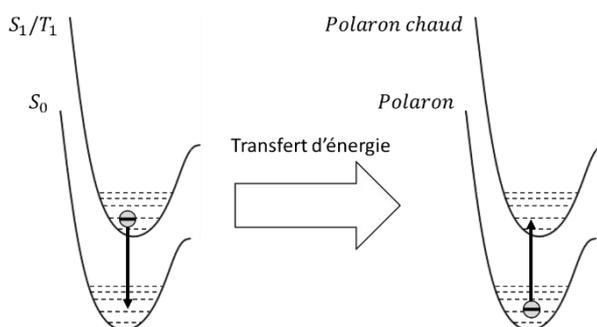


Figure 1-24 : Représentation de la formation d'un porteur de charge « chaud » par l'annihilation d'un exciton singulet

Le SPA reste limité dans les OLEDs, contrairement au laser organique ou aux LEDs, du fait qu'il est souvent observé pour de fortes densités de courant.

Dans le cas des OLEDs phosphorescentes, le SPA, le TPA et le TTA-T sont à l'origine d'une perte de rendement (Figure 1-25).

Le phénomène de SPA diminue le nombre d'états singulets, et le nombre d'états triplets émissifs (du fait du CI). Son influence sur l'émission des matériaux phosphorescents reste cependant faible. Le phénomène de TPA, comme dans le cas des SPA pour les OLEDs fluorescentes, tend à diminuer le nombre d'états triplets émissifs, et ainsi le rendement. De même que le SPA, une grande densité de courant est nécessaire pour l'observer. Le TTA est identifié comme la limite intrinsèque associée uniquement à l'émetteur phosphorescent. Bien que le TTA-S améliore le rendement des OLEDs fluorescentes, il réduit grandement le rendement des OLEDs

phosphorescentes. Deux processus physiques peuvent être utilisés pour expliquer le mécanisme TTA : le TTA dû à « la diffusion de triplet » et le transfert d'énergie Triplet-Triplet (T<sup>T</sup>TA-T).

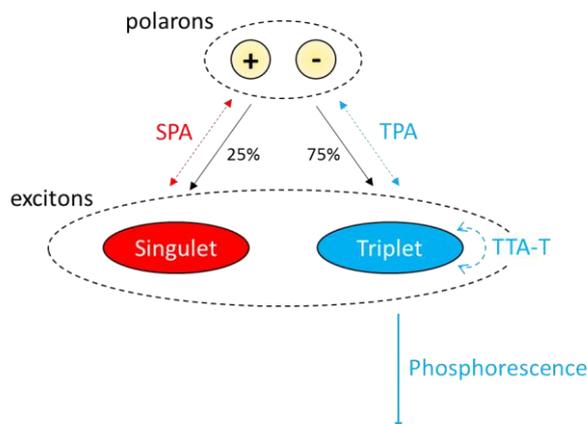


Figure 1-25 : Illustration des différents mécanismes pouvant avoir lieu dans une OLED phosphorescente

Le modèle de diffusion d'excitons est basé sur le transfert par « sauts » de l'état triplet d'une molécule excitée vers une molécule à l'état fondamental. Plusieurs études ont montré que le transfert de type Dexter (Figure 1-26) est le mécanisme dominant de la diffusion des excitons triplets dans les couches à base de matériaux phosphorescents [37]. Le transfert d'énergie triplet-triplet (de type Förster) dépend du recouvrement spectral entre l'émission de l'état triplet d'une molécule excitée et l'absorption à l'état fondamental d'une autre molécule. Ce décalage est large pour les matériaux phosphorescents, ce qui tend à réduire le TTA de type Förster entre deux molécules phosphorescentes. Le TTA de type Dexter est fortement lié à la distance entre les molécules phosphorescentes. Ainsi pour de fortes concentrations de molécules phosphorescentes, le TTA de type Dexter est le mécanisme prépondérant responsable de la réduction du rendement des OLEDs phosphorescentes.

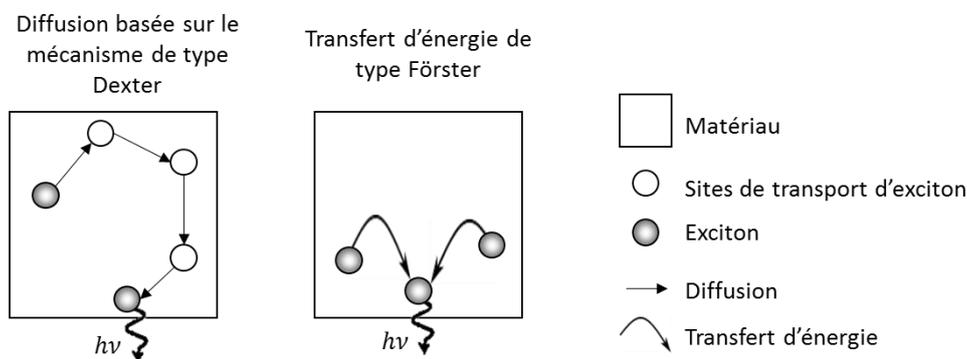


Figure 1-26 : Représentation des différents types de transferts TTA : Dexter et Förster

Dans les deux cas d'électroluminescence, un déséquilibre des charges (présenté plus loin) peut entraîner des désexcitations non radiatives aux interfaces entre les couches constituant les OLEDs. De plus, la présence de pièges et les désexcitations vibrationnelles sont aussi à l'origine de

perdes de rendement, tout comme les pertes optiques. En effet, tous les photons émis au sein de la couche émettrice ne parviennent pas à un observateur extérieur. Il existe un grand nombre de pertes optiques au sein de l’OLED qui dépendent de sa structure et des électrodes. Les différences d’indices optiques des différentes couches provoquent des réflexions et réfractions déviant les rayons émis par la couche émissive, entraînant le piégeage optique de la lumière émise.

On distingue ainsi différents rendements au sein d’une OLED. Le rendement quantique interne (RQI) correspond ainsi au ratio du nombre de photons créés au sein de la couche sur le nombre d’électrons injectés. Il correspond au rendement cité jusqu’à présent (25% maximum pour les diodes à base de matériaux fluorescents et 75% pour les matériaux phosphorescents). On le différencie du rendement quantique externe (RQE) qui est défini par le rapport du nombre de photons perçus à l’extérieur de l’OLED sur le nombre d’électrons injectés. Le rapport du RQE sur le RQI est lié au nombre de photons « piégés » dans la cellule.

Il est à noter que la dépendance de la densité des excitons en fonction du courant traversant les OLEDs n’étant pas linéaire, du fait des interactions citées précédemment, le RQE n’est pas non plus linéaire en fonction de la densité de courant ( $J$ ) (Figure 1-27). Ainsi, RQE décroît quand  $J$  augmente (« roll-off »). Baldo *et al.* [38] ont défini  $J_0$  comme étant la valeur de la densité de courant pour laquelle le RQE diminue de 50%.

$$J_0 = \frac{2 q d k_T^2}{k_{TT}} \quad (1.19)$$

où  $k_T$  le taux de décroissance de phosphorescence et  $k_{TT}$  le taux de TTA.

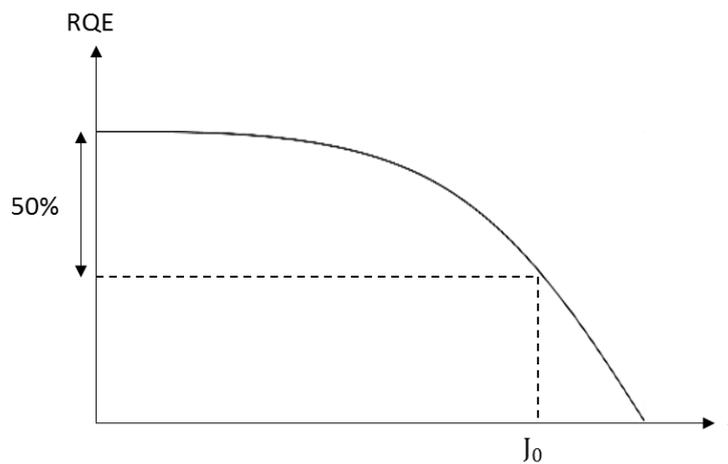


Figure 1-27 : Courbe type du rendement quantique externe (RQE) en fonction de la densité de courant ( $J$ ), avec  $J_0$  correspondant à une diminution du RQE de 50%

## 1.5. Structure des OLEDs et challenges

Nous venons de voir les bases du fonctionnement d'une OLED, et il apparaît que la structure de l'OLED est un facteur clé pour assurer son bon fonctionnement. Nous allons donc aborder le choix de la structure, ainsi que les challenges à surmonter.

### 1.5.1. Monocouche et multicouches

En première approche, nous avons considéré notre OLED comme étant une couche organique comprise entre deux électrodes (monocouche). Cependant, même si les électrodes sont choisies de façon à favoriser l'injection de charge en réduisant la barrière de potentiel aux interfaces, l'équilibre entre les électrons et les trous en son sein n'est pas toujours atteint. En effet, une couche organique est caractérisée par la mobilité des porteurs de charges la traversant. De façon générale, la mobilité des trous ( $\mu_h$ ) est supérieure à celle des électrons ( $\mu_e$ ) dans les matériaux organiques. Certains de ces matériaux possèdent des mobilités de trous ou d'électrons importantes et sont appelés transporteurs de trous ou d'électrons respectivement. Cela implique que le porteur dominant traverse une grande partie de la couche avant de rencontrer un porteur de charge opposé, plaçant ainsi la zone de recombinaison (ZR) proche de l'électrode (Figure 1-28a). Lorsque la ZR est trop proche des électrodes, une partie des charges ne se recombine plus de manière radiative, conduisant à une extinction de la luminescence.

Dans le but d'obtenir un meilleur équilibre des charges, il est possible d'utiliser deux couches organiques (bicouches), l'une optimisée pour le transport de trous (côté anode) et l'autre dans l'injection d'électrons (côté cathode) (Figure 1-28b). On obtient alors une hétérojonction simple, dans laquelle la recombinaison s'effectue à l'interface des deux matériaux. La ZR se situant à l'interface, le nombre de photons émis augmente par rapport au cas précédent, et donc le RQI est amélioré. Cependant, la présence de l'hétérojonction entraîne une accumulation de charges (polarons) à l'interface entre les deux couches. La proximité de cette accumulation avec la ZR entraîne une augmentation des interactions SPA et TPA, augmentant les pertes et le quenching.

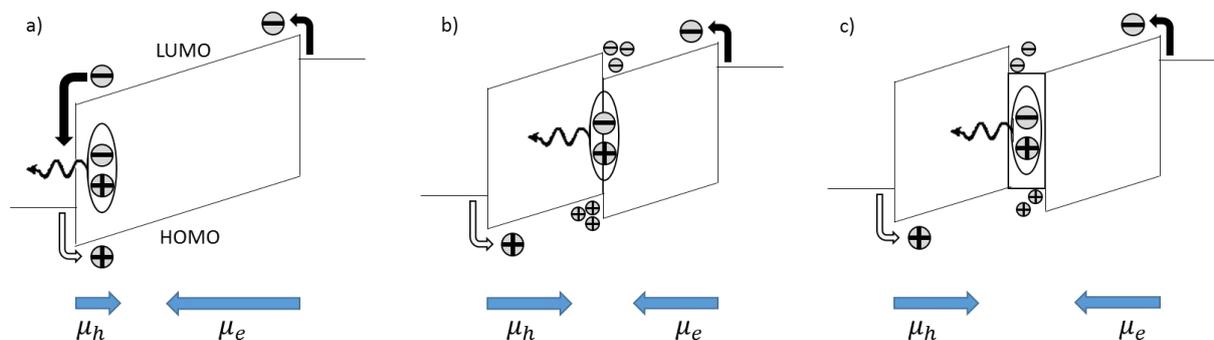


Figure 1-28 : Diagramme de bandes (a) d'une monocouche (émissive transporteuse d'électrons), (b) d'une bicouche avec hétérojonction simple et (c) d'une multicouche avec hétérojonction double

Afin de diminuer ces interactions, il est possible d'introduire un troisième matériau, en faible épaisseur (10 à 20 nm), à l'interface des deux matériaux précédents. On obtient alors une structure de double hétérojonction (*Figure 1-28c*). Ce matériau est alors le siège des recombinaisons. La ZR est étendue, éloignant ainsi l'accumulation de polarons de cette zone, ce qui permet de réduire les interactions d'extinction. Il est possible alors d'étudier les propriétés d'émission de cette couche de façon plus aisée. Le choix judicieux des matériaux de transport de trous et d'électrons qui lui sont associés permet d'optimiser au mieux l'OLED.

On pourrait alors conclure que l'utilisation d'une multitude de couches judicieusement choisies permettrait l'obtention d'une OLED ayant un rendement d'émission maximal. Cependant l'augmentation du nombre de couches implique une augmentation du nombre d'interfaces, qui sont le lieu de nombreux pièges et mécanismes tendant à diminuer le passage des porteurs de charges. L'épaisseur totale du dispositif est aussi augmentée, le rendant plus résistif, et donc moins performant. Il faut donc trouver un compromis entre le nombre de couches utilisées et les performances désirées.

### 1.5.2. Structure de bandes

Afin d'optimiser la structure de l'OLED, on se réfère souvent à la structure de bande des matériaux. Cela permet de voir rapidement si la structure est viable d'un point de vue énergétique. De fait, un électron ne pourra pas passer d'un matériau à l'autre si le gap d'énergie séparant leurs niveaux moléculaires est trop important ( $> 0,4$  eV) (*Figure 1-29*).

L'utilisation de plusieurs couches organiques jouant chacune un rôle différent au sein de l'OLED permet d'optimiser les performances de cette dernière. On peut ainsi placer, du côté de l'anode, des couches aidant à l'injection de trous ou leur transport (HIL pour Hole Injection Layer et HTL pour Hole Transport Layer), et parfois une couche bloqueuse d'électrons (EBL pour Electrons Blocking Layer) permettant d'imposer la ZR. Du côté de la cathode, on place des couches pour l'injection ou le transport d'électrons (EIL pour Electrons Injection Layer ou ETL pour Electron Transport Layer), et parfois des couches bloqueuses de trous (HBL pour Hole Blocking Layer). Enfin, au centre de toutes ces couches est déposée la couche émettrice (EML pour Emissive Layer), lieu de la recombinaison. Le rôle joué par les couches constituant une OLED dépend des niveaux énergétiques de ses couches voisines, ainsi que de la mobilité des porteurs de charges en son sein. Une couche peut alors remplir plusieurs de ces rôles en même temps. Comme énoncé précédemment, le nombre de couches utilisées est un compromis dans le but d'obtenir les meilleures performances. Il en va de même avec l'utilisation des couches bloqueuses d'électrons et de trous. En effet, si ces couches permettent de concentrer le nombre de porteurs de charges au

sein de la couche émissive, et donc d'accroître le nombre potentiel de recombinaisons (radiatives), elles augmentent aussi le nombre de phénomènes d'annihilation, et donc les effets de désexcitations non radiatives.

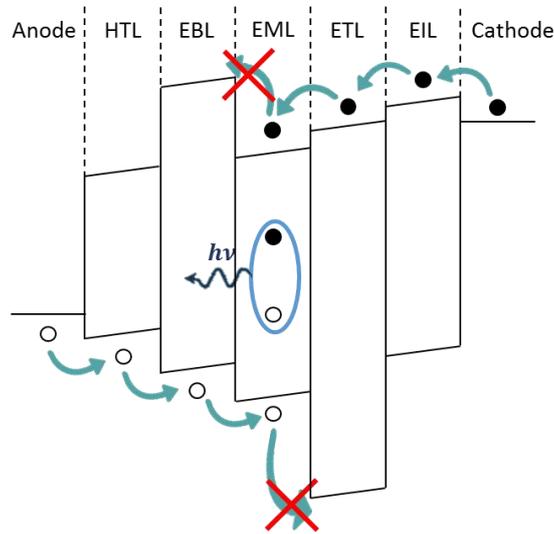


Figure 1-29 : Diagramme énergétique type d'une OLED

### 1.5.3. Problématiques

Au cours des dernières décennies, différentes problématiques se sont imposés dans le domaine des OLEDs. L'émission de lumière blanche a, par exemple, été beaucoup étudiée [39]. La possibilité d'avoir de larges panneaux de lumière flexibles, peu coûteux en énergie et émettant une lumière blanche homogène est assez attractive. Cependant, cela amène d'autres problèmes tels que la réalisation d'OLEDs de hautes performances sur de grandes surfaces, ou encore une bonne herméticité des couches d'encapsulation. En effet, plus la taille des OLEDs augmente, plus le nombre de défauts croît [40] et des phénomènes d'échauffements peuvent aussi apparaître. S'il est possible de réaliser des OLEDs de quelques dizaines de centimètres, la fabrication de panneaux de plus larges surfaces d'émission homogènes est difficile. De plus, les matériaux organiques composant les OLEDs sont souvent sensibles à l'environnement, c'est-à-dire qu'ils se dégradent en présence d'humidité ou d'oxygène (quelques ppm) présent dans l'air. Ces dispositifs doivent donc être encapsulés à l'aide de couches barrières imperméables afin d'augmenter leur durée de vie [41]. Une limitation vient du fait que les barrières imperméables performantes connues sont rigides, ce qui est en contradiction avec une propriété attrayante des OLEDs : leur possible flexibilité selon le substrat choisi.

Un autre domaine d'étude est celui de la couleur d'émission des OLEDs. De nombreux matériaux ont été développés permettant de couvrir toute la gamme d'émission du bleu jusqu'au rouge. Cependant, parmi les matériaux émetteurs, les luminophores émettant dans le rouge profond

(DR pour Deep Red)/proche infrarouge (NIR pour Near InfraRed) ( $\lambda > 650$  nm) sont les moins développés. Pourtant, l'émission de lumière dans cette gamme spectrale est très attrayante pour des applications pratiques dans des domaines tels que la sécurité, les télécommunications ou le biomédical [42–46].

Grâce à leur intégration simple et la possibilité de les miniaturiser de façon rentable, les OLEDs DR sont considérées comme des sources prometteuses pour les biosenseurs (spectroscopie NIR ou capteurs de molécules à base de lumière) [47,48], et pourraient être utiles en photothérapie (traitement des cancers de la peau) [49]. Cependant, dans la gamme spectrale  $\lambda > 650$  nm, l'efficacité d'émission des matériaux organiques est souvent faible, en raison de l'extinction des états excités à température ambiante. Une perte d'efficacité quantique est souvent observée dans la région spectrale du rouge saturé, du fait de phénomènes d'auto-extinction ainsi que TTA [37]. Ainsi, la question du compromis entre l'efficacité et la pureté des couleurs dans les OLEDs, en particulier pour la région DR/NIR, doit encore être résolue [50]. L'une des voies exploitées consiste à mettre en œuvre les luminophores utilisés pour de multiples applications dans le domaine biologique et biomédical. Parmi ceux-ci, les complexes de platine(II) ont montré des propriétés photo-physiques intéressantes alliant à la fois une forte émission dans le DR/NIR et une grande stabilité à température ambiante [51].

Les complexes de type Pt(II) salophen, du fait de leurs propriétés photophysiques intéressantes, sont fortement étudiés dans ce but. Ils émettent dans la région rouge de la gamme spectrale, et ce avec de hauts rendements quantiques [52], ce qui en fait de bons candidats pour l'intégration dans les dispositifs émetteurs de lumière tels que les OLEDs.

L'objectif de ce travail de recherche est la réalisation d'OLEDs émettant dans le rouge/DR de qualité, utilisables par exemple en tant que dispositifs d'affichage. À cette fin, un complexe de platine(II) phosphorescent a été synthétisé, dans le but d'être utilisé comme dopant au sein d'OLEDs.

## Références

- [1] A. Bernanose, M. Comte, P. Vouaux, *Electroluminescence*, *J. Chim. Phys.* 50 (1953) 64–68.
- [2] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1977) 578–580. doi:10.1039/C39770000578.
- [3] C.W. Tang, S.A. Vanslyke, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913–915. doi:10.1063/1.98799.
- [4] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes, Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*. 347 (1990) 539–541. doi:10.1038/347539a0.
- [5] J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly(N-vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 815–817. doi:10.1063/1.111023.
- [6] G. Zissis, P. Bertoldi, 2014 Status Report on Organic Light Emitting Diodes (OLED), 2014. doi:10.2790/461054.
- [7] H. Shin, S. Takasugi, K. Park, S. Choi, Y. Jeong, B. Song, H. Kim, C. Oh, B. Ahn, 7.1: Invited Paper : Novel OLED Display Technologies for Large-Size UHD OLED TVs, *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* 46 (2015) 53–56. doi:10.1002/sdtp.10225.
- [8] Assessment of LED and OLED Technologies (Rapport), 2013. doi:https://doi.org/10.17226/18279.
- [9] SID 2012. https://www.oled-info.com/udc-updates-and-booth-visit-sid-2012.
- [10] P.T. Chou, Y. Chi, M.W. Chung, C.C. Lin, Harvesting luminescence via harnessing the photophysical properties of transition metal complexes, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2653–2665. doi:10.1016/j.ccr.2010.12.013.
- [11] J. V Caspar, E.M. Kober, B.P. Sullivan, T.J. Meyer, Application of the Energy Gap Law to the Decay of Charge-Transfer Excited States, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 630–632.
- [12] A. Kitai, *Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes: The role of the PN junction*, John Wiley & Sons, Ltd, 2011. doi:10.1002/9781119974543.
- [13] M. Ternisien, Contribution à l'étude des transistors à effet de champ organiques : effet de la fonctionnalisation du diélectrique de grille par des monocouches auto assemblées, Université de Lille 1, 2008.
- [14] D.J. Griffiths, 4.4.1 Spin, in: *Introd. to Quantum Mech.*, Second Edi, Cambridge University Press, 1982, p. 173.
- [15] I.G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn, Y. Hu, Molecular level alignment at organic semiconductor-metal interfaces, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 662–664. doi:10.1063/1.121940.
- [16] N. DASGUPTA, A. DASGUPTA, *Semiconductor Devices: Modelling and Technology*, PHI Learning, 2014.
- [17] B.H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic / Metal and Organic / Organic Interfaces, *Adv. Mater.* 11 (1999) 605–625. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199906)11:8<605::AID-ADMA605>3.0.CO;2-Q.
- [18] Richardson. O, Thermionic phenomena and the laws which govern them, *Nobel Lect.* (1929) 224–236.
- [19] R.H. Fowler, L. Nordheim, Electron Emission in Intense Electric Fields, *Proc. R. Soc.* 119 (1928) 173–181. doi:DOI: 10.1098/rspa.1928.0091.
- [20] H. Bässler, Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study, *Phys. Status Solidi.* 175 (1993) 15–56. doi:10.1002/pssb.2221750102.
- [21] C.C. Lee, M.Y. Chang, P.T. Huang, Y.C. Chen, Y. Chang, S.W. Liu, Electrical and optical simulation of organic light-emitting devices with fluorescent dopant in the emitting layer, *J. Appl. Phys.* 101 (2007). doi:10.1063/1.2738445.
- [22] K.C. Kao, *Dielectric Phenomena in Solids*, Elsevier Inc., 2004.
- [23] G.H. Wannier, The structure of electronic excitation levels in insulating crystals, *Phys. Rev.* 52 (1937) 191–197. doi:10.1103/PhysRev.52.191.
- [24] J. Frenkel, On the transformation of light into heat in solids, *Phys. Rev.* 37 (1931) 17–44. doi:https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.17.
- [25] J.D. Wright, 6.6 Types, in: *Mol. Cryst.*, Cambridge University Press., 1995, p. 108.
- [26] M. Segal, M. Baldo, R. Holmes, S. Forrest, Z. Soos, Excitonic singlet-triplet ratios in molecular and polymeric organic materials, *Phys. Rev. B.* 68 (2003) 1–14. doi:10.1103/PhysRevB.68.075211.
- [27] R. Czerwieńiec, M.J. Leiti, H.H.H. Homeier, H. Yersin, Cu(I) complexes - Thermally activated delayed fluorescence. Photophysical approach and material design, *Coord. Chem. Rev.* 325 (2016) 2–28.

- doi:10.1016/j.ccr.2016.06.016.
- [28] M. Pfeiffer, K. Leo, X. Zhou, J.S. Huang, M. Hofmann, A. Werner, J. Blochwitz-Nimoth, Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 4 (2003) 89–103. doi:10.1016/j.orgel.2003.08.004.
- [29] Q. Zhang, D. Tsang, H. Kuwabara, Y. Hatae, B. Li, T. Takahashi, S.Y. Lee, T. Yasuda, C. Adachi, Nearly 100% internal quantum efficiency in undoped electroluminescent devices employing pure organic emitters, *Adv. Mater.* 27 (2015) 2096–2100. doi:10.1002/adma.201405474.
- [30] H. Kaji, H. Suzuki, T. Fukushima, K. Shizu, K. Suzuki, S. Kubo, T. Komino, H. Oiwa, F. Suzuki, A. Wakamiya, Y. Murata, C. Adachi, Purely organic electroluminescent material realizing 100% conversion from electricity to light, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8476. doi:10.1038/ncomms9476.
- [31] E. Turner, N. Bakken, J. Li, Cyclometalated platinum complexes with luminescent quantum yields approaching 100%, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 7344–7351. doi:10.1021/ic302490c.
- [32] C. Adachi, M.A. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 5048–5051. doi:10.1063/1.1409582.
- [33] D.L. Dexter, A Theory of Sensitized Luminescence in Solids, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 836–850. doi:10.1063/1.1699044.
- [34] T. Forster, 10Th Spiers Memorial Lecture, *Discuss. Faraday Soc.* 27 (1959) 7–17. doi:10.1039/DF9592700007.
- [35] M.A. Baldo, R.J. Holmes, S.R. Forrest, Prospects for electrically pumped organic lasers, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 66 (2002) 353211–3532116. doi:10.1103/PhysRevB.66.035321.
- [36] R.H. Young, C.W. Tang, A.P. Marchetti, Current-induced fluorescence quenching in organic light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 874–876. doi:10.1063/1.1445271.
- [37] C. Murawski, K. Leo, M.C. Gather, Efficiency roll-off in organic light-emitting diodes, *Adv. Mater.* 25 (2013) 6801–6827. doi:10.1002/adma.201301603.
- [38] M.A. Baldo, C. Adachi, S.R. Forrest, Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 62 (2000) 10967–10977. doi:10.1103/PhysRevB.62.10967.
- [39] M.C. Gather, A. Köhnen, K. Meerholz, White organic light-emitting diodes, *Adv. Mater.* 23 (2011) 233–248. doi:10.1002/adma.201002636.
- [40] J.W. Park, D.C. Shin, S.H. Park, Large-area OLED lightings and their applications, *Semicond. Sci. Technol.* 26 (2011) 1–9. doi:10.1088/0268-1242/26/3/034002.
- [41] H. Klumbies, Encapsulations for Organic Devices and their Evaluation using Calcium Corrosion Tests, *Technischen Universität Dresden*, 2013.
- [42] J.C.G. Bünzli, S. V. Eliseeva, Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion, *J. Rare Earths.* 28 (2010) 824–842. doi:10.1016/S1002-0721(09)60208-8.
- [43] H. Suzuki, Organic light-emitting materials and devices for optical communication technology, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 166 (2004) 155–161. doi:10.1016/j.jphotochem.2004.04.028.
- [44] Q. Zhao, C. Huang, F. Li, Phosphorescent heavy-metal complexes for bioimaging., *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 2508–2524. doi:10.1039/c0cs00114g.
- [45] M. Mauro, A. Aliprandi, D. Septiadi, N.S. Kehr, L. De Cola, When self-assembly meets biology: luminescent platinum complexes for imaging applications., *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 4144–66. doi:10.1039/c3cs60453e.
- [46] C.N. Lok, T. Zou, J.J. Zhang, I.W.S. Lin, C.M. Che, Controlled-release systems for metal-based nanomedicine: Encapsulated/self-assembled nanoparticles of anticancer gold(III)/platinum(II) complexes and antimicrobial silver nanoparticles, *Adv. Mater.* 26 (2014) 5550–5557. doi:10.1002/adma.201305617.
- [47] A.K. Bansal, S. Hou, O. Kulyk, E.M. Bowman, I.D.W. Samuel, Wearable organic optoelectronic sensors for medicine, *Adv. Mater.* 27 (2015) 7638–7644. doi:10.1002/adma.201403560.
- [48] J. Shinar, R. Shinar, Organic light-emitting devices (OLEDs) and OLED-based chemical and biological sensors: an overview, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008) 3001–3026. doi:10.1088/0022-3727/41/13/133001.
- [49] S.K. Attili, A. Lesar, A. McNeill, M. Camacho-Lopez, H. Moseley, S. Ibbotson, I.D.W. Samuel, J. Ferguson, An open pilot study of ambulatory photodynamic therapy using a wearable low-irradiance organic light-emitting diode light source in the treatment of nonmelanoma skin cancer, *Br. J. Dermatol.* 161 (2009) 170–173. doi:10.1111/j.1365-2133.2009.09096.x.
- [50] C.L. Ho, H. Li, W.Y. Wong, Red to near-infrared organometallic phosphorescent dyes for OLED applications, *J. Organomet. Chem.* 751 (2014) 261–285. doi:10.1016/j.jorganchem.2013.09.035.
- [51] S.-W. Lai, C. Che, Luminescent Cyclometalated Diimine Platinum(II) Complexes: Photophysical Studies

- and Applications, in: H. Yersin (Ed.), *Transit. Met. Rare Earth Compd.*, Springer, 2001. doi:10.1007/3-540-44474-2.
- [52] K. Li, G.S. Ming Tong, Q. Wan, G. Cheng, W.-Y. Tong, W.-H. Ang, W.-L. Kwong, C.-M. Che, Highly phosphorescent platinum(II) emitters: photophysics, materials and biological applications, *Chem. Sci.* (2016) 1653–1673. doi:10.1039/C5SC03766B.







## Chapitre 2 : Choix et étude du dopant

---

Comme expliqué précédemment, l'utilisation d'un dopant peut permettre de changer la couleur d'émission d'une OLED. Ainsi, pour obtenir des OLEDs émettant dans la gamme spectrale du rouge profond ( $650 < \lambda < 800$  nm), l'intégration d'un dopant particulier au sein d'une matrice fut sélectionnée. Il fallait donc choisir un dopant émettant dans la région spectrale DR, et une matrice pour laquelle le transfert d'énergie entre cette dernière et le dopant était possible. L'utilisation de ce type d'OLEDs est pressentie dans le domaine de l'automobile, cela imposant une contrainte supplémentaire : une stabilité thermique à 80 °C.

Dans ce chapitre nous aborderons le choix du dopant utilisé au cours de ces travaux de thèse, ainsi que sa caractérisation.

### 2.1.Choix du dopant

Depuis la fin des années 90, l'utilisation de matériaux phosphorescents en tant que dopant au sein des OLEDs s'est démocratisée. De fait, un rendement quantique interne (RQI) maximal de seulement 25% peut être obtenu pour les matériaux fluorescents (cf. 1.4.3.2 *Ratio des états singulets/triplets*). L'utilisation de couches émissives constituées uniquement de matériaux phosphorescents est cependant inenvisageable, du fait qu'elles entraînent la multiplication des interactions conduisant à des phénomènes de TTA, et donc une chute du rendement lumineux (cf. 3.4.3 *Rendements*). Pour contrer cela, l'utilisation de matériaux phosphorescents comme dopant au sein d'une matrice fluorescente a pour but d'augmenter les rendements.

Au cours de ces deux dernières décennies, de nombreux types de dopants différents ont été utilisés au sein des OLEDs. Si la tendance au « tout organique » croît de plus en plus du fait d'une volonté écologique grandissante, l'utilisation de complexes métalliques en tant que dopant est bien connue et montre de bons résultats.

#### 2.1.1. Complexes métalliques

En 1987, la première OLED réalisée par Tang et VanSlyke est basée sur un complexe métallique de tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium ( $Alq_3$ ) en tant que couche émissive fluorescente [1]. De nombreuses recherches sont développées dans la recherche de complexes métalliques luminescents [2–4].

L'utilisation de métaux lourds pour la coordination au sein de ce type de complexe favorise l'efficacité du croisement intersystème (CIS) des états singulets à triplets grâce au couplage spin-orbite [5,6], conduisant à une bonne émission. Pour rappel, le CIS n'est possible qu'avec un couplage spin-orbite fort. Étant plus important pour les métaux lourds (cf. 1.3.3.2 *Fluorescence et*

*Phosphorescence*), on trouve un grand nombre de complexes basés sur les métaux lourds tels que le Re, Os, Ir, Pt et Au [7], dont les complexes correspondants sont le plus souvent phosphorescents.

Les propriétés photo-physiques que possèdent ces complexes dépendent du métal utilisé [8], mais aussi des ligands auxquels ils sont associés. Parmi eux, on s'intéressera aux bases de Schiff.

### 2.1.2. Ligands : Bases de Schiff

Un ligand est appelé base de Schiff lorsqu'il comporte une double liaison C=N dont l'atome d'azote est lié à un groupe aryle ou alkyle (*Schéma 2-1*). Du fait de leur structure, leur synthèse est relativement simple, et les modifications possibles nombreuses. Un exemple est l'obtention de ligands bi ou polydentates par l'association de groupements phénol à ces bases de Schiff. Les ligands ont une très grande influence sur les caractéristiques des complexes métalliques. Des modifications de la base de Schiff permettent ainsi d'ajuster les propriétés physiques et photo-physiques des complexes, comme par exemple un changement de couleur d'émission de ces derniers [9,10]. D'autre part, l'augmentation de la rigidité des ligands peut entraîner une diminution de l'émission non radiative des complexes [11], et donc conduire à des dispositifs plus performants. Ainsi, les bases de Schiff couplées à des métaux sont très utilisées au sein des OLEDs [10,12–14].

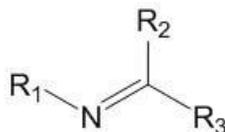


Schéma 2-1 : Formule chimique générale d'une base de Schiff

### 2.1.3. Complexes de Platine(II)

Parmi les différents atomes métalliques, le platine(II) se différencie par sa configuration électronique en  $5d^8$  ( $5d^6$  pour les ions métalliques  $\text{Re}^+$ ,  $\text{Os}^{2+}$ ,  $\text{Ir}^{3+}$ ), mais surtout par sa géométrie plan carrée et par la possibilité d'interactions Pt-Pt, pouvant influencer sur l'émission des complexes [7].

Avant les années 80, les complexes de platine(II) étaient surtout étudiés dans les domaines de la médecine ou de la catalyse. En effet, le caractère peu luminescent de ces complexes en solution, rendait peu attractif le développement de complexes phosphorescents de platine(II) pour les applications de l'optoélectronique. C'est en 1985, avec les travaux de Maestri *et al.* [15], qu'une famille de complexes de platine(II) luminescents à base de ligands diimine a vu le jour. Suite à ces travaux, de nombreuses recherches portant sur le design et les propriétés photo-physiques de complexes de platine(II) ont été effectuées. Ils ont permis la synthèse d'un grand nombre de complexes de platine(II), avec notamment des ligands de base de Schiff, étant bi-, tri- ou tétradentes

[7,16]. L'utilisation de ligands tétradentes augmente à la fois la stabilité du complexe et sa rigidité afin d'optimiser ses performances d'émission.

Par la suite Che *et al.* ont étudié des complexes de platine(II) à base de ligands de salen (*Schéma 2-2a*) avec de hauts rendements quantiques d'émission ( $\phi_{em} > 0,55$ ) [17]. L'étude a été étendue aux ligands de type salophen (*Schéma 2-2b*) quelques années plus tard, et les complexes associés montrent des caractéristiques photo-physiques intéressantes avec des émissions dans la région spectrale rouge et avec un fort rendement de luminescence ( $\phi_{em} > 0,90$ ) [18,19].

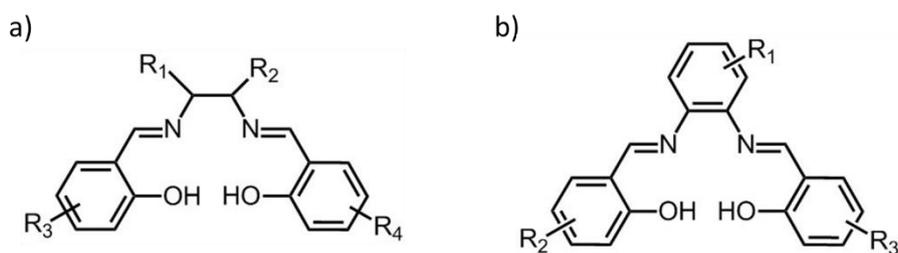


Schéma 2-2 : Formule topologique du ligand Salen (a) et du ligand salophen (b) où R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> correspondent à des substituants

#### 2.1.4. Choix du [Pt(II)(tetra-*tert*-butylsalophen)]

Basée sur le travail de Che *et al.* [17] la synthèse du complexe [Pt(II) salophen] ([Pt sal]) (*Figure 2-7*) a été réalisée au sein du Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC). L'incorporation de ces complexes au sein d'OLEDs a ensuite été envisagée, du fait de leur caractère phosphorescent et des possibilités de modification des ligands.

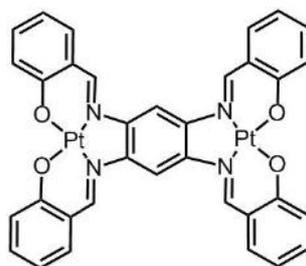


Schéma 2-3 : Formule topologique du complexe de type bisalophen

Afin d'étudier les conséquences de l'intégration de complexes binucléaires de platine(II) au sein d'OLEDs, la synthèse de base de Schiff de type bisalophen à partir du 3,3',4,4'-tetraminobiphenyl et du complexe binucléaire de platine correspondant ont été réalisées (*Schéma 2-3*). Malheureusement, ce complexe n'est que très peu soluble dans les solvants organiques, limitant non seulement son analyse, mais aussi son utilisation ultérieure. Ainsi, il est difficilement évaporable, empêchant son intégration dans des OLEDs. Pour pallier à ce problème, l'ajout de groupements *tert*-butyle a alors été envisagé. Des essais de synthèse de [Pt(II) octa-*tert*-butyl-TSAB] ont alors été effectués. Ce travail est toujours en cours, et la principale difficulté réside dans la

complexation du ligand par deux atomes de platine. Dans un premier temps, l'utilisation du [Pt(II)(tetra-*tert*-butylsalophen)] [Pt ttb] (Schéma 2-4, repris en Figure d'aide 1) au sein d'OLEDs a été développée. L'ensemble de ces travaux justifieront ou non la synthèse de complexes binucléaires et pourront être utilisés comme référence pour les études futures de complexes binucléaires.

Il est à noter qu'au début de ces travaux de thèse, les travaux de Che *et al.* [20] n'étaient pas connus : la synthèse du [Pt ttb] étant donc nouvelle et son étude à réaliser. Le [Pt sal] fut synthétisé en parallèle afin de comparer les deux complexes.

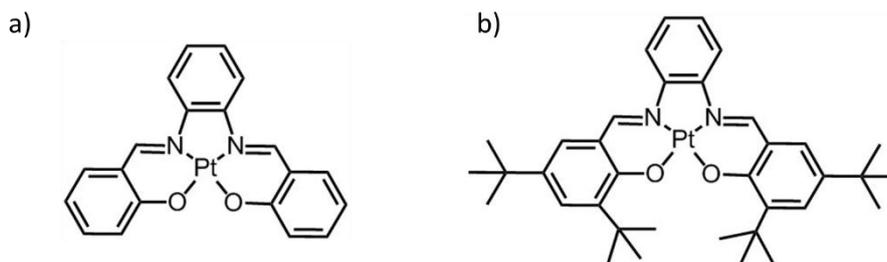


Schéma 2-4 : Représentation moléculaire du [Pt salophen] (a) et du [Pt(II)(tetra-*tert*-butylsalophen)] (b)

## 2.2.Synthèse du dopant

Les synthèses du [Pt ttb] et du [Pt sal] se réalisent en deux étapes : la synthèse des bases de Schiff, suivie de la complexation du platine sur ces ligands. La synthèse du [Pt sal] (servant de référence) ayant déjà été décrite [18], seule la synthèse du [Pt ttb] est présentée ici. Les synthèses décrites ici sont générales, les informations complémentaires (pesées des réactifs, fournisseurs des solvants, etc.) sont rapportées dans la partie *Protocoles expérimentaux*.

### 2.2.1. Synthèse du tetra-*tert*-butylsalophen

La synthèse du tetra-*tert*-butylsalophen (ou N,N''-bis-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene)-1,2-phenylenediamine) est réalisée selon le protocole reporté par Wöltinger *et al.* [21]. 1 équivalent d'o-phénylènediamine et 2 équivalents de 3,5-di-*tert*-butylsalicyldéhyde sont dissous dans de l'éthanol (EtOH) (Schéma 2-5). Le mélange est porté à reflux et laissé sous agitation pendant une nuit. Après refroidissement, la filtration du mélange permet de récupérer le précipité (produit) et d'éliminer les traces de réactifs. On obtient ainsi le tetra-*tert*-butylsalophen avec un rendement de 45%. (Figure annexe 1).

### 2.2.2. Synthèse du [Pt(II)(tetra-*tert*-butylsalophen)]

La complexation de platine(II) sur la base de Schiff est réalisée avec du tetrachloroplatinate(II) de potassium ( $K_2PtCl_4$ ) et en présence d'acétate de sodium (AcONa) comme proposé par Che *et al.* [18]. Cependant, contrairement à ces travaux, la réaction est effectuée

dans du diméthylsulfoxyde (DMSO) uniquement (Schéma 2-5), comme cela a été effectué lors de la complexation des Brsalphen [22] et Br'Busalphen [23].

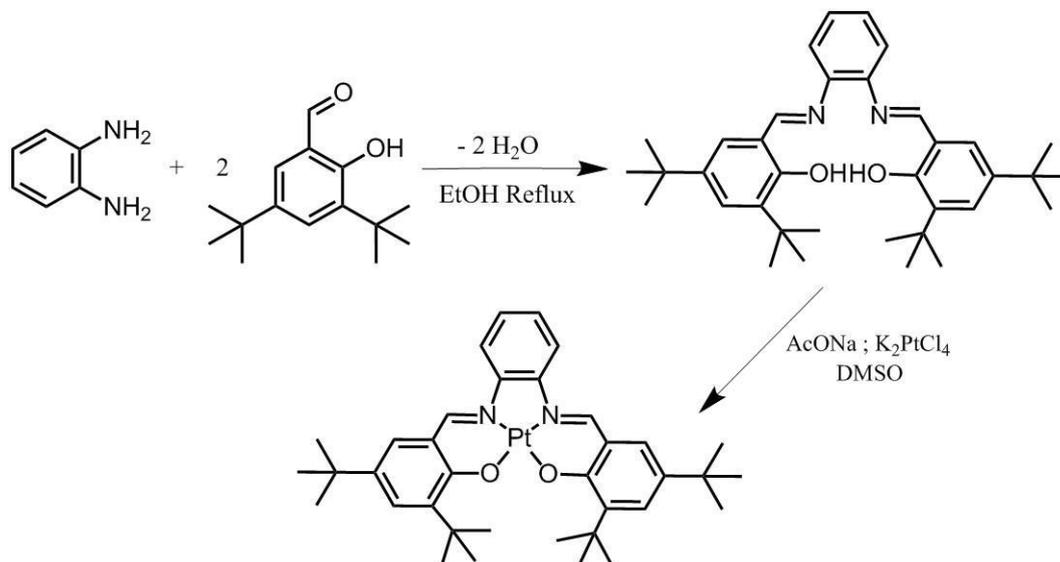


Schéma 2-5 : Synthèse du [Pt(II)(tetra-tert-butylsalophen)] : synthèse du ligand et complexation du platine(II)

Si la complexation du platine est réalisable par voie thermique classique, il a aussi été démontré que l'utilisation des microondes pouvait s'avérer utile pour certaines réactions [24], notamment afin de réduire les temps de réaction par l'apport important d'énergie sur une courte durée [25]. Les réactions de complexation sont lentes et peuvent durer plusieurs jours. Deux voies de complexation ont ainsi été testées : **(i)** la voie thermique et **(ii)** la voie par microondes.

**(i)** Dans un ballon, on place le ligand, 1 équivalent de K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> et 2 équivalents d'AcONa. Le mélange est dissous dans le DMSO. La solution est ensuite chauffée à 95 °C sous argon et est mise sous agitation durant 48 heures.

**(ii)** La synthèse est réalisée dans un tube en verre prévu pour les microondes. On y place le ligand, 1 équivalent K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> et 2 équivalents d'AcONa, auxquels est ajouté du DMSO. Le tube est ensuite irradié par des pulses de puissance de 200 W et de durée de 30 secondes, selon un programme imposant une contrainte de température devant rester entre 100 °C et 120 °C. Cinq pulses d'irradiation sont appliqués au mélange comme visible sur la Figure 2-1. Le mélange subit ce programme 4 fois au total, et est refroidi entre chaque passage.

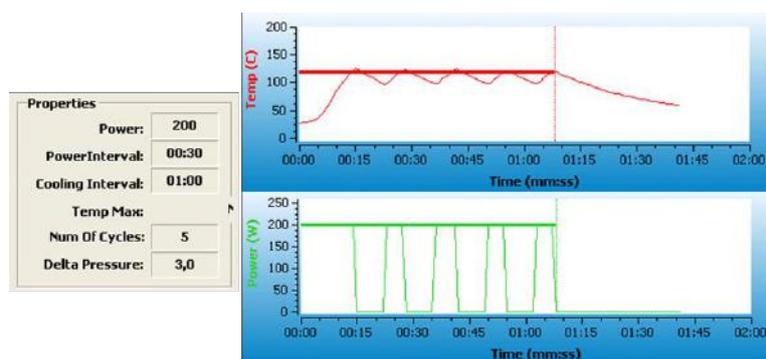


Figure 2-1 : Paramètres et courbes du programme d'irradiation utilisé pour la complexation par microondes

Dans les deux cas, la purification est la même. Le produit obtenu est transvasé dans une ampoule à décanter à l'aide d'eau distillée, puis extrait à l'aide de dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). L'eau, qui était rouge devient incolore une fois la totalité du produit récupéré. La solution de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est ensuite séchée sur du sulfate de magnésium ( $\text{MgSO}_4$ ) et évaporé à sec. La purification est effectuée sur une colonne de gel de silice en éluant avec un mélange de 10% puis 20% de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dans du pentane.

Lors de la purification de la synthèse par voie microondes, une quantité importante d'impuretés au sein du produit est observée. La purification du produit est plus compliquée. La répétabilité de la manipulation semble aussi être difficile et le rendement faible (environ 10%). La variation du temps et de la puissance d'exposition n'ayant pas résolu ce problème, la voie thermique fut retenue, et les complexes utilisés dans la suite de cet écrit ont été synthétisés selon cette méthode. Le rendement obtenu pour cette voie de synthèse est de 40%. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  correspondants, ainsi que la microanalyse, sont présentés en *annexe* (Figure annexe 2 et Figure annexe 3).

Il est à noter que le spectre RMN  $^1\text{H}$  obtenu pour le [Pt sal] (Figure annexe 4) est similaire à celui de la littérature [18] et que sa microanalyse est présentée en *annexe* (page 195).

## 2.3.Caractérisations

Différentes caractérisations ont été effectuées sur les complexes de [Pt ttb] et [Pt sal]. Dans le but de les compléter, des calculs par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory) ont été effectués en collaboration avec le Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (LCPQ). Une étude théorique du [Pt sal] ayant déjà été rapportée [26], les calculs effectués ont portés principalement sur le [Pt ttb].

Afin de mieux comprendre les résultats de DFT présentés dans ce chapitre, une présentation générale de cette méthode de calcul sera effectuée avant la présentation des différentes caractérisations du [Pt ttb] et du [Pt sal].

### 2.3.1. DFT : Présentation

La DFT, ou théorie de la fonctionnelle de la densité, est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique de molécules [27]. Les énergies et la forme des orbitales moléculaires (OM) peuvent être déterminées. On distinguera les calculs dits couches fermées (DFT) des calculs dits couches ouvertes (U-DFT) (Figure 2-2). En effet, la DFT n'a pas accès aux OM des états excités tels que l'état  $S_1$  ou  $T_1$  car elle ne considère que les paires d'électrons dans ces calculs. L'un avec un spin « Up » ( $\alpha$ ) et l'autre « Down » ( $\beta$ ). On parle alors de « couche fermée » (Figure 2-3). Or les états excités  $S_1$  ou  $T_1$  possèdent un excès d'électrons d'un type de spin (par exemple  $\alpha$  par rapport à  $\beta$ ) et correspondent à des « couches ouvertes » (unrestricted en anglais).

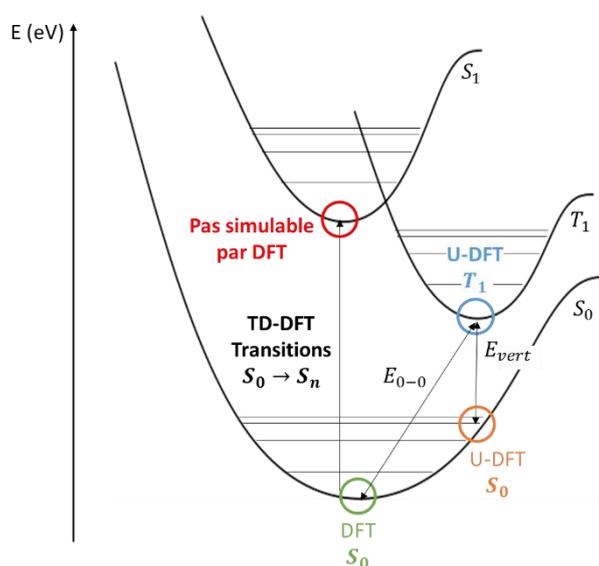


Figure 2-2 : Méthodes de calculs des différents états et transitions d'une molécule phosphorescente

La détermination des états excités dans notre cas fait appel à l'U-DFT (pour Unrestricted DFT) et permet de caractériser les orbitales naturelles des couches ouvertes (UNOs pour Unrestricted Natural Orbitals). Seules les UNOs de l'état triplet  $T_1$  peuvent être obtenues. L'évaluation de l'état singulet couche ouverte nécessite le calcul de la combinaison de deux déterminants (Figure 2-3 et 1.4.3.2 Ratio des états singulets/triplets). Or la DFT est une méthode monodéterminante rendant le calcul de l'état  $S_1$  impossible à réaliser avec des méthodes courantes. La détermination de l'état  $T_1$  est possible, car deux des micro-états sont monodéterminaux (Figure 2-3).

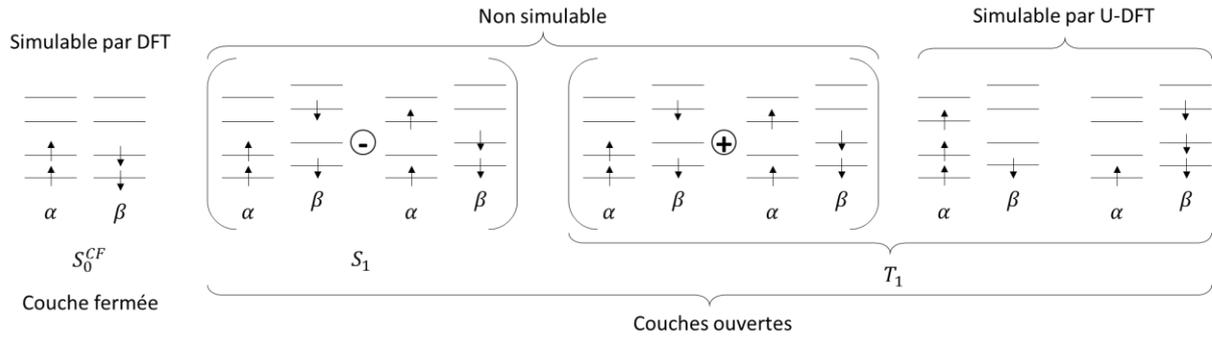


Figure 2-3 : Représentation schématique d'une couche fermée (à gauche) et des couches ouvertes simulables ou non des états excités (à droite)

L'énergie de transition  $T_1 \rightarrow S_0$ , correspondant à l'émission de phosphorescence, est calculée en faisant la différence entre les énergies des états  $T_1$  et  $S_0$ , calculée par  $\Delta$ SCF [28]. Il est alors possible d'obtenir deux résultats :  $E_{0-0}$  et  $E_{vert}$ . Dans les deux cas, ces énergies correspondent à la différence d'énergie entre les états  $S_0$  et  $T_1$ .  $E_{vert}$  est la différence d'énergie entre  $T_1$  et  $S_0$  à la géométrie de  $T_1$ , et  $E_{0-0}$  celle entre les deux minima de  $T_1$  et  $S_0$  (Figure 2-2).

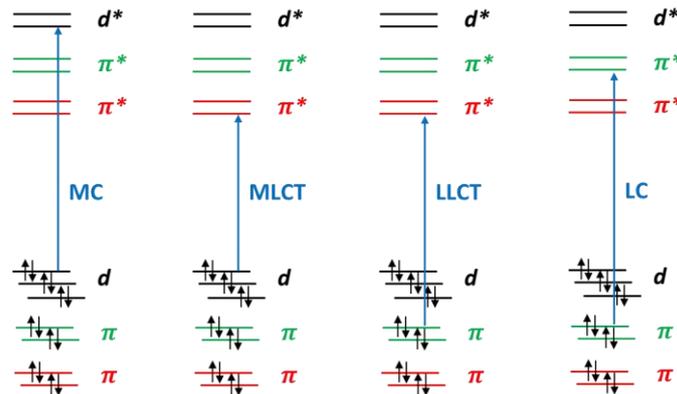


Figure 2-4 : Configuration des orbitales moléculaires des quatre transitions principales pouvant s'effectuer au sein d'un hypothétique complexe métallique  $[(L_1)M(L_2)]$  [29]

L'état  $S_1$  ne pouvant être déterminé facilement, il est néanmoins possible de simuler le spectre d'absorption. Pour cela, on utilise la TD-DFT (pour Time Dependent DFT), et les orbitales de transitions naturelles (NTOs pour Natural Transition Orbitals) qui facilitent l'identification des OM mises en jeu dans la transition [27,30]. On peut classer les transitions électroniques dans les complexes métalliques en quatre catégories (Figure 2-4) : centrée sur le métal (MC pour Metal Centered), du métal vers le ligand (MLCT pour Metal Ligand Charge Transfer), du ligand vers le ligand (LLCT pour Ligand Ligand Charge Transfert), et centré sur le ligand (LC pour Ligand Centered). D'autres transitions peuvent néanmoins exister. C'est le cas par exemple du transfert de charge intraligand (ILCT pour IntraLigand Charge Transfert), où la charge passe d'une orbitale  $\pi_1$  à l'autre orbitale à l'état excité  $\pi_2^*$ , ou encore du transfert du métal et d'un ligand à l'autre ligand

(MLLCT pour Metal-Ligand Ligand Charge Transfer). Le spectre d'émission de la molécule étudiée peut ainsi être simulé à partir de ces transitions électroniques.

Le calcul par la méthode DFT des OM, lorsqu'un seul électron célibataire est présent dans la structure, conduit aux SOMOs (pour Singly Occupied Molecular Orbitals). Elles décrivent les espèces oxydées et réduites de la molécule, ainsi que les sites d'oxydation et de réduction de la molécule. Selon les cas, elles peuvent même permettre de remonter aux OMs à partir desquelles l'oxydation et la réduction se déroulent.

### 2.3.2. Structure cristallographique

Des cristaux de [Pt ttb] ont été obtenus et ont permis de déterminer sa structure cristallographique. De fait, si celle du [Pt sal] avait déjà été déterminée [18], celle du [Pt ttb] n'était pas encore répertoriée. La structure du [Pt ttb] est donc déterminée par des mesures de diffraction des rayons X. Le [Pt ttb] cristallise sous forme monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$  avec  $a = 13,116(6)$  Å,  $b = 15,792(8)$  Å,  $c = 18,149(9)$  Å et  $\beta = 96,752(13)^\circ$  (Figure 2-5a). Les molécules de complexe sont arrangées par paires, et ce de façon tête-queue (Figure 2-5b). La distance entre deux molécules d'une paire est de 3,53 Å, ce qui est plus important qu'au sein de la structure du [Pt sal] (3,34 Å) [18]. Cela est très certainement dû à la présence des groupements *tert*-butyle qui augmentent l'encombrement stérique du complexe. De plus, aucune interaction  $\pi$ - $\pi$  entre les groupements phénylène et phénoxy n'est observée. L'atome de platine(II) central adopte une géométrie plan carrée avec des angles N-Pt-N =  $83,75(7)^\circ$  et O-Pt-O =  $85,15(6)^\circ$  (Figure 2-5c). Les distances déterminées entre l'atome de Pt(II) et ceux d'azote et d'oxygène (Tableau 2-1) sont comparables à celles observées pour des complexes de platine analogues (Pt-N : 1,951(2)-1,955(2) Å et Pt-O : 1,989(1)-1,990(2) Å).

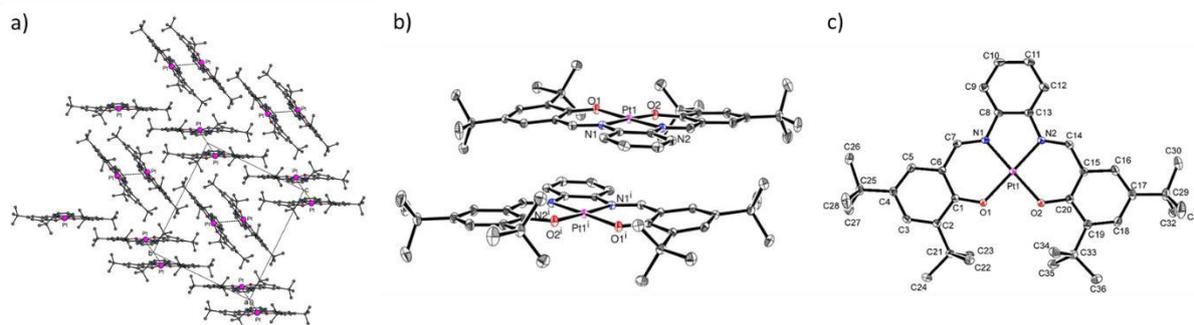


Figure 2-5 : Structure cristallographique du [Pt ttb] (a) présentant l'arrangement par paires des molécules (b) et vue moléculaire du [Pt ttb] avec la notation des différents atomes le constituant (c)

Afin de mettre au point un protocole de calcul fiable, les structures déterminées par DFT (OM à l'état  $S_0$  Figure 2-6) et par diffraction des rayons X ont été comparées (Tableau 2-1). On constate alors que les paramètres géométriques mesurés et simulés ne présentent que des

différences négligeables (inférieures à 0,025 Å et 1,5°). On peut remarquer que les valeurs obtenues par simulation sont proches des valeurs expérimentales, ce qui valide en partie le choix de la fonctionnelle et de la base de calcul [31].

Tableau 2-1 : Longueurs de liaison (Å), angles (°) et angle dièdre (°) du [Pt ttb] sélectionnés pour les données obtenues par rayons X et par calculs DFT dans l'état fondamental  $S_0$  et dans l'état triplet le plus bas  $T_1$

	Rayons-X	$S_0$	$T_1$
Pt-N <sub>1</sub> /Pt-N <sub>2</sub>	1,956/1,950	1,972/1,970	1,965/1,963
Pt-O <sub>1</sub> /Pt-O <sub>2</sub>	1,984/1,986	2,000/1,997	1,990/1,986
N <sub>1</sub> -Pt-O <sub>1</sub>	177,8	178,6	175,2
N <sub>1</sub> -Pt-N <sub>2</sub>	83,7	83,5	84,2
O <sub>1</sub> -Pt-O <sub>2</sub>	85,1	86,4	87,8
Pt-O <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	176,6	177,7	175,8
Pt-N <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>13</sub>	-0,7	-0,18	0,51

La comparaison des OM obtenues pour le [Pt ttb] avec celles décrites pour le [Pt sal] démontre que la présence des groupements *tert*-butyle n'a que peu d'effet sur ces dernières. En effet, les bandes HOMO et LUMO des deux complexes sont de même nature, comme le montre la Figure 2-6. Seules leurs énergies diffèrent faiblement : niveaux énergétiques HOMO et LUMO du [Pt ttb] à -5,25 eV et -2,33 eV et du [Pt sal] à -5,49 eV et -2,48 eV. Cela est cohérent avec le fait que la densité électronique des deux complexes n'est pas la même, du fait de la présence des groupements *tert*-butyle. Du fait de cette forte ressemblance, qui est récurrente pour toutes les simulations, seules les simulations réalisées pour le [Pt ttb] seront présentées par la suite.

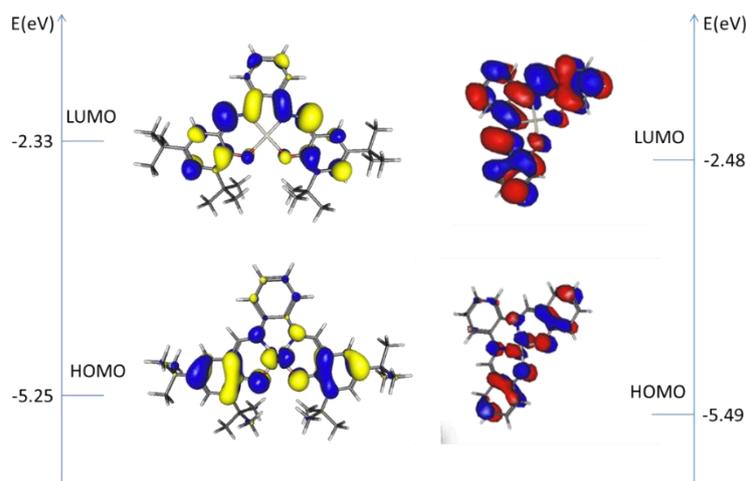


Figure 2-6 : Simulation des bandes HOMO et LUMO à l'état fondamental ( $S_0$ ) du [Pt ttb] (à gauche) et du [Pt sal] (à droite) avec leurs énergies respectives

### 2.3.3. Caractérisations optiques

Le [Pt ttb] et le [Pt sal] sont caractérisés optiquement, d'abord en absorption, puis en émission. Comme précédemment, les calculs DFT et données expérimentales sont comparés.

### 2.3.3.1. Absorption

Afin de mesurer les spectres d'absorption des deux complexes, des solutions de différentes concentrations sont réalisées. Le solvant utilisé est le chloroforme, les deux complexes étant correctement solubles dans ce dernier. L'analyse des spectres aux différentes concentrations permet de montrer que la loi de Beer-Lambert est vérifiée, ainsi que le calcul de l'absorptivité molaire ( $\epsilon$ ) aux différentes longueurs d'onde d'absorption ( $\lambda_{abs}$ ) (Tableau 2-2). Les spectres d'absorption du [Pt ttb] et du [Pt sal] à  $2.10^{-5}$  mol/L sont ainsi obtenus et présentés en Figure 2-7 ci-dessous.

Tableau 2-2 : Données photophysiques d'absorption des complexes [Pt ttb] et [Pt sal] dans le chloroforme

	$\lambda_{abs}$ [nm] ( $\epsilon$ [L/mol.cm])
[Pt ttb]	330 (17 400), 372 (31 600), 389 (36 750), 450 (4 400), 480 (7 650), 535 (7 200), 565 (8500)
[Pt sal]	320 (18 300), 365 (30 750), 385 (31 200), 435 (3 800), 460 (6 600), 510 (6 400), 535 (7 350)

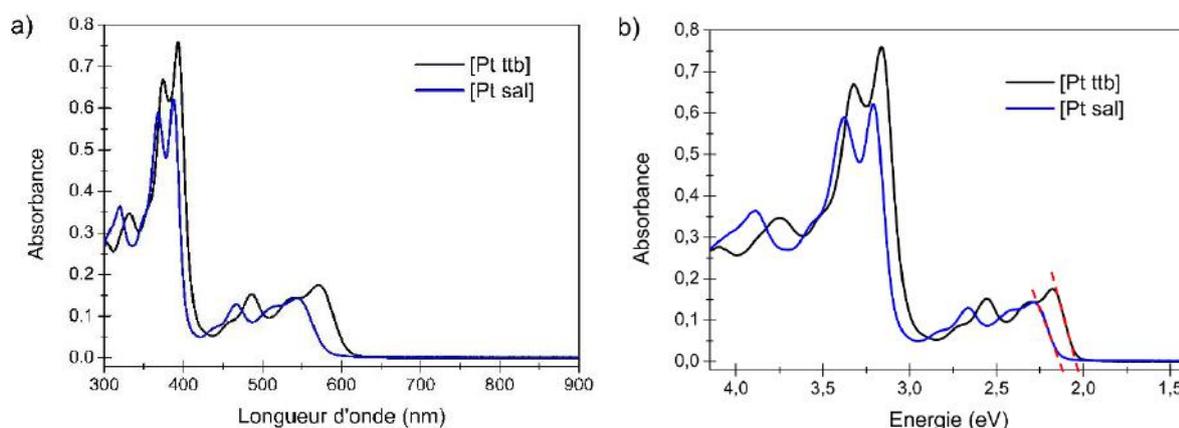


Figure 2-7 : Spectres d'absorption du [Pt ttb] et du [Pt sal] dans du chloroforme à  $2.10^{-5}$  mol/L en fonction des longueurs d'onde (a) ou de l'énergie (b). Le début de l'absorption (onset) est indiqué sur le graphique par des droites en pointillés.

La Figure 2-7a montre que les spectres d'absorption du [Pt ttb] et du [Pt sal] sont similaires, si on considère que le spectre du [Pt ttb] est décalé vers les hautes longueurs d'onde par rapport à celui du [Pt sal]. Ce décalage, plus marqué aux hautes longueurs d'onde qu'aux basses (Tableau 2-2), correspond à un écart d'énergie d'environ 0,13 eV entre les deux spectres (Figure 2-7b). Le décalage entre les spectres d'absorption pourrait être expliqué par la présence des groupements *tert*-butyle. On distingue deux bandes d'absorption pour le [Pt ttb] (respectivement pour le [Pt sal]) : une fine entre 345 et 420 nm (335 et 410 nm) avec un épaulement à 330 nm (320 nm), et une plus large entre 440 et 630 nm (420 et 590 nm). On constate que le coefficient d'absorption du [Pt ttb] est plus élevée que celle du [Pt sal] (Tableau 2-2), entraînant un spectre d'absorbance de plus grande intensité (Figure 2-7a). Le gap optique des deux complexes peut être estimé en extrapolant la région linéaire de l'absorption (onset) [32,33] aux hautes longueurs d'onde et basses énergies (Figure 2-7a).

On obtient ainsi une longueur d'onde, dit d'onset, de 616 nm et 584 nm pour le [Pt ttb] et [Pt sal] respectivement, ce qui correspond à un gap optique de 2,01 eV et 2,12 eV (Figure 2-7b).

Le calcul par TD-DFT des 20 premières transitions  $S_0 \rightarrow S_1, \dots, S_{20}$  dans le chloroforme permet la simulation du spectre d'absorption des deux complexes (Figure 2-8). Les longueurs d'onde, les forces d'oscillateur et transitions correspondantes, sont présentées dans le Tableau 2-3.

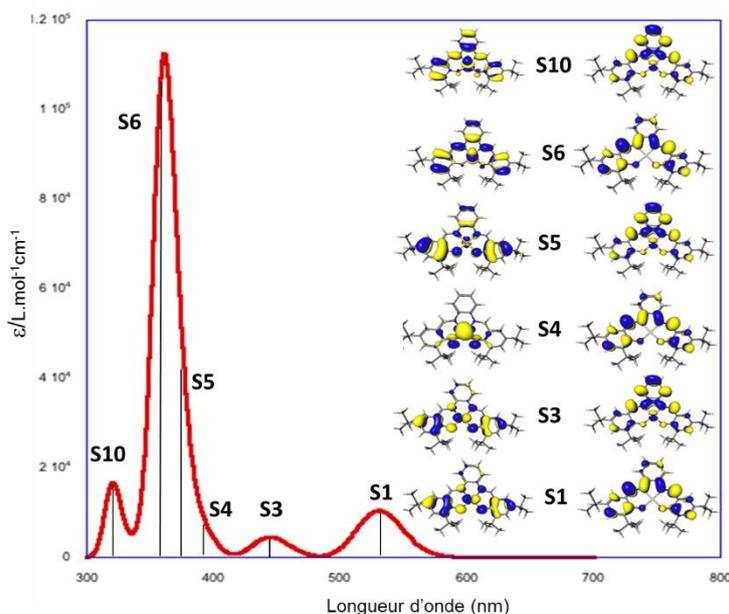


Figure 2-8 : Spectre UV-Vis simulé du [Pt ttb] et les NTOs associées pour une force d'oscillation de plus de 0,02.

On voit ainsi que les transitions électroniques prédites sont légèrement décalées vers les basses longueurs d'onde (bleu) par rapport aux bandes des maxima expérimentaux. Ce décalage peut être expliqué par l'absence de modèle de solvant, ainsi que par l'absence du couplage spin-orbite dans la simulation. Cependant, le décalage dans le bleu avoisinant ici les 0,1 eV, l'accord théorie-expérience est très satisfaisant. De plus, le léger décalage vers les hautes longueurs d'onde (rouge) du [Pt ttb] par rapport au [Pt sal] observé expérimentalement (Figure 2-7) est reproduit dans la simulation. Ce décalage dans le rouge peut être discuté en termes d'effet électronique. En effet, il est bien connu qu'ajouter un groupe inducteur  $\sigma$ -donneur (*tert*-butyle) augmente l'énergie de la bande HOMO et de la bande LUMO. Cependant, si les calculs montrent ce redshift, la déstabilisation des orbitales moléculaires n'est pas visible, du fait qu'aucun effet des groupements *tert*-butyle n'est visible sur ces dernières (Figure 2-6). Cela reste cohérent avec le fait que le décalage est de faible énergie ( $< 0,2$  eV).

Tableau 2-3 : Énergie d'excitation, longueur d'onde, force de l'oscillation, et caractère de certaines des transitions du [Pt ttb] et du [Pt sal] simulées ( $L_1$  correspond à la partie phénolate du ligand,  $L_2$  à la partie phényldiamine, et  $L_3$  au ligand de salophen dans son intégralité)

Complexe-état	$\lambda$ (nm)/ $E$ (eV)	$\lambda_{exp}$ (nm)	$f$	Transition	Caractère
[Pt ttb]- $S_1$	530,6/2,31	565-450	0,072	H $\rightarrow$ L	ML <sub>1</sub> L <sub>2</sub> CT
[Pt sal]- $S_1$	520,3/2,38	535-435	0,065	H $\rightarrow$ L	ML <sub>1</sub> L <sub>2</sub> CT
[Pt ttb]- $S_3$	440,6/2,80	656-450	0,022	H $\rightarrow$ L + 1	ML <sub>1</sub> L <sub>2</sub> CT/MC
[Pt sal]- $S_3$	425/2,91	535-435	0,026	H $\rightarrow$ L + 1	ML <sub>1</sub> L <sub>2</sub> CT/MC
[Pt ttb]- $S_4$	391,8/3,24	389-330	0,038	H - 4 $\rightarrow$ L	ML <sub>3</sub> CT
[Pt ttb]- $S_5$	372,8/3,34	389-330	0,194	H - 1 $\rightarrow$ L + 1	ML <sub>1</sub> L <sub>2</sub> CT/MC
[Pt sal]- $S_5$	351/3,53	385-320	0,20	H - 1 $\rightarrow$ L + 1	ML <sub>1</sub> L <sub>2</sub> CT/MC
[Pt ttb]- $S_6$	360/3,45	389-330	0,706	H - 2 $\rightarrow$ L	ML <sub>3</sub> L <sub>2</sub> CT
[Pt sal]- $S_6$	352/3,52	385-320	0,71	H - 2 $\rightarrow$ L	ML <sub>3</sub> L <sub>2</sub> CT
[Pt ttb]- $S_{10}$	320,5/3,83	389-330	0,113	H - 2 $\rightarrow$ L + 1	ML <sub>3</sub> L <sub>3</sub> CT/MC
[Pt sal]- $S_{10}$	312/3,97	385-320	0,09	H - 2 $\rightarrow$ L + 1	ML <sub>3</sub> L <sub>3</sub> CT/MC

Les transitions à 530 nm (520 nm) et 440 nm (425 nm) du spectre TD-DFT du [Pt ttb] (*Figure 2-8*) (respectivement du [Pt sal]) correspondent à des excitations  $H \rightarrow L$  et  $H \rightarrow L + 1$  (avec  $H$  pour HOMO et  $L$  pour LUMO), et équivalent à des transitions de transfert de charges du métal et d'une partie du ligand vers une autre partie du ligand (MLLCT). Ces transitions montrent une redistribution de la densité électronique dans le système  $\pi$ , du fait du couplage électronique proche des différentes parties du ligand de salophen. Des bandes d'absorption plus intenses sont prédites à 372 nm pour le [Pt ttb] et 351 nm pour le [Pt sal], impliquant des OM occupées plus profondes (HOMO - 1 et HOMO - 2). Il est à noter que les dix premières transitions les plus basses impliquent seulement les deux bandes LUMOs les plus basses (LUMO et LUMO + 1). Comme mentionné par Hogan *et al.* [26] les bandes d'absorption résultant de ces transitions correspondent à des énergies plus faibles et sont associées à une plus grande contribution des transferts charges du métal vers le ligand (MLCT).

Un test de stabilité chimique des complexes au sein du chloroforme a été réalisé. Pour ce faire, les spectres d'absorption de solutions de complexes à 0,01 g/L dans le chloroforme ont été enregistrés au temps  $t = 0$  et  $t = 4$  jours (*Figure 2-9*). On remarque alors que les spectres d'absorption sont identiques après que les solutions soient restées quatre jours à température ambiante dans le solvant. On en déduit que le [Pt ttb] et le [Pt sal] sont stables en solution dans le chloroforme pour une durée d'au moins quatre jours, ce qui est suffisant pour réaliser leur dépôt potentiel *via* induction centrifuge.

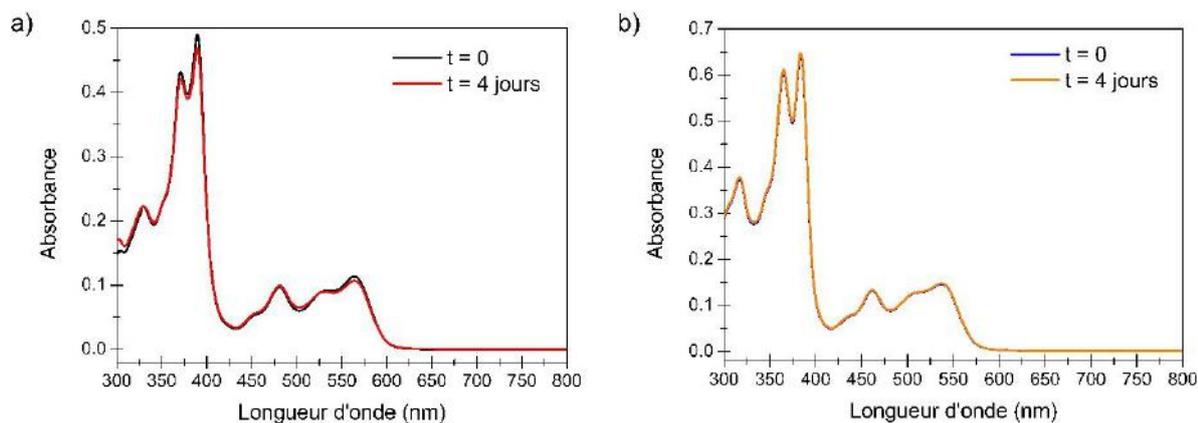


Figure 2-9 : Spectre d'absorption du [Pt ttb] (a) et du [Pt sal] (b) à 0,01 g/L pour un temps  $t = 0$  de référence et quatre jours après

### 2.3.3.2. Émission

Les spectres d'émission du [Pt ttb] et du [Pt sal] sont mesurés sur des solutions de  $2.10^{-5}$  mol/L dans le chloroforme. L'excitation est réalisée à 390 nm pour les deux complexes afin d'être comparable (Figure 2-10). Pour la Figure 2-10 ainsi que pour les figures suivantes « u.a. » signifie unité arbitraire.

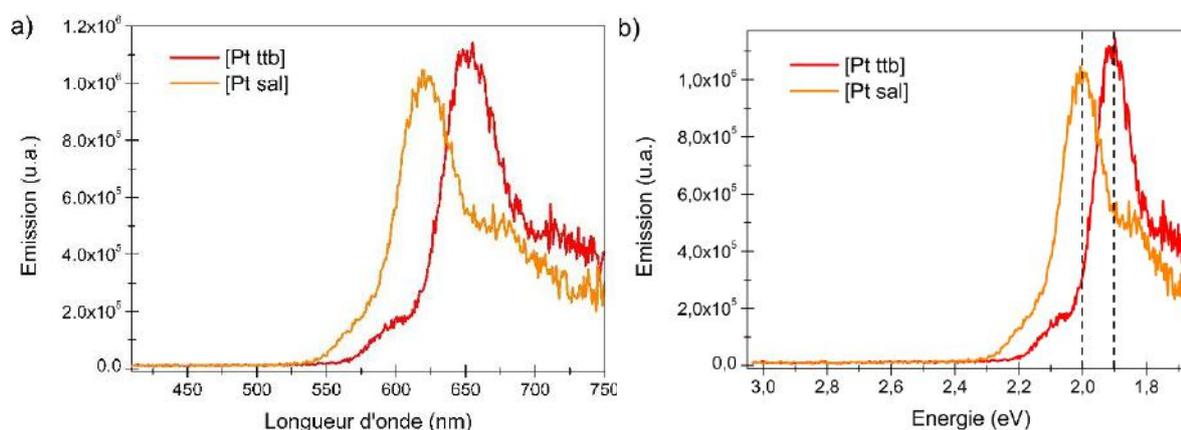


Figure 2-10 : Spectre d'émission du [Pt ttb] et du [Pt sal] dans le chloroforme à  $2.10^{-5}$  mol/L ( $\lambda_{excitation} = 390$  nm) en fonction des longueurs d'onde (a) et des énergies (b)

On peut voir sur la Figure 2-10a que les deux complexes possèdent un pic d'émission, centré sur 655 nm pour [Pt ttb] et sur 619 nm pour [Pt sal], suivi d'un léger épaulement à 720 nm et 660 nm respectivement. Le [Pt sal] émet donc une lumière rouge-orangé alors que le [Pt ttb] émet lui dans le rouge-rouge profond. Comme précédemment, le décalage des longueurs d'onde vers le rouge présent sur le [Pt ttb] par rapport au [Pt sal] peut être expliqué par la présence des groupements *tert*-butyle sur les cycles aromatiques. Ces mêmes groupements justifient le fait que l'émission du [Pt ttb] soit supérieure à celle du [Pt sal]. En effet, les groupements *tert*-butyle augmentent l'encombrement stérique des molécules et diminuant l'agrégation des molécules et les effets de désexcitations non radiatives intermoléculaire. De ce fait, la constante de vitesse d'auto-

extinction ( $k_q$ ) du [Pt ttb] ( $k_q = 0,2 \cdot 10^8 \text{ L/mol.s}$ ) est près de 35 fois moindre que celle du [Pt sal] ( $k_q = 6,9 \cdot 10^8 \text{ L/mol.s}$ ) [20], impliquant une meilleure émission.

L'émission des complexes présentant un pic fin d'émission, ainsi qu'un unique état émissif, il est possible de déterminer les énergies des états triplets directement à partir du maximum des spectres d'émission en solution. On trouve alors que les énergies des états triplets des complexes de platine(II) sont  $E_T = 1,88 \text{ eV}$  pour le [Pt ttb] et  $E_T = 1,97 \text{ eV}$  pour le [Pt sal] (Figure 2-10b).

Dans le but d'approfondir la caractérisation des propriétés d'émission des états triplets, on caractérise les états triplets les plus bas à l'aide de calculs d'U-DFT pour le [Pt ttb]. Les UNO sont représentées en Figure 2-11. Les paramètres géométriques principaux de l'état triplet le plus bas ( $T_1$ ) sont rassemblés dans le Tableau 2-1. On remarque dans ce tableau que les différences entre les géométries optimisées de  $S_0$  et  $T_1$  sont négligeables, avec des variations de l'ordre de  $0,02 \text{ \AA}$  pour les longueurs de liaisons et de  $2,3^\circ$  pour les angles. La sphère de coordination de l'atome de Pt(II) et le squelette de carbone de la molécule sont quasiment identiques pour les HOMO/LUMO (état  $S_0$ ) et les UNO/UNO + 1 (état  $T_1$ ) (Figure 2-11). Ceci traduit qu'il n'y a pas de réorganisation géométrique lors de l'excitation lumineuse de la molécule. Seule une réorganisation électronique différencie ces deux états, favorisant l'émission de lumière lors du retour  $T_1 \rightarrow S_0$ . Le système est ainsi protégé contre les décompositions non radiatives et peut expliquer un haut rendement phosphorescent [11,34].

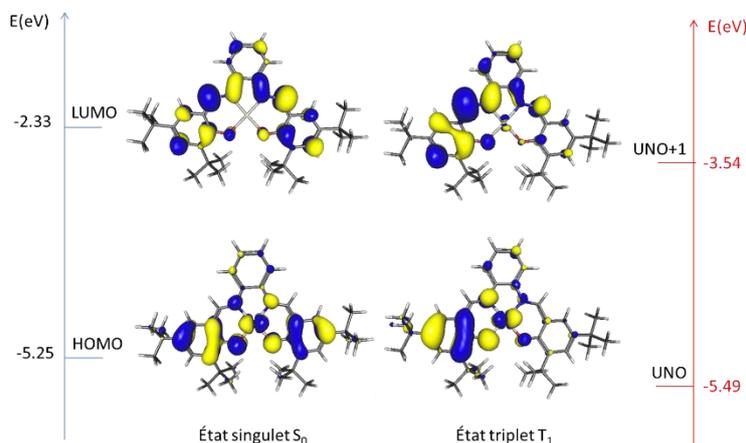


Figure 2-11 : HOMO/LUMO et UNO/UNO + 1 du [Pt ttb] simulés par DFT et U-DFT et leurs énergies correspondantes

La grande ressemblance des orbitales HOMO/LUMO et UNO/UNO + 1 permet de déterminer la nature de l'état  $T_1$ . Il peut être issue d'une transition entre la bande HOMO, avec un caractère important des orbitales d du platine et  $\pi$  des phénolates, et la bande LUMO, avec les orbitales  $\pi$  des phénolates et de la phényldiamine. Il peut être considéré comme un état  $^3\text{MLLCT}$

ou un mélange de constitutions MLCT/LLCT. Bien que l'inclusion des couplages spin orbite soit requis pour discuter de façon précise de la nature des états émissifs, l'attribution des transitions proposées est cohérente avec la caractérisation expérimentale des complexes de platines similaires [34].

Le calcul, par l'approche  $\Delta$ SCF, des énergies d'émission  $E_{0-0}$  et  $E_{vert}$  donnent les résultats suivants :  $E_{0-0} = 1,88$  eV (659 nm) et  $E_{vert} = 1,70$  eV (728 nm). Le pic au maximum de l'émission du [Pt ttb] observé expérimentalement ne montre pas de structure de vibration, et correspondrait essentiellement à la transition  $E_{0-0}$ . Ceci est cohérent avec le résultat expérimental (1,89 eV, 655 nm), ce qui renforce la cohérence des résultats obtenus par simulation.

Une comparaison entre les spectres d'absorption et d'émission des deux complexes est réalisée (Figure 2-12). Elle permet de mettre en avant que le recouvrement entre ceux-ci est très faible pour les deux complexes. Ainsi, la réabsorption de photons émis par le [Pt ttb] et [Pt sal] par ces derniers n'est que peu envisageable, et ne devrait pas diminuer les performances d'émission une fois intégrés au sein d'OLEDs.

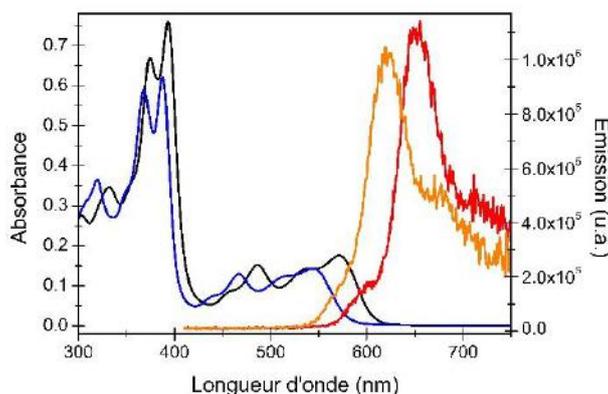


Figure 2-12 : Spectres d'absorption et d'émission du [Pt ttb] (respectivement en noir et en rouge) et du [Pt sal] (respectivement en bleu et en orange)

### 2.3.4. Caractérisation électrochimique

Afin de déterminer expérimentalement les niveaux énergétiques des bandes HOMO et LUMO des complexes, des mesures de voltammétrie cyclique sont réalisées dans le chloroforme avec un microdisque de platine. On remarque sur la Figure 2-13 que l'oxydation et la réduction du [Pt sal] sont irréversibles, alors que pour le [Pt ttb] les deux sont réversibles. La variation de la vitesse de balayage lors des mesures montre cependant que la réduction du [Pt ttb] n'est réversible qu'à partir d'une vitesse supérieure à 0,2 V/s.

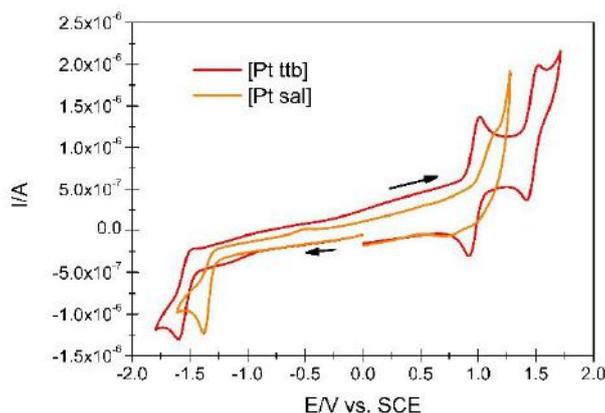


Figure 2-13 : Courbes de voltammétrie cyclique du [Pt ttb] et du [Pt sal] dans le chloroforme  $10^{-3}$  M + 0,1 mol/L de  $(nBu_4N)[PF_6]$  sur un microdisque de platine à 0,2 V/s

Les niveaux des bandes HOMO et LUMO sont obtenus par la méthode dite de l'onset [35], soit :

$$E_{HOMO} = -(E_{(onset,ox\ vs.\ Fc^+/Fc)} + 5,39) \text{ (eV)} \quad (2.1)$$

et

$$E_{LUMO} = -(E_{(onset,red\ vs.\ Fc^+/Fc)} + 5,39) \text{ (eV)} \quad (2.2)$$

où *ox* signifie oxydation, *red* signifie réduction, et  $Fc^+/Fc$  correspond au couple redox ferrocérium/ferrocène utilisé en tant que référence pour le potentiel. On trouve que les valeurs des niveaux de la bande HOMO pour [Pt ttb] et [Pt sal] sont proches (respectivement -5,84 eV et -5,92 eV) et que le niveau énergétique de la bande LUMO du [Pt sal] est légèrement plus faible que celui du [Pt ttb] (respectivement -3,66 eV et -3,48 eV) (Tableau 2-4). Le gap électronique du [Pt ttb] est ainsi de 2,36 eV et est plus important que celui du [Pt sal].

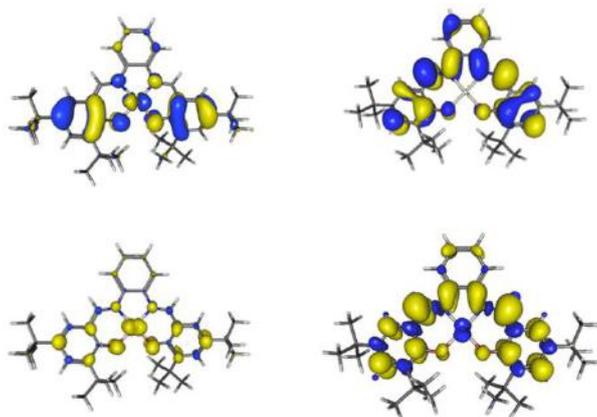
Tableau 2-4 : Propriétés électrochimiques du [Pt ttb] et du [Pt sal]

Produits	$E_{onset\ ox\ vs.\ Fc^+/Fc}$ (V)	HOMO <sub>exp</sub> (eV)	HOMO <sub>cal</sub> (eV)	$E_{onset\ red\ vs.\ Fc^+/Fc}$ (V)	LUMO <sub>exp</sub> (eV)	LUMO <sub>cal</sub> (eV)	$E_g^{el}$ (eV)	$E_g^{cal}$ (eV)
[Pt ttb]	0,45	-5,84	-5,25	-1,91	-3,48	-2,33	2,36	2,92
[Pt sal]	0,53	-5,92	-5,49	-1,73	-3,66	-2,48	2,26	3,01

Les valeurs des bandes HOMO et LUMO calculées par DFT sont reportées dans le Tableau 2-4. On constate ainsi que les calculs donnent des valeurs de niveaux d'énergie des bandes HOMO et LUMO en accord avec les valeurs obtenues expérimentalement. Le caractère  $\sigma$ -donneur des groupements *tert*-butyle se traduit par l'augmentation des niveaux énergétiques HOMO/LUMO. Ainsi, le [Pt sal] est le complexe avec le niveau d'énergie de la bande HOMO le plus faible (-5,49 eV). Il est le plus faible donneur d'électrons comparé à [Pt ttb] et est donc plus difficile à oxyder (0,53 V). En comparaison, le [Pt ttb] a le niveau d'énergie de la bande LUMO le plus haut (-2,33 eV), faisant de lui le plus faible accepteur d'électron, et est donc le plus difficile à réduire (-1,91 V).

Ces résultats sont cohérents avec le fait que si la présence des groupements ne change pas les OM simulées des deux complexes, leurs niveaux énergétiques respectifs varient.

Les orbitales moléculaires frontières des espèces oxydées et réduites (SOMO) ainsi que les distributions de densités de spins correspondantes sont présentées en *Figure 2-14*. Les deux SOMO indiquent que l'ajout et le retrait d'électrons se font à partir de la bande HOMO et la bande LUMO à l'état fondamental des espèces neutres (*Figure 2-6 à gauche*). De fait, les deux SOMO et les bandes HOMO et LUMO possèdent la même distribution. La SOMO après l'étape d'oxydation ( $[Pt\ ttb]^+$ ) est délocalisée sur la molécule entière, alors que la SOMO de l'espèce réduite ( $[Pt\ ttb]^-$ ) est localisée sur le ligand de salophen. Cette disposition va dans le sens de l'expérience et du caractère réversible de l'oxydation et de la réduction. La délocalisation de la réduction pourrait en partie expliquer le fait que sa réversibilité n'apparaisse que pour de hautes vitesses de balayage. Les calculs des SOMO n'ayant pas été réalisés pour le  $[Pt\ sal]$ , des processus redox pour ce complexe restent incompris.



*Figure 2-14 : SOMOs et distributions de densités de spins du couple redox du  $[Pt\ ttb]$ . En haut : SOMOs du  $[Pt\ ttb]^+$  (à gauche) et du  $[Pt\ ttb]^-$  (à droite). En bas : Distribution de densité de spin de  $[Pt\ ttb]^+$  (à gauche) et du  $[Pt\ ttb]^-$  (à droite)*

### 2.3.5. Caractérisation thermique

Une analyse thermique est réalisée par Analyses thermogravimétriques (ATG) et thermodifférentielles (ATD) (*Figure 2-15*). L'extrapolation de la région linéaire au début du chauffage et de la pente de perte de masse de l'ATG donne des températures de dégradation ( $T_d$ ). Elle est confirmée par la présence d'un pic endothermique en ATD. On remarque alors que la  $T_d$  du  $[Pt\ ttb]$  est plus grande que celle du  $[Pt\ sal]$  (respectivement 390 °C et 375 °C). Ce résultat est en accord avec les  $T_d$  de leurs ligands respectifs ( $T_d = 195$  °C pour le tetra-*tert*-butylsalophen et  $T_d = 163$  °C pour le salophen). L'ajout des groupements *tert*-butyle permet donc d'augmenter la température de dégradation.

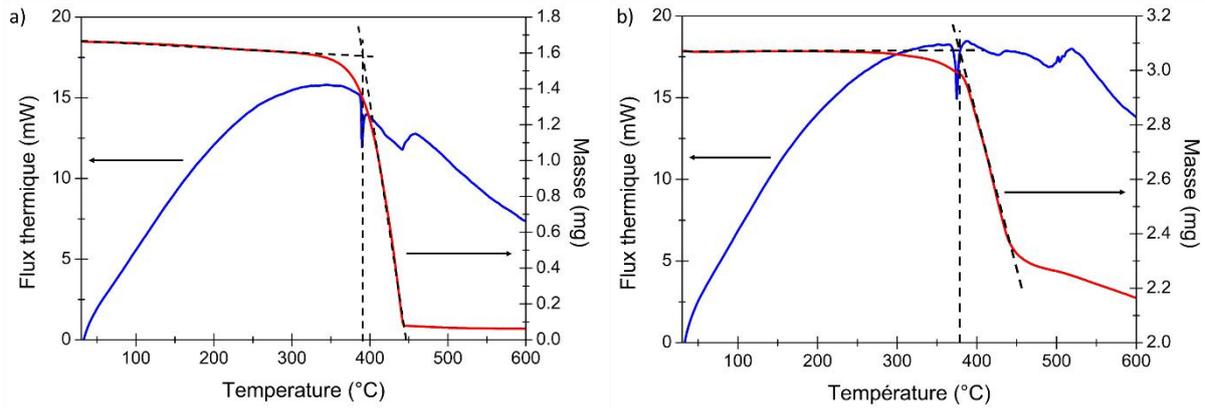


Figure 2-15 : Courbes ATD (en bleu) et ATG (en rouge) du [Pt ttb] (a) ( $m = 1,666 \text{ mg}$  ;  $T_d = 390 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et du [Pt sal] (b) ( $m = 3,070 \text{ mg}$  ;  $T_d = 375 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sous azote (100 mL/min) avec un chauffage de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

La caractérisation des propriétés thermique du [Pt ttb] est complétée par la réalisation d'une mesure par calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour Differential Scanning Calorimetry) (Figure 2-16). On constate que le produit synthétisé ne possède pas de température de transition vitreuse ( $T_g$ ) en deçà de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

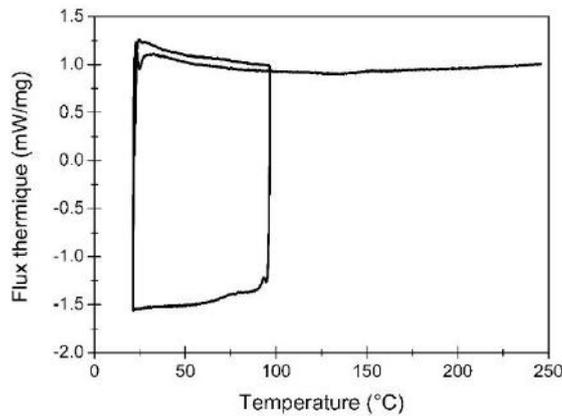


Figure 2-16 : Courbe DSC du [Pt ttb] (1,2 mg) sous hélium (30 mL/min) avec un chauffage de  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

### 2.3.6. Caractérisations en film

Les spectres d'absorption et d'émission d'un film de [Pt ttb] ont également été mesurés (Figure 2-17). Pour ce faire, le [Pt ttb] est évaporé sous vide (cf. 3.3.1.2 Évaporation par sources thermiques) selon la même méthode que celle décrite plus bas pour la fabrication des OLEDs (cf. 3.3.2.3 Dépôts des couches organiques et de la cathode), et est déposé sur une cuve de quartz.

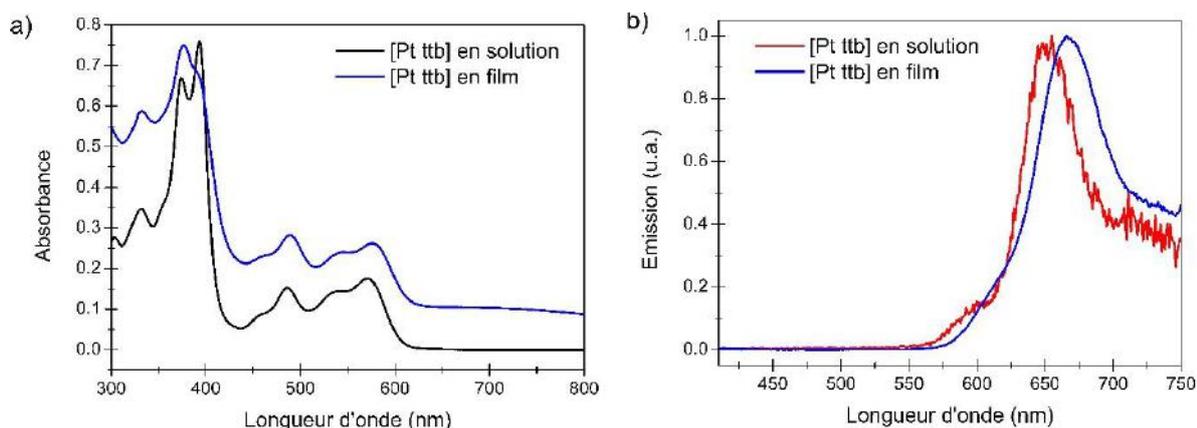


Figure 2-17 : Comparaison des spectres d'absorption (a) et d'émission (b) du [Pt ttb] en solution dans du chloroforme à  $2.10^{-5}$  mol/L et sous forme de film

On constate que les pics d'absorption sont les mêmes que pour le complexe de platine(II) en solution (Figure 2-17a), néanmoins leurs intensités diffèrent. Ainsi, le maximum d'émission ne se situe plus à 390 nm comme précédemment mais à 375 nm. De plus, l'absorption entre 440 et 630 nm est plus importante lorsque le complexe est sous forme de film. Le spectre d'émission du film de [Pt ttb] est similaire à celui de la solution de [Pt ttb], à la différence qu'il est centré sur 665 nm (Figure 2-17b). L'émission sous forme de film est donc décalée vers les hautes longueurs d'ondes, ce qui est en accord avec la littérature. L'émission du film de [Pt ttb] se situant dans la gamme spectrale du rouge profond ( $650 < \lambda < 800$  nm), il est possible d'espérer que l'intégration de ce complexe dans des OLEDs conduira à l'obtention d'une émission de lumière de couleur rouge profond.

## 2.4.Résumé

Nous avons donc synthétisé les complexes de [Pt(II) (tetra-*tert*-butylsalophen)] et de [Pt(II) salophen] et les avons caractérisés. Le [Pt ttb] présente une fine bande d'absorption centrée à 390 nm, et une plus large entre 440 et 630 nm correspondant à une transition MLLCT. Le [Pt sal] présente le spectre d'absorption analogue, mais décalé vers les basses longueurs d'onde, l'écart énergétique entre les deux spectres étant d'environ 0,13 eV. Le [Pt ttb] émet dans le rouge profond, avec un pic d'émission centré sur 655 nm et un épaulement aux environs de 720 nm. Le [Pt sal] émet dans le domaine spectral rouge-orange avec un pic centré sur 619 nm et un épaulement aux alentours de 660 nm. Le niveau énergétique de la bande HOMO du [Pt ttb] (respectivement du [Pt sal]) a été déterminé à -5,84 eV (-5,92 eV), et celui de sa bande LUMO à -3,48 eV (-3,66 eV). Les énergies des états triplets sont  $E_T = 1,88$  eV pour le [Pt ttb] et  $E_T = 1,97$  eV pour le [Pt sal]. Les deux complexes sont stables thermiquement avec des températures de dégradation de 390 °C pour le [Pt ttb] et de 375 °C pour le [Pt sal].

Grâce à ces informations, les choix des matériaux à utiliser dans les OLEDs intégrant ces complexes vont être déterminés.

## Références

- [1] C.W. Tang, S.A. Vanslyke, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913–915. doi:10.1063/1.98799.
- [2] E. Holder, B.M.W. Langeveld, U.S. Schubert, New trends in the use of transition metal-ligand complexes for applications in electroluminescent devices, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1109–1121. doi:10.1002/adma.200400284.
- [3] V.W.-W. Yam, K.M.-C. Wong, Luminescent metal complexes of d6, d8 and d10 transition metal centres., *Chem. Commun.* 47 (2011) 11579–92. doi:10.1039/c1cc13767k.
- [4] H. Xu, R. Chen, Q. Sun, W. Lai, Q. Su, W. Huang, X. Liu, Recent progress in metal-organic complexes for optoelectronic applications., *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 3259–302. doi:10.1039/c3cs60449g.
- [5] A.F. Rausch, H.H.H. Homeier, P.I. Djurovich, M.E. Thompson, H. Yersin, Spin-orbit coupling routes and OLED performance: studies of blue-light emitting Ir(III) and Pt(II) complexes, in: *Proc. SPIE 6655, Org. Light Emit. Mater. Devices XI*, 66550F, 2007. doi:10.1117/12.731225.
- [6] H. Yersin, Triplet Emitters for OLED Application. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties, *Top. Curr. Chem.* (2004) 1–26. doi:10.1007/b96858.
- [7] C.-M. Che, C.-C. Kwok, C.-F. Kui, S.-L. Lai, K.-H. Low, Luminescent coordination and organometallic complexes for OLEDs, in: *Compr. Inorg. Chem. II*, Elsevier Ltd., 2013, pp. 607–655.
- [8] N. Retta, W. Dinku, N. Megersa, V.J.T. Raju, T. Solomon, J.Å. Jönsson, Studies on transition metal complexes of herbicidal compounds. II: transition metal complexes of derivatized 2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazine (atrazine), 17 (2003) 35–43.
- [9] J. Zhang, G. Dai, F. Wu, D. Li, D. Gao, H. Jin, S. Chen, X. Zhu, C. Huang, D. Han, Efficient and tunable phosphorescence of new platinum(II) complexes based on the donor- $\pi$ -acceptor Schiff bases, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 316 (2016) 12–18. doi:10.1016/j.jphotochem.2015.09.018.
- [10] J. Zhang, X. Zhu, A. Zhong, W. Jia, F. Wu, D. Li, H. Tong, C. Wu, W. Tang, P. Zhang, L. Wang, D. Han, New platinum(II) one-armed Schiff base complexes for blue and orange PHOLEDs applications, *Org. Electron.* 42 (2017) 153–162. doi:10.1016/j.orgel.2016.12.024.
- [11] J. Zhang, F. Zhao, X. Zhu, W.-K. Wong, D. Ma, W.-Y. Wong, New phosphorescent platinum(ii) Schiff base complexes for PHOLED applications, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 16448. doi:10.1039/c2jm32266h.
- [12] E. Najafi, M.M. Amini, E. Mohajerani, M. Janghour, H. Razavi, H. Khavasi, Fabrication of an organic light-emitting diode (OLED) from a two-dimensional lead(II) coordination polymer, *Inorganica Chim. Acta.* 399 (2013) 119–125. doi:10.1016/j.ica.2013.01.009.
- [13] P. Kathirgamanathan, S. Surendrakumar, J. Antipan-Lara, S. Ravichandran, Y.F. Chan, V. Arkley, S. Ganeshamurugan, M. Kumaraverl, G. Paramswara, A. Partheepan, V.R. Reddy, D. Bailey, A.J. Blake, Novel lithium Schiff-base cluster complexes as electron injectors: synthesis, crystal structure, thin film characterisation and their performance in OLEDs, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 6104. doi:10.1039/c2jm15114f.
- [14] M. Taghi Sharbati, M.N. Soltani Rad, S. Behrouz, A. Gharavi, F. Emami, Near infrared organic light-emitting diodes based on acceptordonoracceptor (ADA) using novel conjugated isatin Schiff bases, *J. Lumin.* 131 (2011) 553–558. doi:10.1016/j.jlumin.2010.10.016.
- [15] M. Maestri, D. Sandrini, V. Balzani, L. Chassot, P. Jolliet, A. von Zelewsky, Luminescence of ortho-metallated platinum(II) complexes, *Chem. Phys. Lett.* 122 (1985) 375–379. doi:10.1016/0009-2614(85)80240-2.
- [16] H. Xiang, J. Cheng, X. Ma, X. Zhou, J.J. Chruma, Near-infrared phosphorescence: materials and applications, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 6128. doi:10.1039/c3cs60029g.
- [17] C. Che, Y. Lin, S. Chan, M.C.W. Chan, Y. Hou, Structural, Photophysical, and Electrophosphorescent Properties of Platinum(II) Complexes Supported by Tetradentate N2O2 Chelates, *Chem. - A Eur. J.* 9 (2003) 1263–1272.
- [18] C. Che, C. Kwok, S.-W. Lai, A.F. Rausch, W.J. Finkenzeller, N. Zhu, H. Yersin, Photophysical Properties and OLED Applications of Phosphorescent Platinum(II) Schiff Base Complexes, *Chem. - A Eur. J.* 16 (2010) 233–247. doi:10.1002/chem.200902183.
- [19] K. Li, G.S. Ming Tong, Q. Wan, G. Cheng, W.-Y. Tong, W.-H. Ang, W.-L. Kwong, C.-M. Che, Highly phosphorescent platinum(II) emitters: photophysics, materials and biological applications, *Chem. Sci.* (2016) 1653–1673. doi:10.1039/C5SC03766B.
- [20] L. Zhou, C.-L. Kwong, C.-C. Kwok, G. Cheng, H. Zhang, C.-M. Che, Efficient Red Electroluminescent Devices with Sterically Hindered Phosphorescent Platinum(II) Schiff Base Complexes and Iridium Complex Codopant., *Chem. - An Asian J.* 9 (2014) 2984–2994. doi:10.1002/asia.201402618.

- [21] J. Woltinger, J. Woltinger, J.E. Backvall, J.E. Backvall, A. Zsigmond, A. Zsigmond, Zeolite-encapsulated cobalt salophen complexes as efficient oxygen-activating catalysts in palladium-catalyzed aerobic 1,4-oxidation of 1,3-dienes, *Chem. Eur. J.* 5 (1999) 1460–1467. doi:10.1002/(SICI)1521-3765(19990503)5:5<1460::AID-CHEM1460>3.0.CO;2-I.
- [22] Z. Guo, S.M. Yiu, M.C.W. Chan, Shape-persistent (Pt-salphen)<sub>2</sub> phosphorescent coordination frameworks: Structural insights and selective perturbations, *Chem. - A Eur. J.* 19 (2013) 8937–8947. doi:10.1002/chem.201300421.
- [23] B. Doistau, A. Tron, S.A. Denisov, G. Jonusauskas, N.D. McClenaghan, G. Gontard, V. Marvaud, B. Hasenknopf, G. Vives, Terpy(Pt-salphen) switchable luminescent molecular tweezers, *Chem. - A Eur. J.* 20 (2014) 15799–15807. doi:10.1002/chem.201404064.
- [24] A. de la Hoz, A. Loupy, *Microwaves in Organic Synthesis*, 3rd editio, Wiley, 2012. doi:10.1002/9783527651313.
- [25] J.R. Ramírez, R. Caballero, J. Guerra, A. Ruiz-Carretero, A. Sánchez-Migallón, A. De La Hoz, Solvent-Free Microwave-Assisted Synthesis of 2,5-Dimethoxyphenylaminotriazines, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (2015) 3405–3411. doi:10.1021/acssuschemeng.5b01136.
- [26] E.F. Reid, V.C. Cook, D.J.D. Wilson, C.F. Hogan, Facile tuning of luminescent platinum(II) Schiff base complexes from yellow to near-infrared: Photophysics, electrochemistry, electrochemiluminescence and theoretical calculations, *Chem. - A Eur. J.* 19 (2013) 15907–15917. doi:10.1002/chem.201302339.
- [27] A. Dreuw, M. Head-Gordon, Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules, *Chem. Rev. (Washington, DC, United States)*. 105 (2005) 4009–4037. doi:10.1021/cr0505627.
- [28] R.O. Jones, O. Gunnarsson, The density functional formalism, its applications and prospects, *Rev. Mod. Phys.* 61 (1989) 689–746. doi:10.1103/RevModPhys.61.689.
- [29] S. Ladouceur, Développement de luminophores à base de complexe d'iridium (III) et optimisation de leurs propriétés comme matériaux fonctionnels, 2013.
- [30] R.L. Martin, Natural transition orbitals, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 4775–4777. doi:10.1063/1.1558471.
- [31] B. Blondel, F. Delarue, M. Lopes, S. Ladeira-Mallet, F. Alary, C. Renaud, I. Sasaki, Investigation of a sterically hindered Pt(II) complex to avoid aggregation-induced quenching: Applications in deep red electroluminescent and electrical switching devices, *Synth. Met.* 227 (2017) 106–116. doi:10.1016/j.synthmet.2017.02.021.
- [32] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vanacu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Phys. Status Solidi*. 15 (1966) 627–637. doi:10.1002/pssb.19660150224.
- [33] M.M. Duvenhage, M. Ntwaeaborwa, H.G. Visser, P.J. Swarts, J.C. Swarts, H.C. Swart, Determination of the optical band gap of Alq<sub>3</sub> and its derivatives for the use in two-layer OLEDs, *Opt. Mater. (Amst)*. 42 (2015) 193–198. doi:10.1016/j.optmat.2015.01.008.
- [34] A.F. Rausch, L. Murphy, J.A.G. Williams, H. Yersin, Improving the performance of Pt(II) complexes for blue light emission by enhancing the molecular rigidity, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 312–319. doi:10.1021/ic201664v.
- [35] C.M. Cardona, W. Li, A.E. Kaifer, D. Stockdale, G.C. Bazan, Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications, *Adv. Mater.* 23 (2011) 2367–2371. doi:10.1002/adma.201004554.







## Chapitre 3 : Structures et fabrication des OLEDs

---

Dans ce chapitre, nous discuterons du choix des différents matériaux utilisés pour la réalisation d'OLEDs, nous présenterons ensuite les différentes structures qui ont été étudiées, et nous finirons en expliquant comment les OLEDs ont été fabriquées. Il est à noter que la conception des différentes OLEDs fut réalisée au sein du Laboratoire des Plasmas et Conversion d'Énergie (LAPLACE).

### 3.1. Matériaux

La réalisation des OLEDs commence par le choix des différents matériaux qui seront utilisés pour les constituer. Pour rappel, une OLED est constituée de couches organiques superposées entre deux électrodes. L'ensemble de ces couches repose sur un substrat. Substrat

L'utilisation de substrat rigide, tel que le verre, est très répandue dans la recherche en laboratoire, car il est simple de réaliser et de travailler avec ce type de substrat. Cependant, de nombreuses études sont conduites sur la fabrication de dispositifs d'OLEDs flexibles [1–3]. Du fait de la nature des couches organiques constituant les OLEDs (cf. 1.3.2 *Semi-conducteurs organiques*), ces couches peuvent subir des déformations plus ou moins importantes. Ainsi, des recherches sont conduites dans le but de synthétiser de nouveaux matériaux alliant de bonnes propriétés conductrices et mécaniques [4]. Des écrans totalement flexibles, composés d'OLEDs, ont déjà vu le jour dans certains laboratoires de recherche, et leur commercialisation d'ici quelques années est envisagée.

D'autres caractéristiques influent sur le choix du substrat. On peut citer, par exemple, sa stabilité chimique. S'il est évident que le substrat ne doit pas réagir avec les couches subjacentes, il faut aussi noter que, dans le cas des OLEDs, ce dernier ne doit pas désorber d'oxygène ou d'eau durant le processus de fabrication de l'OLED et son utilisation. Une autre caractéristique est la transparence du substrat. En effet, pour des OLEDs classiques, la lumière est transmise à travers le substrat, et ce dernier doit donc avoir une transmittance maximale dans le domaine d'émission (de façon générale dans le domaine du visible (400-800 nm)).

Dans le cadre de l'étude présentée dans ce manuscrit, seule l'intégration du complexe au sein des OLEDs nous intéresse. Une bonne transmittance du substrat est primordiale, permettant une meilleure étude de la lumière émise suite à l'intégration des complexes de platine(II) au sein des OLEDs réalisées. De plus, la flexibilité n'est pas nécessaire dans cette étude. D'après ces critères, et pour une question de simplicité, le verre fut choisi en tant que matériau pour le substrat. Cependant des OLEDs, de structures similaires à celles qui seront développées, ont déjà été

réalisées au sein du LAPLACE sur des substrats solides de polycarbonate et souples de polytéréphtalate d'éthylène (PET). Le passage des substrats de verre aux substrats polymères solides ou souples dépend en grande partie de l'électrode déposée, qui doit avoir une bonne tenue mécanique, ainsi que de l'herméticité du substrat, qui ne doit pas laisser migrer l'eau et l'humidité de l'environnement vers les couches organiques.

### 3.1.1. Électrodes

Comme expliqué dans le chapitre 1, les électrodes utilisées dans les OLEDs sont sélectionnées en fonction de leur travaux de sortie ( $W_m$ ), mais aussi selon leur bonne transmittance pour l'électrode du côté de laquelle est émise la lumière.

#### 3.1.1.1. Anode

Les électrodes sont souvent métalliques, dans le but d'obtenir les meilleurs transports de charges possibles, et ainsi de réaliser de bons contacts pour le dispositif. L'anode la plus couramment utilisée est l'oxyde d'indium étain (ITO pour Indium Tin Oxyde). En effet, l'ITO présente l'avantage d'être un très bon conducteur, tout en présentant une bonne transmittance dans le domaine du visible (> 70% de 400 nm à 500 nm et 90% entre 500 nm et 800 nm) [5]. L'inconvénient de l'ITO vient du fait que l'indium est un matériau rare et donc cher. Ainsi, de nombreuses recherches sont menées sur les oxydes conducteurs et transparents (ou TCO pour Transparent Conducting Oxides) afin de réaliser des dispositifs sans indium [6–8]. Des anodes composées d'aluminium dopé à l'oxyde de zinc (AZO pour Aluminum doped Zinc Oxyde) ou encore des oxydes métalliques de type  $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$  ont ainsi vu le jour [9–11]. L'inconvénient des TCO est qu'ils possèdent des propriétés mécaniques inadaptées aux substrats souples. Des électrodes transparentes flexibles, souvent à base de nanotubes de carbone ou nanofils d'argent, ont été développées comme solution à ce problème [12].

Pour cette étude, l'ITO fut sélectionné. Il présente en effet l'avantage d'être bien connu [13–17] ce qui simplifierait l'étude des couches actives. De plus, sa bonne transmittance jusque dans les hautes longueurs d'onde permettrait une bonne extraction de la lumière émise, même si cette dernière est dans le rouge profond.

#### 3.1.1.2. Cathode

Dans le cas d'OLEDs classiques de type bottom emission, les cathodes sont souvent des métaux, comme par exemple Mg:Al ou Mg:Ag, CsF:Al ou encore  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Al}$  [18]. Actuellement, la plus couramment utilisée de nos jours est la combinaison fluorure de lithium /aluminium (LiF/Al) [19–21] : l'utilisation de LiF avec de l'Al formerait des dipôles  $\text{F}^-$  et  $\text{Li}^+$  à l'interface couche active/cathode, le premier migrant du côté de l'Al et le second du côté de la couche organique

[22,23]. Ce dépôt favorise l'accumulation d'électrons et diminue le travail de sortie de l'électrode (-4,0 eV pour l'Al contre -3,2 eV pour le LiF/Al) [24], mais le LiF étant un isolant, l'épaisseur de la couche déposée doit être fine, inférieure à 1 nm [25], pour ne pas empêcher l'injection de charges.

Étant données les difficultés de réalisation, nous avons utilisé une autre cathode. La réalisation et la caractérisation des OLEDs au sein du LAPLACE pouvant être effectuées dans son intégralité en boîte à gant, le calcium (Ca) fut choisi. L'un des avantages du calcium est son faible travail de sortie (-2,9 eV [26]) permettant une bonne injection des électrons. Néanmoins, sa forte réactivité à l'oxygène et à l'air reste un défaut majeur des électrodes en calcium [27], et implique que les manipulations soient réalisées sous atmosphère contrôlée (azote).

### 3.1.2. Couches organiques

Différentes couches organiques peuvent être utilisées dans une OLED, ayant chacune un rôle différent selon les niveaux énergétiques des bandes HOMO et LUMO et leurs propriétés de transport de charges (cf. 1.5 Structure des OLEDs et challenges). Dans le cas de cette étude, l'utilisation des complexes [Pt ttb] et [Pt sal] au sein d'OLEDs a été menée sur une structure simple et bien connue, afin d'optimiser l'analyse de ces dispositifs.

#### 3.1.2.1. Matrice (Alq<sub>3</sub>)

La première couche organique à déterminer fut la matrice devant recevoir les complexes de platine(II). Comme dit précédemment, le tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium (Alq<sub>3</sub>) (Schéma 3-3 Schéma 3-1 et Figure d'aide 1) est l'un des premiers matériaux organiques utilisés dans la conception d'OLED [13]. Il a depuis été largement utilisé et étudié pour améliorer son utilisation dans ce domaine [28–35]. Il présente une stabilité thermique et morphologique conduisant à la formation de dépôts de qualités par évaporation thermique [36], technique de déposition qui sera utilisée et décrite plus loin. Ce matériau est donc intéressant pour l'intégration des complexes de platine(II) dans des OLEDs.

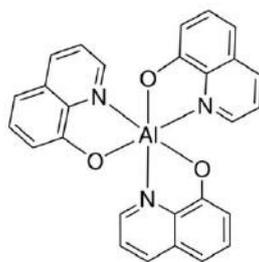


Schéma 3-1 : Représentation moléculaire du tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium (Alq<sub>3</sub>)

Afin de vérifier qu'un transfert d'énergie de l'Alq<sub>3</sub> vers les complexes de platine(II) est possible, le spectre d'émission de l'Alq<sub>3</sub> (Figure 3-1a) est comparé à celui d'absorption des complexes (Figure 3-1b).

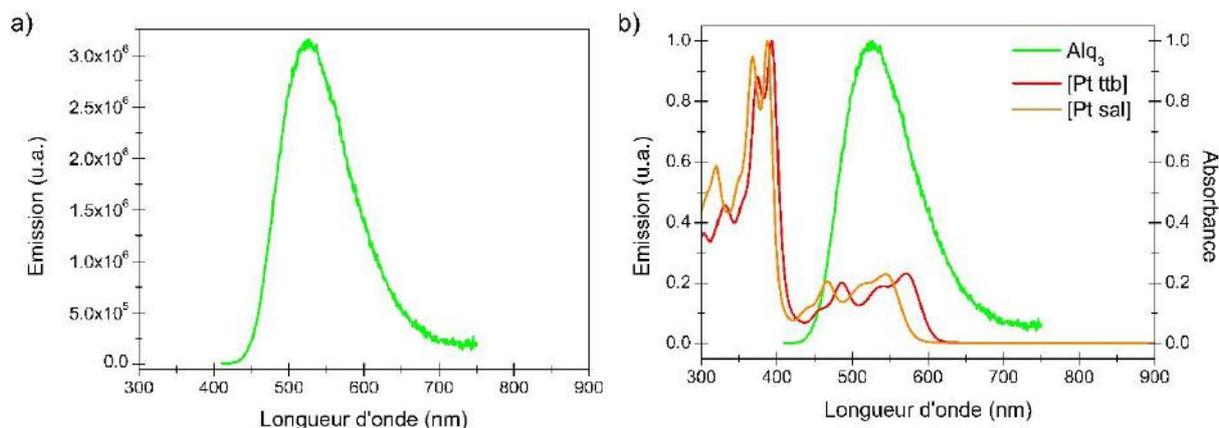


Figure 3-1 : Spectre d'émission brut de l'Alq<sub>3</sub> (a) et comparaison des spectres normalisés d'émission de l'Alq<sub>3</sub> et d'absorption du [Pt ttb] et du [Pt sal] (b)

Cette comparaison montre que le pic d'émission de l'Alq<sub>3</sub> est centré sur 520 nm et recouvre les bandes d'absorption du [Pt ttb] et du [Pt sal] (situées entre 440 et 630 nm et 420 et 590 nm respectivement) : ce recouvrement est favorable à un transfert d'énergie de type Förster de la matrice vers le dopant. L'excitation des solutions à  $2.10^{-5}$  mol/L, à 520 nm (Figure 3-2), longueur d'onde maximale d'émission de l'Alq<sub>3</sub>, conduit aux mêmes spectres obtenus avec une excitation à 390 nm (Figure 2-10), ce qui confirme qu'un transfert d'énergie entre l'Alq<sub>3</sub> et les complexes est possible.

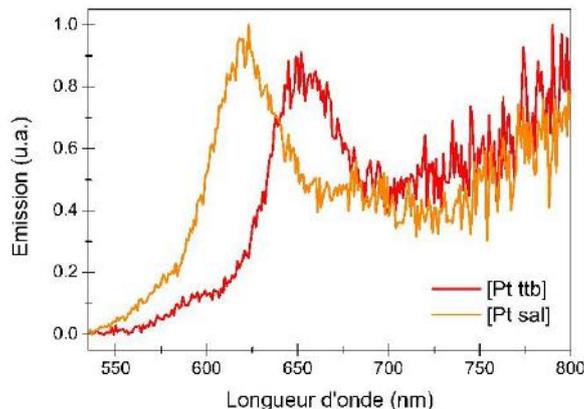


Figure 3-2 : Spectres d'émission normalisés du [Pt ttb] et du [Pt sal] dans le chloroforme à  $2.10^{-5}$  mol/L ( $\lambda_{excitation} = 520$  nm)

Les niveaux énergétiques HOMO et LUMO de l'Alq<sub>3</sub> sont déterminés par des mesures de voltammétrie cyclique, afin d'être comparés avec les valeurs obtenues pour les complexes de platine(II) (dans le chapitre précédent). On mesure ainsi un niveau énergétique de la bande HOMO de -5,98 eV et celui de la bande LUMO de -3,13 eV, ce qui est en accord avec la littérature (-5,8 eV et -3,1 eV respectivement) [37,38]. Leur comparaison à ceux des complexes (aussi déterminés par électrochimie) (Figure 3-3), montre qu'un transfert de charge semble également possible : les

niveaux énergétiques des complexes sont compris entre ceux de l'Alq<sub>3</sub>. Le passage d'électrons de la bande LUMO de l'Alq<sub>3</sub> vers celle des complexes de platine(II) est possible.

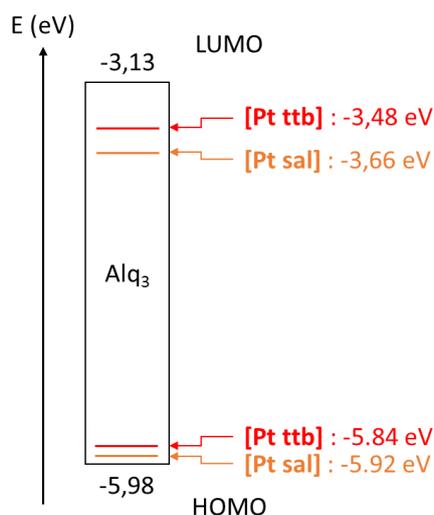


Figure 3-3 : Représentation des niveaux énergétiques des bandes HOMO et LUMO du [Pt ttb] et du [Pt sal] au sein d'une couche d'Alq<sub>3</sub>

D'après la littérature, l'énergie de l'état triplet de l'Alq<sub>3</sub> est d'environ  $E_T = 2,10$  eV [34]. Cette énergie est supérieure à celles estimées *via* les spectres d'émission pour les complexes ( $E_T = 1,88$  eV et  $E_T = 1,97$  eV respectivement pour le [Pt ttb] et le [Pt sal]) (Figure 3-4a). La différence d'énergie est supérieure à 0,1 eV, impliquant qu'un transfert de l'état triplet de l'Alq<sub>3</sub> vers ceux des complexes est possible. Le niveau énergétique  $S_1$  de l'Alq<sub>3</sub> ( $E_{S_1} = 2,37$  eV) visible en Figure 3-4a est déterminé grâce au spectre d'émission (Figure 3-4b).

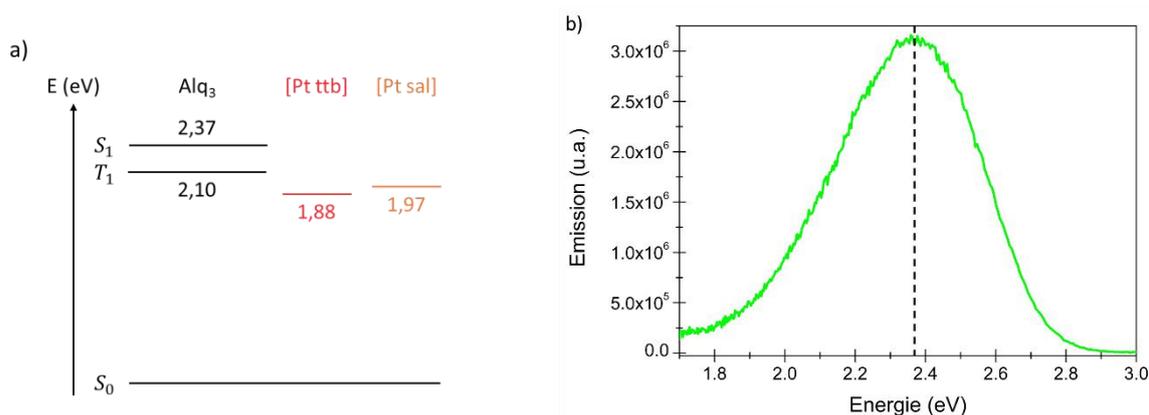


Figure 3-4 : Représentation des niveaux  $T_1$  du [Pt ttb] et du [Pt sal] et des niveaux  $S_1$  et  $T_1$  d'Alq<sub>3</sub> (a) et spectre d'émission de l'Alq<sub>3</sub> en fonction de l'énergie (b)

Du fait de ses caractéristiques, l'Alq<sub>3</sub> est utilisé comme matrice pour des fluorophores émettant dans le rouge/orange dans la littérature [39–41]. Il fut ainsi choisi comme matrice pour accueillir les complexes de platine(II) et constituera la couche émissive des OLEDs réalisées.

### 3.1.2.2. NPD

L' $\text{Alq}_3$  étant un transporteur d'électrons, un transporteur de trous fut ajouté à la structure, afin d'assurer un meilleur équilibre des charges au sein des OLEDs réalisées, et d'optimiser les performances des OLEDs (cf. 1.5.1 *Monocouche et multicouches*). Le N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPD) (*Schéma 3-2* et *Figure d'aide 1*) fut choisi pour ses caractéristiques concernant ses niveaux énergétiques (-5,4 eV et -2,3 eV pour les niveaux énergétiques HOMO et LUMO respectivement [37,38]). Ce matériau joue ici le rôle de transporteur de trous ainsi que de bloqueur d'électrons (*Figure 3-5*). La différence d'énergie, importante, entre les deux bandes LUMO de ces matériaux (> 0,8 eV) limite le passage des électrons, et celle entre les deux bandes HOMO (> 0,5 eV) favorise l'injection de trous à l'interface des deux matériaux. Les recombinaisons à l'interface des deux couches seront alors favorisées. De plus, les couches NPD et  $\text{Alq}_3$  est couramment utilisées dans des OLEDs, et leurs propriétés ont été largement étudiées [28,42]. Le niveau énergétique de l'état triplet est estimé à 2,41 eV [43].

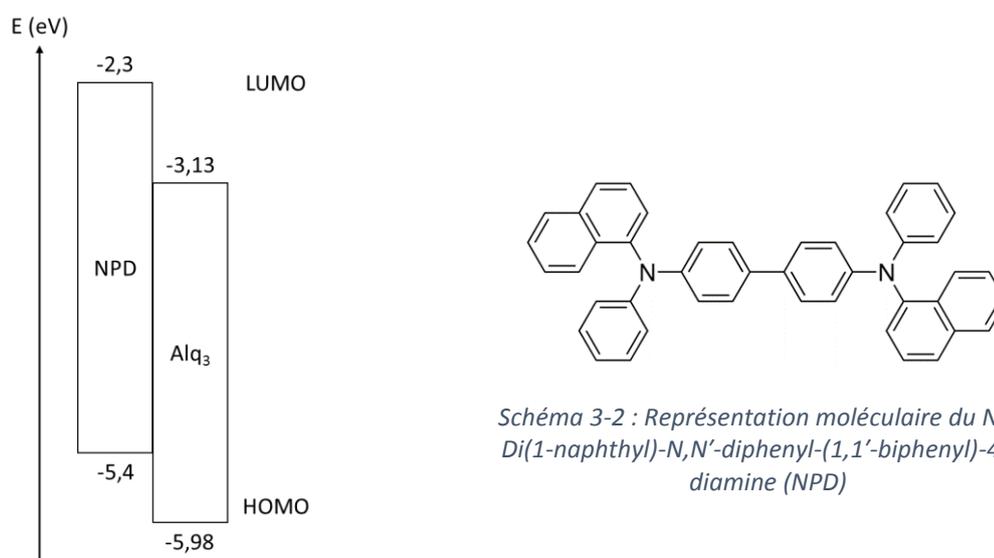


Figure 3-5 : Représentation du digramme d'énergie de deux couches : le NPD et l' $\text{Alq}_3$

### 3.1.2.3. PEDOT:PSS

Afin d'améliorer les performances des OLEDs réalisées, du poly(3,4-éthylènedioxythiophène):Polystyrène sulfonate (PEDOT:PSS) (*Schéma 3-3* et *Figure d'aide 1*) est déposé sur l'ITO [44,45]. Du fait de son niveau énergétique HOMO légèrement inférieure à celle de l'ITO (*Figure 3-6*), le PEDOT:PSS joue le rôle de transporteur de trous, améliorant la conduction entre l'ITO et les couches actives. Le PEDOT:PSS est aussi reconnu pour être un bon conducteur et être transparent en couche mince [46,47], ce qui permet une bonne transmittance de la lumière émise malgré sa présence. L'ajout de cette couche sert aussi de couche *tampon* pour éviter la

migration possible de l'indium vers la couche émettrice, et donc une dégradation plus rapide de l'OLED [17]. Elle permet également de « masquer » la rugosité de l'ITO ( $R_a^{ITO} = 1,8$  nm contre  $R_a^{PEDOT} = 0,8$  nm) [48]. Dans la suite de ce manuscrit, le PEDOT:PSS n'est pas considéré comme couche active de l'OLED, mais comme une partie intégrante de l'anode (il n'apparaît donc pas dans les diagrammes d'énergie) (*Figure d'aide 1*). Ainsi, les seules couches désignées comme actives correspondront au NPD et à l'Alq<sub>3</sub>.

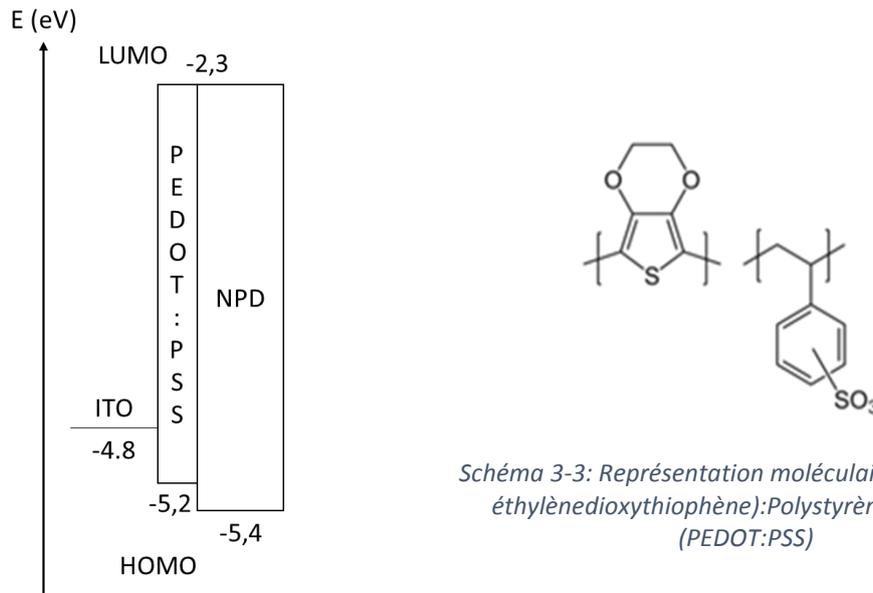


Figure 3-6: Représentation du diagramme énergétique autour du PEDOT:PSS

### 3.2. Structure des OLEDs

Une fois les matériaux sélectionnés, une structure générale décrite en *Figure 3-7* est élaborée (ITO/PEDOT:PSS/NPD/Alq<sub>3</sub>/Ca). La couche d'Alq<sub>3</sub> dopée avec du [Pt ttb] ou du [Pt sal] constituera la couche émissive (*Figure 3-7*). La structure monocouche présente l'avantage de pouvoir étudier les mécanismes physiques ayant lieu dans le matériau. Cela nous intéresse plus particulièrement ici pour l'analyse de l'interaction entre la matrice et le complexe de platine. De plus, l'utilisation d'Alq<sub>3</sub> couplé au Ca conduit la création d'un contact ohmique du côté de la cathode (*Figure 3-6*), et une meilleure injection des électrons au sein de la couche active, tout en simplifiant aussi l'analyse des mécanismes physiques présents. Un deuxième type de structure sera également à l'étude : elle comportera deux couches (bicouche), une HTL (NPD) et une ETL (Alq<sub>3</sub>) (*Figure 3-7*). Les structures bicouches donnent de meilleures performances et rendent compte de la possibilité d'utiliser le dopant au sein d'OLEDs plus complexes (multicouches).

Les structures étant définies, il reste néanmoins à déterminer le pourcentage de dopant à insérer dans la matrice, ainsi que les épaisseurs des différentes couches déposées.

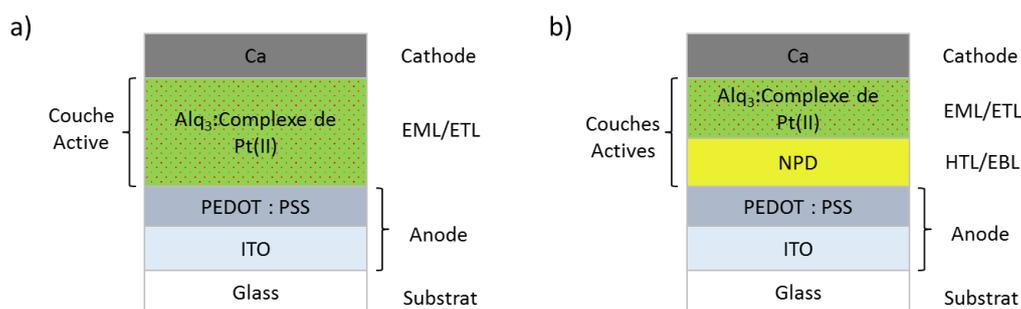


Figure 3-7 : Représentation des structures réalisées : monocouche (a) et bicouche (b)

### 3.2.1. Pourcentage de dopant

Le pourcentage de dopage correspond au ratio, en nombre de molécules, de dopant à insérer dans la matrice. Dans le but d’optimiser les performances obtenues, il fut fixé à 5% [49–51]. Il a en effet été démontré que l’efficacité des dispositifs augmente avec le pourcentage de dopant jusqu’à 4 à 6 %, pour les complexes de platine(II). Au-delà de ces concentrations, la formation d’agrégats et d’excimères apparaît, amplifiant le phénomène de recombinaisons non radiatives, et diminuant donc les performances de l’OLED.

Si l’on considère une matrice d’Alq<sub>3</sub>, dont la densité de nombre est d’environ  $10^{21}$  molécules/cm<sup>-3</sup> [52], et que le dopant ne s’agrège pas, il est possible de calculer que 5% de dopant représente une densité de nombre de  $5 \cdot 10^{19}$  molécules/cm<sup>-3</sup>, ce qui correspond à une distance moyenne entre les molécules dopantes d’environ 3 nm. Cette distance est supérieure à celle entraînant des phénomènes de TTA *via* les mécanismes de Dexter (< 1 nm) [34,53,54], entraînant la baisse de performance décrite précédemment. Le choix de doper la couche d’Alq<sub>3</sub> avec 5% de complexe de platine(II) est donc cohérent.

Dans la suite de ce manuscrit, ce dopage à 5% sera noté sous la forme du ratio (19:1) (exemple : Alq<sub>3</sub>:[Pt ttb] (19:1)).

### 3.2.2. Choix des épaisseurs

La résistivité et la transmittance des couches d’ITO diminuent avec l’augmentation de son épaisseur [14,15]. Une couche d’épaisseur de 100 nm permet d’obtenir un bon compromis de transmittance (> 90%) et de résistance de surface (< 10 Ω/□).

L’épaisseur du PEDOT:PSS a été déterminée de façon empirique au sein du LAPLACE, avant mon arrivée. C’est-à-dire que différents paramètres de dépôt (qui seront décrit plus loin) ont été testés, puis les épaisseurs mesurées à l’aide d’un profilomètre mécanique. L’objectif était d’obtenir une épaisseur conduisant à une résistance de contact la plus faible possible, tout en

gardant une bonne transmittance. Ainsi, une couche de 20 nm (+/- 5 nm) est retenue, en partie due à la viscosité faible du PEDOT:PSS utilisé.

Les épaisseurs de NPD et d'Alq<sub>3</sub> (respectivement 55 nm et 85 nm) sont choisies en accord avec les travaux de Talib *et al.* [28]. Ils ont en effet démontré que ces épaisseurs conduisaient à une forte intensité d'émission (deux fois plus intense que pour d'autres épaisseurs), une faible réflectance de la lumière émise (diminution de l'effet cavité), tout en ayant une tension de seuil basse (5,1 V). Ainsi, la couche active mesure 140 nm pour les bicouches. Afin que les OLEDs soient comparables, l'épaisseur de la couche active dans les OLEDs monocouches est fixée à 150 nm. Cette épaisseur conduit à une bonne émission, sans que la couche soit trop résistive.

Pour le calcium, 100 nm suffisent à réaliser la prise de contact sans être trop résistif. Le contact entre la cathode de Ca et la couche d'Alq<sub>3</sub> est ohmique, ce qui assure une conductivité importante des électrons de la cathode vers la couche active.

En résumé les structures optimales sont présentées dans la *Figure 3-9* (repris en *Figure d'aide 2*).

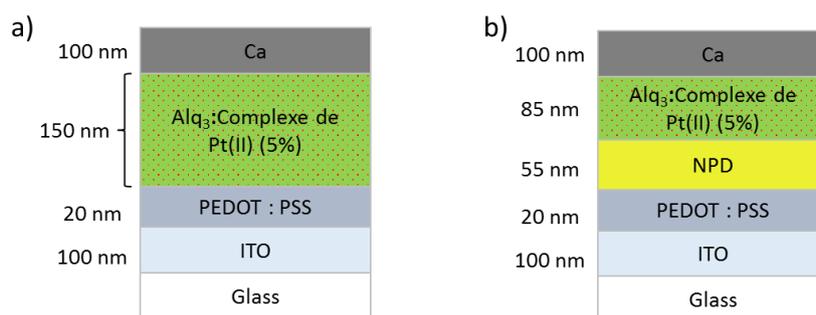


Figure 3-8: Épaisseurs de différentes structures créées : monocouche (a) et bicouche (b)

### 3.2.3. Liste des structures réalisées

Deux sortes d'OLEDs, les monocouches et les bicouches, ont été réalisées. Pour chacun de ces types d'OLEDs, différentes structures ont été envisagées (*Tableau 3-1*, repris en *Figure d'aide 3*). Une OLED monocouche d'Alq<sub>3</sub> non dopé (**A**) est définie comme l'échantillon référence. Deux autres sont dopées à 5 %, respectivement par le [Pt ttb] (**A(ttb)**) ou le [Pt sal] (**A(sal)**). Il en va de même pour les OLEDs bicouche. Une structure de couche active NPD/Alq<sub>3</sub> (**N/A**) sert de référence à deux structures dont l'Alq<sub>3</sub> sert de matrice à [Pt ttb] (**N/A(ttb)**) ou [Pt sal] (**N/A(sal)**) respectivement.

Des essais ont été effectués afin de voir s'il était aussi possible de doper le NPD pour les OLEDs bicouches. En effet, les niveaux énergétiques HOMO et LUMO de ce dernier sont compatibles avec ceux des complexes de platine(II) (cf. *Figure 3-6*). De plus, le niveau énergétique

du triplet du NPD (situé à -2,99 eV [55]) est supérieur à celui des complexes (cf. *Figure 3-5*) et pourrait donc permettre un transfert de charge de la matrice vers le dopant. Deux structures sont réalisées, une monocouche et l'autre bicouche, dans lesquelles le NPD est dopé à l'aide du [Pt ttb] (respectivement **N(ttb)** et **N(ttb)/A**).

Tableau 3-1: Liste des structures d'OLEDs réalisées et de leurs abréviations

Abréviations	Structures
<b>A</b>	ITO/PEDOT:PSS/Alq <sub>3</sub> /Ca
<b>A(ttb)</b>	ITO/PEDOT:PSS/Alq <sub>3</sub> : [Pt ttb] (19:1)/Ca
<b>A(sal)</b>	ITO/PEDOT:PSS/Alq <sub>3</sub> : [Pt sal] (19:1)/Ca
<b>N/A</b>	ITO/PEDOT:PSS/NPD/Alq <sub>3</sub> /Ca
<b>N/A(ttb)</b>	ITO/PEDOT:PSS/NPD/Alq <sub>3</sub> : [Pt ttb] (19:1)/Ca
<b>N/A(sal)</b>	ITO/PEDOT:PSS/NPD/Alq <sub>3</sub> : [Pt sal] (19:1)/Ca
<b>N(ttb)</b>	ITO/PEDOT:PSS/NPD: [Pt ttb] (19:1)/Ca
<b>N(ttb)/A</b>	ITO/PEDOT:PSS/NPD: [Pt ttb] (19:1)/Alq <sub>3</sub> /Ca

### 3.3.Réalisation des dispositifs

Les différentes techniques de dépôt utilisées pour la réalisation des OLEDs, puis le protocole de fabrication utilisé dans ce travail, seront décrits.

#### 3.3.1. Techniques de dépôt utilisées

De nombreuses techniques de déposition de couches minces existent. On peut les classer de façon générale sous deux catégories : **(i)** les dépôts par voie humide, et **(ii)** ceux par voie sèche.

**(i)** Les techniques de déposition par voie humide présentent l'avantage d'être moins coûteuse en énergie et plus facile à mettre en place de façon industrielle que celles par voie sèche. Cependant, elles imposent certaines contraintes, notamment concernant la solubilité des matériaux. Parmi les techniques de déposition par voie humide on trouve notamment l'impression par jet d'encre, l'enduction par trempage, le roll-to-roll, ou encore l'enduction centrifuge (ou spin coating). Les dépôts par impression par jet d'encre (*Figure 3-9*) sont au cœur des recherches actuelles, du fait de leurs prédispositions pour des dépôts rapides sur de larges surfaces, permettant une industrialisation simple du procédé [56,57]. Cependant, ce type de dépôt exige des molécules ou polymères de petite taille, solubles dans des solvants spécifiques, et ayant une viscosité bien définie. Le dépôt par trempage (*Figure 3-9*), quant à lui, s'il permet le dépôt de films minces ordonnés, nécessite l'utilisation d'une grande quantité du produit et de solvant [58]. Il présente aussi l'inconvénient de déposer le matériau sur tout le substrat, c'est-à-dire des deux côtés de ce dernier, mais aussi sur ses tranches. Le dépôt par roll-to-roll (*Figure 3-9*) est très apprécié des industriels, du fait de la possibilité de réaliser des dépôts sur de larges surfaces, en peu de temps, et pour des coûts

moindres [59]. Il nécessite cependant un appareillage volumineux et difficile à mettre en place en laboratoire. Le dépôt par spin coating nécessite, lui, moins de produit que celui par trempage, et ne nécessite que peu de matériel pour être réalisé par rapport à l'impression par jet d'encre ou le roll-to-roll.

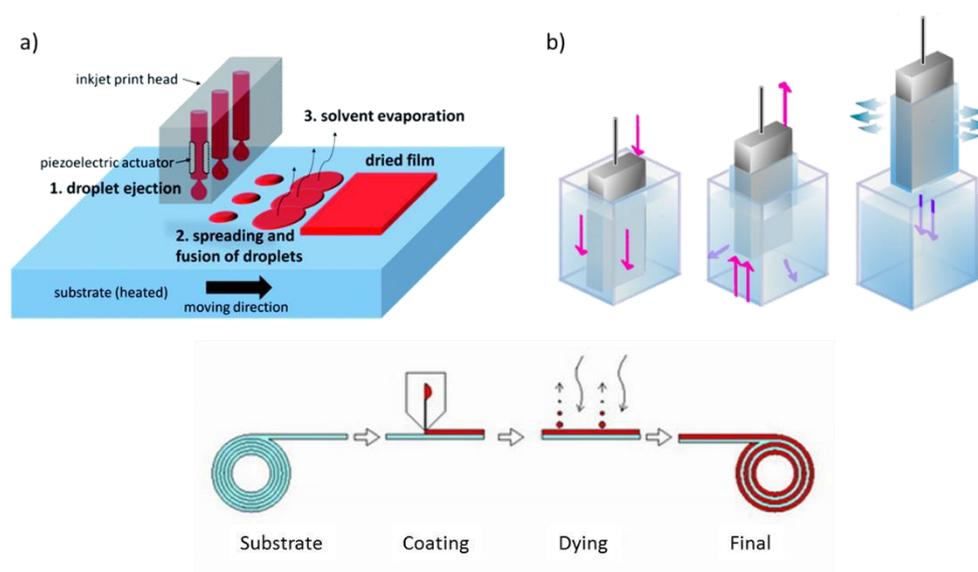


Figure 3-9 : Illustration de techniques de dépôt par voie humide : (a) impression par jet [60], (b) enduction par trempage [61] et (c) roll-to-roll [62]

(ii) La voie sèche nécessite l'évaporation des matériaux, et donc leur chauffage à des températures qui peuvent être élevées et dégrader ces derniers. De plus, seules les petites molécules (cf. 1.3.2.2  $\pi$ -conjugaison) peuvent être déposées par évaporation, les polymères se dégradant avant de pouvoir être évaporés. Parmi les voies sèches, on trouve le dépôt par canon à électrons, par pulvérisation cathodique, ou encore par sources thermiques (Figure 3-10). Le dépôt par canon à électrons permet le dépôt de produits ayant des températures d'évaporation élevées, comme par exemple les métaux et repose sur l'évaporation de matériau par bombardement électronique de ce dernier. Cependant, lors de l'utilisation de cette méthode, des rayons X sont créés, pouvant endommager les structures organiques se trouvant au sein des OLEDs [63,64]. Le dépôt par pulvérisation cathodique repose sur l'arrachement d'atomes d'une cible, composée du matériau à déposer, à l'aide d'un plasma. Il est utilisé pour le dépôt d'oxydes métalliques tel que l'ITO par exemple. La présence d'oxygène en quantité même infime dans le plasma est une limitation de cette technique pour le dépôt de couches organiques. De plus, comme pour le dépôt par canon à électrons, cette technique de dépôt est assez énergétique et peut donc entraîner une dégradation des couches organiques déjà déposées si elles ne sont pas protégées [65]. La sublimation sous vide (ou évaporation) à l'aide de sources thermiques est moins énergétique que le dépôt par canon à

électron, et ne nécessite pas de plasma. Elle est beaucoup utilisée pour la fabrication d’OLEDs en laboratoire.

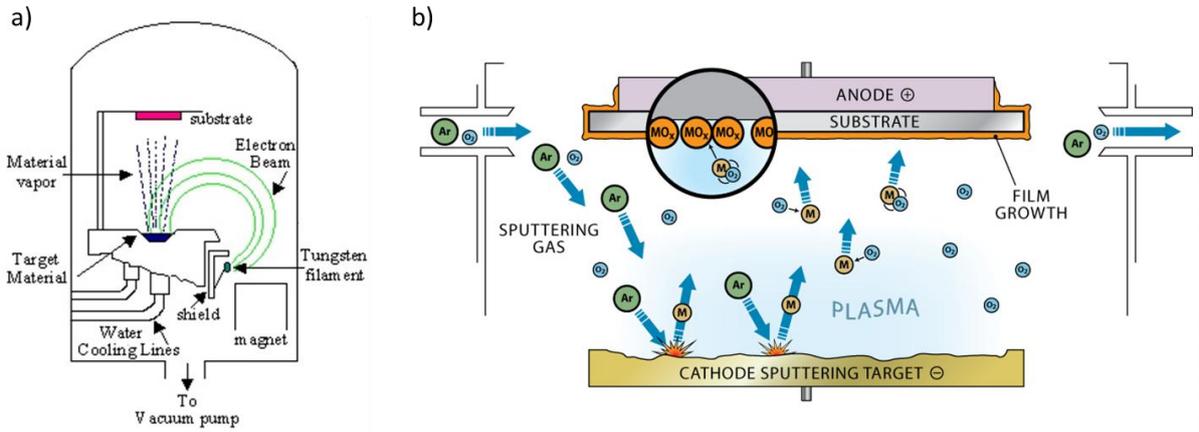


Figure 3-10 : Illustration de techniques de dépôt par voie sèche : (a) canon à électrons [59] et (b) pulvérisation cathodique [66]

La nature des matériaux sélectionnés impose le choix des méthodes de dépôts : le PEDOT:PSS est un polymère, le NPD et l’Alq<sub>3</sub> sont des petites molécules, et le Ca est un métal (Tableau 3-2). Tous les matériaux organiques sélectionnés peuvent être déposés par spin coating. Pour toutes ces raisons, et d’autres qui seront abordées plus loin, le spin coating et l’évaporation sous vide furent choisies comme techniques de dépôt. Ces techniques sont couramment utilisées lors de la fabrication d’OLEDs dans le domaine de la recherche. Leur fonctionnement est expliqué ci-dessous.

Tableau 3-2 : Récapitulatif des méthodes de dépôt utilisables selon les matériaux

Méthodes des dépôts	TCO	Polymères	Petites molécules (organiques)	Cathodes métalliques
Impression par jet d’encre	✗	✓	✓	✗
Enduction par trempage	✗	✓	✓	✗
Roll-to-roll	✗	✓	✓	✗
Spin coating	✗	✓	✓	✗
Canon à électrons	✓	✗	✗	✓
Pulvérisation cathodique	✓	✗	✗	✗
Sources thermiques	✗	✗	✓	✓

### 3.3.1.1. Spin coating

L’enduction centrifuge permet le dépôt, par voie liquide, de polymères ou de petites molécules. Le dépôt par voie humide est très étudié dans la fabrication de dispositifs électroniques à faibles coûts comportant des polymères. Il s’agit d’une technique de dépôt simple et facile d’utilisation.

Un substrat est posé sur une plaque munie d'un système d'aspiration en son centre. Il est ensuite recouvert d'une solution contenant le matériau à déposer. Le vide réalisé sous le substrat permet ainsi de le maintenir en place lors de la rotation de la plaque, permettant l'éjection du surplus de liquide par force centrifuge (Figure 3-11). L'épaisseur de la couche obtenue est établie par le choix des paramètres de dépôt : accélération, vitesse et temps de la rotation.

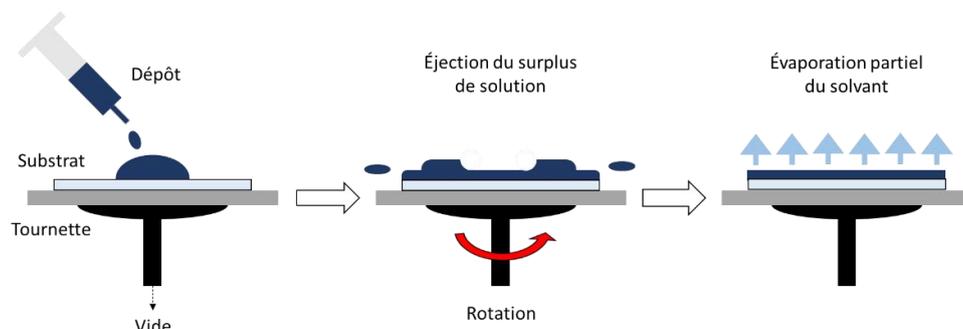


Figure 3-11 : Illustration d'un dépôt par enduction centrifuge (ou spin coating)

Une fois le dépôt effectué, les substrats subissent généralement un recuit dans le but d'éliminer le solvant ayant servi lors du dépôt. Le temps de recuit dépend du solvant utilisé. En effet, lors de la rotation, et du fait de la faible épaisseur des couches obtenues, les solvants volatils, tels que le chloroforme par exemple, ont tendance à commencer à s'évaporer. Cela peut entraîner des disparités au sein du dépôt. Les solvants et paramètres de dépôt (accélération, vitesse et temps de rotation) utilisés doivent donc être choisis en accord avec ce phénomène.

Cette technique de dépôt, et de façon générale la réalisation de composants électroniques, nécessite que la surface des substrats utilisés soit très propre. Ainsi, la présence d'impuretés crée une zone d'ombre derrière ces dernières, en forme de cône et dont la pointe est tournée vers le centre de l'échantillon, dans laquelle il n'y a pas ou peu de produit déposé. Cela est dû au fait que ce procédé repose sur l'utilisation de la force centrifuge. On parle alors de « comètes » (Figure 3-12). Ce nom vient de la forme que prennent ces défauts. Ce problème peut être évité par un nettoyage optimisé des substrats utilisés, ainsi que par la réalisation des dépôts par spin coating en salle blanche (limitant ainsi la présence de poussières et autres particules).

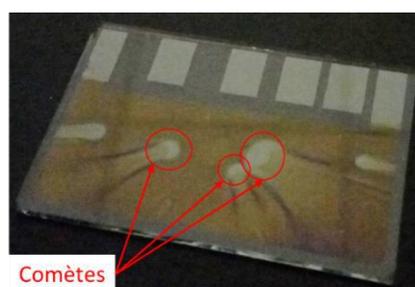


Figure 3-12 : Photographie d'un substrat d'ITO recouvert de PEDOT:PSS déposé par spin coating présentant des « comètes »

Ce procédé est utilisé dans nos travaux pour déposer le PEDOT:PSS. On aurait aussi pu l'utiliser pour réaliser le dépôt des couches dopées par le [Pt ttb]. En effet, la présence des groupements *tert*-butyle le rend soluble dans des solvants organiques usuels, comme le chloroforme, contrairement au [Pt sal]. Cependant, une étude comparative entre les deux complexes n'est pas possible s'ils ne sont pas déposés de la même façon. De plus, un test de stabilité de l'Alq<sub>3</sub> dans le chloroforme a démontré que ce dernier se dégrade s'il reste trop longtemps dans ce solvant (*Figure 3-13*). Cela pourrait provenir de l'oxydation du solvant, lui donnant un caractère acide (formation de HCl). Afin de le vérifier, une goutte de HCl fut ajoutée à une solution « t = 0 », dans le but de simuler l'oxydation du chloroforme (*Figure 3-13*). On constate alors que le spectre obtenu est similaire à celui mesuré à « t = 4 jours », en accord avec notre hypothèse. Enfin, l'utilisation du spin coating pour la réalisation d'OLEDs multicouches demande une étude approfondie de la solubilité des produits utilisés dans différents solvants. La superposition de plusieurs couches organiques nécessite l'utilisation de solvants orthogonaux [67–69]. Dans le but de réaliser des structures complexes de façon simple et rapide, la méthode de déposition par évaporation fut donc choisie pour le dépôt des couches actives.

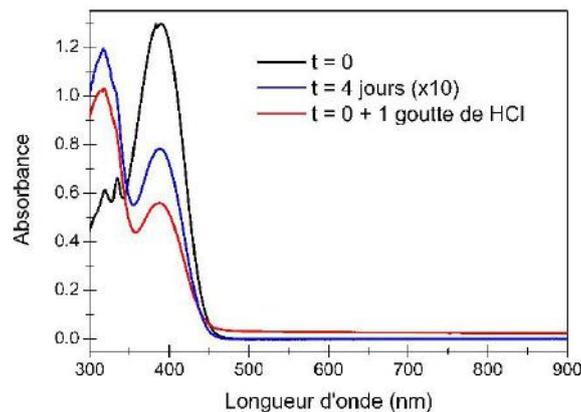


Figure 3-13 : Spectres d'absorption d'Alq<sub>3</sub> dans du chloroforme à 0,1 g/L à t = 0, t = 0 après ajout d'une goutte de HCl (2 mol/L), et à t = 4 jours

### 3.3.1.2. Évaporation par sources thermiques

L'évaporation par sources thermiques repose sur le chauffage de produits à des températures supérieures à leur température de sublimation. Ainsi, les produits déposés doivent avoir une température de dégradation ( $T_d$ ) supérieure à leur température de sublimation. La température de sublimation étant fortement dépendante de la masse molaire, les grosses molécules, tels que les polymères (masse molaire > 1 000 g/mol), ne peuvent pas être déposées par cette méthode. Leur température de sublimation étant plus importante que leur  $T_d$ . La méthode de déposition par voie humide, telle que le spin coating, est ainsi privilégiée pour ce type de matériau. L'évaluation de la  $T_d$  est donc importante pour l'utilisation de dépôts par évaporation thermique. Dans le but de

diminuer les températures auxquelles sont chauffés les matériaux, un vide secondaire est réalisé. De façon générale, un vide inférieur à  $10^{-6}$  mbar est nécessaire pour la réalisation de dépôts par évaporation.

Un évaporateur est composé d'une enceinte (ou bâti), pouvant être mis sous vide, et regroupant différents éléments : **(i)** une source de dépôt, **(ii)** un porte-échantillon et **(iii)** un contrôleur à quartz (*Figure 3-14*).

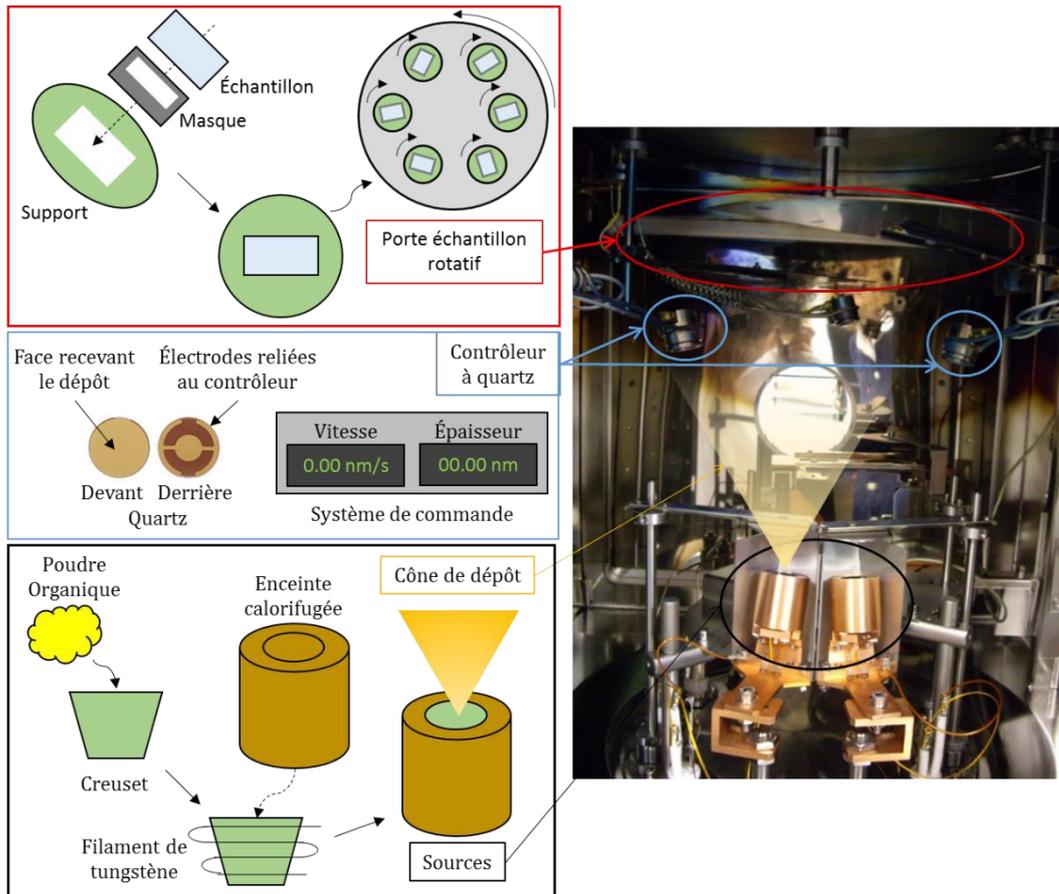


Figure 3-14 : Illustration d'une enceinte d'évaporation par sources thermiques

**(i)** La source d'évaporation peut être constituée d'une ou plusieurs sources thermiques. Ces dernières peuvent être des sources basses températures, c'est-à-dire n'excédant pas  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  et très pratiques pour le dépôt contrôlé de matériaux organiques, ou hautes températures, permettant de monter à des températures supérieures à  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  et donc le dépôt d'autres matériaux tels que les métaux notamment (exemples : Al, LiF,  $\text{MoO}_3$ , Au, etc.). Quel que soit leur type, les sources sont constituées d'un creuset en céramique réfractaire (alumine, nitrure de bore, etc.) chauffé par un filament (souvent de tungstène) traversé par de forts courants. Le corps du creuset étant calorifugé, le produit qu'il contient est ainsi chauffé jusqu'à évaporation sous forme de cône de dépôt (*Figure 3-14*).

**(ii)** Le porte-échantillon est placé de façon perpendiculaire aux sources, afin que les substrats puissent recevoir le matériau évaporé (*Figure 3-14*). Des masques, permettant de déposer les matériaux selon des motifs choisis, sont insérés entre les échantillons et le support permettant de mettre en place les substrats sur le porte échantillon. Dans certains bâtis, la rotation dans un sens du porte-échantillon à faible vitesse et lors du dépôt, ainsi que celle des supports dans le sens contraire, permet une homogénéisation des couches minces obtenues.

**(iii)** Des contrôleurs à quartz sont placés à l'intérieur du bâti d'évaporation, au même niveau que les échantillons, et permettent de quantifier les épaisseurs des couches déposées (*Figure 3-14*). Il est à noter que la vitesse de dépôt d'un matériau augmente lorsque la température de chauffage appliquée augmente. Les quartz se présentent sous forme de rondelles et doivent être changés régulièrement afin de garder des mesures précises des épaisseurs. Le dépôt de matériaux sur le quartz entraîne un changement de sa fréquence d'oscillation. Par des calculs, interne aux contrôleurs, *via* la quantité (masse) de matériau déposé sur le quartz, il est possible d'estimer l'épaisseur déposée. Ainsi, un calibrage des contrôleurs est nécessaire avant la réalisation des dépôts. Pour cela, trois paramètres principaux doivent être rentrés dans le programme des contrôleurs : **(a)** la densité, et deux facteur appelés **(b)** Z-Factor, et **(c)** tooling factor.

**(a)** La densité correspond à celle du produit déposé. Elle permet l'utilisation d'un même tooling factor pour différents produits sur une même source thermique. Elle est caractéristique de chaque produit, et connue pour chacun des produits utilisés [70].

**(b)** Z-Factor est un facteur correctif qui influe sur la précision des épaisseurs affichées en fonction de la durée de vie du quartz. Il permet ainsi d'avoir les mêmes épaisseurs réelles avec des quartz neufs ou après la réalisation de plusieurs dépôts. Ce facteur étant difficile à obtenir pour les produits organiques, il est généralement considéré comme égal à 8,8 pour ces derniers (selon le constructeur).

**(c)** Le tooling factor est lui aussi un facteur correctif. Après le calibrage, il permet la corrélation entre l'épaisseur affichée par le système de commande et l'épaisseur réellement déposée. Il dépend de la position géométrique du quartz par rapport aux échantillons et à la source. Pour déterminer la valeur exacte du tooling factor ( $T_f^{réel}$ ), il faut réaliser un dépôt avec un tooling factor prédéterminé ( $T_f^{affiché}$ ). La comparaison de l'épaisseur réellement déposée ( $e_{réelle}$ ), mesurée à l'aide d'un profilomètre, à celle affichée par le contrôleur à quartz ( $e_{affichée}$ ), *via* la formule (1.3), donne  $T_f^{réel}$ . Il est à noter que cette mesure du tooling factor nécessite d'être réalisée deux ou trois fois avant que le calibrage soit fiable.

$$T_f^{réel} = T_f^{affiché} \frac{e_{réelle}}{e_{affichée}} \quad (3.1)$$

Lorsque plusieurs sources sont présentes au sein du bâti d'évaporation, l'association d'un contrôleur à chacune de ces sources permet les coévaporations. Une meilleure précision des épaisseurs déposées est obtenue grâce à l'utilisation de caches pouvant couper le cône de dépôt.

### 3.3.2. Protocole de fabrication des dispositifs

Dans cette partie, le protocole de fabrication des OLEDs et sa mise en place sont abordés. Comme dans le chapitre précédent (2.2 *Synthèse du dopant*), les informations complémentaires de ce protocole sont détaillées dans la partie *Protocoles expérimentaux*.

Le protocole de fabrication des OLEDs commence par le nettoyage des substrats, suivi du dépôt du PEDOT:PSS. Ces deux opérations sont réalisées en salle blanche, dans le but d'éviter la présence de poussière ou autres impuretés qui tendent à diminuer les performances et la durée de vie des OLEDs. Les substrats ainsi obtenus sont placés en boîte à gants, où les dépôts des couches organiques (NPD et Alq<sub>3</sub>) et de la cathode (Ca) sont réalisés.

#### 3.3.2.1. Nettoyage des substrats

Dans le travail présenté, les substrats utilisés sont en verre recouvert d'ITO déjà photolithographié selon un design choisi (discuté dans une partie dédiée plus bas). Le nettoyage de ces substrats est une étape cruciale qui conditionne les performances des OLEDs. La qualité de l'ITO joue, en effet, un rôle clé sur la qualité de l'interface (ou du contact) électrode/couche active, et donc sur l'injection de trous. Des études sur des OLEDs à base d'Alq<sub>3</sub> ont montré que la hauteur de barrière au contact injecteur de trou/couche active influence la durée de vie des dispositifs [71]. L'augmentation et la stabilisation du travail de sortie de l'ITO (jusqu'à -5,7 eV) conduisent ainsi à des temps de vie plus importants des OLEDs. Les propriétés de l'ITO dépendent fortement de la manière dont il a été fabriqué et recuit [5,72], mais également de la manière dont il a été nettoyé. En effet, les traitements chimiques et/ou physiques de la surface de l'ITO ont pour effet de modifier sa composition chimique de surface et par conséquent son travail de sortie, sa résistance de surface et sa rugosité [72,73]. Il a été observé, après traitement au HCl ou à l'UV ozone, une diminution de la rugosité et de la résistance de surface, ainsi qu'une augmentation du travail de sortie de l'ITO, passant de -4,5 à -4,8 eV (favorisant l'injection de trou) [74].

De plus, l'ITO, comme tout oxyde, a une forte énergie de surface, s'opposant ainsi au dépôt d'un liquide en minimisant la surface de contact. Ce phénomène implique un fort angle de contact entre le liquide et l'ITO, rendant difficile le dépôt du liquide sur le substrat. Cela est notamment le cas pour l'eau. Or le PEDOT:PSS, de façon générale, est stabilisé dans un mélange d'eau avec un

faible pourcentage de DMSO [75,76]. Le nettoyage des substrats tend à diminuer l'énergie de surface de l'ITO et donc l'angle de contact du PEDOT:PSS sur l'ITO. Cela augmente ainsi la mouillabilité des substrats, améliorant le dépôt.

Un grand nombre de protocoles de nettoyage de substrat d'ITO sont rapportés dans la littérature, et bon nombre d'entre eux reposent sur l'utilisation de divers solvants, chauffés ou non, parfois couplé à des ultrasons ou encore à l'utilisation de plasmas [77–81]. Afin de déterminer le meilleur protocole à utiliser durant cette étude, différents tests de nettoyage des substrats d'ITO ont été effectués.

Il est à noter que le pourcentage exact de DMSO présent dans la solution de PEDOT:PSS commerciale utilisée n'est pas connu, le protocole de synthèse de celui-ci étant propre à chaque fournisseur et non divulguée.

### 3.3.2.1.1. Tests de différentes techniques de nettoyage

L'objectif de ces tests est de déterminer un protocole de nettoyage conduisant à une surface d'ITO prête à accueillir le dépôt de PEDOT:PSS. On souhaite obtenir une énergie de surface de l'ITO la plus faible possible, et donc un angle de contact faible. Pour comparer les différentes techniques de nettoyage, le logiciel Digidrop® est utilisé. Ce logiciel, *via* un traitement de l'image, détermine les angles de contact formés par des gouttes de liquides sur des surfaces solides ( $\theta$ ) (Figure 3-15). Les gouttes déposées sont calibrées à l'aide d'un pousse seringue millimétré relié à l'appareil de mesure. Cette analyse résultant d'une moyenne statistique, la précision est de l'ordre de 1 à 2°.

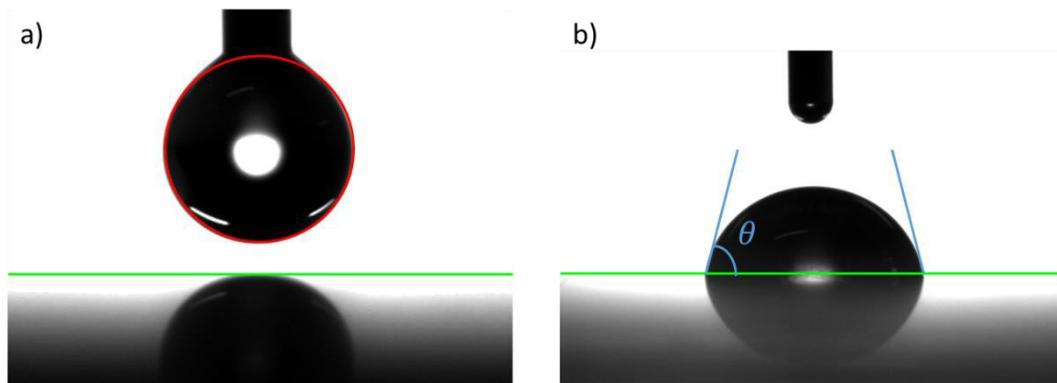


Figure 3-15 : Photographies de la technique de mesure des angles de contact via Digidrop® : avant le dépôt (a) avec la calibration de la goutte, et après dépôt (b) avec mesure de l'angle de contact  $\theta$

Avant de commencer les tests, une étude préliminaire est menée. On analyse ainsi l'influence de la taille des gouttes déposées sur l'ITO, ainsi que l'angle de contact avant nettoyage de nos substrats. On démontre ainsi que la taille des gouttes n'a que peu d'influence ( $< 1^\circ$ ) sur l'angle de contact mesuré (Tableau annexe 1). Par la suite, toutes les gouttes mentionnées font 100  $\mu$ L, sauf

indications contraires. Pour éviter toutes contaminations par des sels et avoir des expériences reproductibles, il est décidé que l'eau désionisée (EDI) sera utilisée comme liquide pour réaliser les gouttes. En effet, après quelques mesures, il est montré que l'angle de contact de l'EDI est inférieur d'environ  $8^\circ$  à celui du PEDOT:PSS (Tableau annexe 2). De plus, le PEDOT:PSS étant stabilisé en grande partie dans l'eau, si l'angle de contact formé par l'EDI diminue, celui du PEDOT:PSS le sera également. L'angle de contact d'une goutte d'EDI sur un substrat d'ITO non traité est en moyenne de  $85^\circ$ .

Avant de réaliser les tests, les substrats d'ITO sont dégraissés à l'aide d'une solution d'EDI et de liquide vaisselle professionnel chauffée à  $50^\circ\text{C}$ , puis rincés à l'EDI et séchés à l'azote. Ce prénettoyage sert à homogénéiser les substrats et rendre les différents tests comparables et est réalisé en salle blanche. Pour référence, l'angle de contact sur ces substrats dégraissés est de  $70^\circ$ . Ce prénettoyage permet donc de réduire l'angle de contact. Cependant, ce dernier reste trop élevé pour pouvoir réaliser les dépôts.

Les traitements étudiés reposent sur un nettoyage dit « classique ». Il consiste en un passage des substrats dans différents bains de solvants successivement, puis d'un séchage sous azote. Les solvants utilisés sont, dans l'ordre, l'acétone, l'éthanol, l'isopropanol et l'EDI. Chaque bain de solvants est utilisé durant 10 minutes et peut être chauffé à  $50^\circ\text{C}$  ou encore mis sous ultrasons. Afin de tester l'efficacité de ce nettoyage, quatre variations de ce dernier sont testées : sans chauffer et sans ultrasons (-T/-u), sans chauffer, mais avec ultrasons (-T/+u), avec chauffage et sans ultrasons (+T/-u), et enfin avec chauffage et ultrasons (+T/+u). L'évolution de l'angle de contact en fonction du temps, après la réalisation de ces nettoyages (en salle blanche), est analysée (Figure 3-16a). La première mesure, réalisée juste après le nettoyage des substrats, est considérée comme  $t = 0$ .

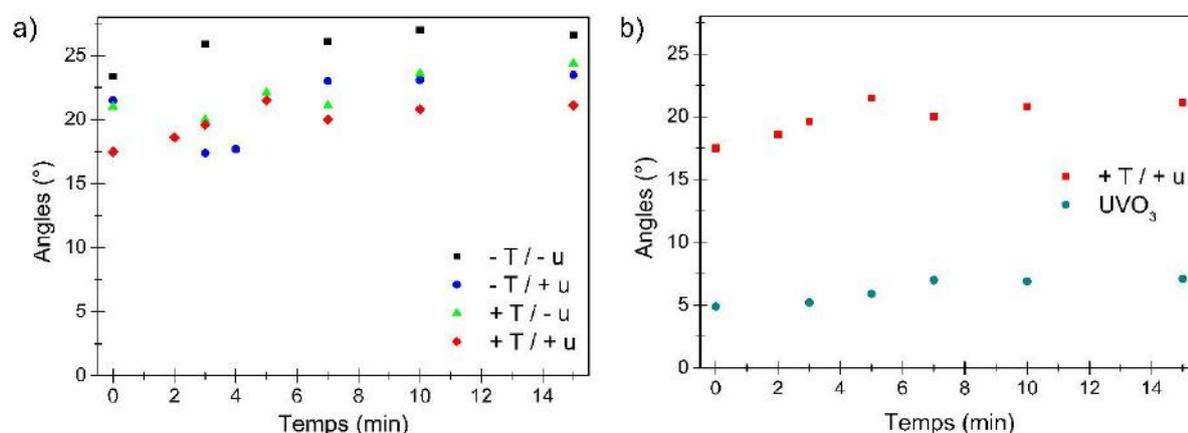


Figure 3-16 : Angle de contact d'une goutte d'eau ( $100\ \mu\text{L}$ ) sur un substrat d'ITO ayant subi différents nettoyages : avec (+) et sans (-) chauffage (T) des solvants utilisés, avec (+) et sans (-) ultrasons des bains, et passés sous  $\text{UVO}_3$

On observe ainsi que le nettoyage successif dans les bains sans ultrasons ni chauffage réduit l'angle de contact de 47°. L'ajout du chauffage et des ultrasons permet de diminuer davantage ce dernier. Ainsi, si on omet les deux points pour la courbe « -T/+u », présents à 3 et 4 minutes, qui ne semblent pas être en adéquation avec le reste des mesures pour ce nettoyage, le nettoyage avec les meilleurs angles de contact est celui utilisant le chauffage et les ultrasons (entre 17 à 20° durant les 6 premières minutes).

Le dernier bain, utilisé lors du nettoyage, est un bain d'EDI. Afin d'analyser l'influence de ce bain lors du nettoyage, un substrat dégraissé subit uniquement un nettoyage en bain d'EDI (chauffé et sous ultrasons) suivi d'un séchage à l'azote. L'angle de contact obtenu est de 26,5°, ce qui est proche de celui obtenu avec la succession de bains sans chauffage ni ultrasons. Ce résultat tend à prouver que l'utilisation des bains d'acétone et d'éthanol ne sert qu'à enlever les traces de résidus organiques pouvant se trouver à la surface de l'ITO, mais que seul le bain d'EDI permet en grande partie la diminution de l'angle de contact. Un recuit pendant 2 minutes à 100 °C de ces substrats augmente l'angle de contact est de 32°. On peut en conclure que le passage des substrats dans l'EDI crée des liaisons O-H à la surface de l'ITO, ce qui peut être à l'origine de la forte diminution de l'angle de contact lors des nettoyages.

Nous avons évoqué précédemment la possibilité d'utiliser des plasmas afin de nettoyer la surface de l'ITO. Parmi ceux-ci on trouve le traitement UV ozone (UVO<sub>3</sub>) qui repose sur la création d'un plasma ozone (O<sub>3</sub>) par l'irradiation UV de dioxygène (O<sub>2</sub>). Il est approprié pour le nettoyage des surfaces d'ITO, car il supprime les possibles contaminants présents (couche de carbone). Il a en effet été démontré que le nettoyage d'ITO à l'aide de solvants organiques, s'il permet une diminution du travail de sortie (passage de 4,3 eV à 4,5 eV), ne permet pas l'élimination totale de la couche de contamination (19% toujours présente [81]). Il conduit également à la formation d'une surface déficiente en Sn et riche en oxygène. Ces paramètres influent sur le travail de sortie de l'ITO, et conduisent donc à une augmentation des performances des OLEDs [80,81]. De plus, il a été prouvé que le traitement de l'ITO par l'UVO<sub>3</sub> conduit à des paramètres d'énergie de surface constants, quel que soit le nettoyage utilisé en amont [82]. La surface obtenue est donc la même pour tous les échantillons, ajoutant de la reproductibilité au nettoyage.

Ainsi, un dernier test est réalisé à l'aide d'un traitement au sein d'une enceinte à UV ozone (UVO<sub>3</sub>). Un substrat dégraissé subit ainsi un traitement UVO<sub>3</sub> de 10 minutes. En comparant les angles de contact obtenus par traitement UVO<sub>3</sub> à ceux obtenus par le nettoyage « +T/+u » (*Figure 3-16b*), on constate qu'ils sont nettement inférieurs. On obtient ainsi un angle de contact inférieur à 8° même après 15 minutes.

### 3.3.2.1.2. Protocole de nettoyage retenu

Au vu des résultats précédents, il fut décidé, pour un gain de temps et pour diminuer son coût (solvants), que le nettoyage serait réalisé à l'aide d'un traitement  $UVO_3$  précédé du minimum de nettoyage chimique. Le protocole expliqué ci-après est celui retenu et appliqué lors de la réalisation des OLEDs dans la suite de ce manuscrit. Le nettoyage des substrats d'ITO commence par le rinçage des substrats à l'acétone. Ce rinçage a pour but l'élimination des traces de résidus organiques dus à la fabrication des substrats. Il est suivi d'un nettoyage manuel, effectué à l'aide d'un mélange d'EDI et de liquide vaisselle professionnel chauffé à 50 °C, dans le but de dégraisser les substrats. Les substrats sont ensuite placés dans une enceinte où ils subissent un traitement  $UVO_3$  pendant 10 minutes, pour éliminer les contaminants organiques encore présents sur leur surface. Ils sont ensuite récupérés et prêts pour recevoir le dépôt de PEDOT:PSS.

### 3.3.2.2. Dépôt du PEDOT:PSS

Une fois les substrats d'ITO nettoyés, le PEDOT:PSS est déposé par spin coating, en salle blanche. Le PEDOT:PSS est filtré sur une membrane de 1,2  $\mu\text{m}$  dans le but d'éliminer les impuretés et agrégats pouvant se trouver au sein de la solution.

Les substrats subissent ensuite un recuit à 100 °C pour éliminer des restes de solvant dans lequel est stabilisé le polymère déposé. Cependant, du fait de la présence de DMSO au sein du solvant, tout le solvant ne peut pas être évaporé ( $T_{\text{ébullition}}^{\text{DMSO}} = 189 \text{ °C}$ ). La température de 100 °C est choisie, car elle permet l'évaporation de l'eau tout en ne dégradant pas le polymère.

Après ce recuit, les plots d'ITO, utilisés pour la connexion à la cathode, sont nettoyés à l'aide d'eau désionisée et de « lingettes » spéciales salles blanches. Afin d'éviter les courts circuits potentiels sur les dispositifs finaux, cette opération est réalisée avec minutie de façon répétée jusqu'à élimination des traces de PEDOT:PSS sur les plots d'ITO. Les substrats sont alors séchés à l'azote dans le but d'enlever l'eau résiduelle. Ils sont ensuite placés et conservés en boîte à gants, sous azote, où ils recevront plus tard les différentes couches organiques et de la cathode.

### 3.3.2.3. Dépôts des couches organiques et de la cathode

Avant le dépôt de la première couche organique sur les substrats ITO/PEDOT:PSS, un recuit de quelques minutes à 100 °C est réalisé au sein de la boîte à gants. De fait, le PEDOT:PSS étant un sel, ce produit a tendance à capter l'humidité ambiante. Le recuit permet donc de diminuer au maximum la quantité d'eau dans la couche de polymère. La boîte à gants étant sous azote, le taux d'eau contenu en son sein est de l'ordre de la partie par million (ppm), évitant ainsi une réabsorption d'eau par la couche.

Le dépôt des couches de NPD et d'Alq<sub>3</sub> est réalisé dans un évaporateur, placé en boîte à gants, à l'aide de deux sources thermiques basses températures, et sous un vide inférieur à 10<sup>-5</sup> mbar. Dans le but d'avoir des dépôts précis, la vitesse de dépôt de ces matériaux ne doit pas être trop élevée (< 2-3 nm/s). Cependant, dans le cas d'un dopage par les complexes de platine(II), cette vitesse est en partie imposée par celle du dopant. En effet, le dopage est réalisé par coévaporation de la matrice et du dopant, et la vitesse de dépôt peut être assimilée à un nombre de molécules déposées en fonction du temps. Ainsi, la vitesse de dépôt de la matrice doit être 19 fois supérieure à celle du dopant (ratio 19:1) pour obtenir le pourcentage de dopage désiré (5%). Pour les raisons citées ci-dessus et car la température de dépôt des complexes ne devant pas être trop élevée, pour ne pas risquer de les dégrader, une vitesse de déposition des complexes entre 0,02 et 0,05 nm/s est imposée, impliquant une vitesse de déposition du NPD et de l'Alq<sub>3</sub> comprise entre 0,4 et 1 nm/s lors des coévaporations. Les vitesses de dépôt du NPD et de l'Alq<sub>3</sub> sont identiques même lorsque ces couches ne sont pas dopées, dans un souci de comparaison des différentes structures réalisées.

Une vérification du pourcentage de dopant au sein des couches déposées a été effectuée. Pour ce faire, des dépôts, de 150 nm chacun, sont réalisés sur des substrats de verres (selon le protocole de nettoyage et dépôt décrits ci-dessus). Un dépôt d'Alq<sub>3</sub> sert de référence aux dépôts d'Alq<sub>3</sub> dopé à 5 % par le [Pt ttb] ou le [Pt sal]. Les films ainsi obtenus sont solubilisés dans une petite quantité de CDCl<sub>3</sub> et analysés en RMN <sup>1</sup>H. En comparant le spectre de l'Alq<sub>3</sub> (*Figure annexe 5*) avec celui du [Pt ttb] (*Figure annexe 2*), un pic à 8,93 ppm, correspondant aux deux protons de HC=N du complexe, se distingue des signaux de l'Alq<sub>3</sub>. En accord avec Shi *et al.* [30], les pics à 8,88 ppm et à 8,84 ppm de l'Alq<sub>3</sub> correspondent à deux protons en tout. Le pourcentage de complexe au sein du film peut ainsi être calculé par le ratio de l'intégrale de ces deux pics avec celle du [Pt ttb] à 8,93 ppm, correspondant à deux protons (*Figure annexe 6*). Le résultat obtenu montre que le pourcentage de [Pt ttb] au sein de la couche d'Alq<sub>3</sub> est proche de 5 %.

$$\frac{1}{8,7 + 8,9 + 1} = 5,6 \%$$

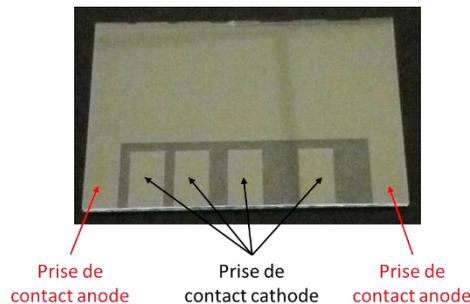
La même vérification est réalisée pour le dépôt avec le [Pt sal]. Son spectre contient, en effet, aussi un pic correspondant aux deux protons de HC=N situé lui à 8,91 ppm (*Figure annexe 7*). Le résultat trouvé est de 6,3 %.

Le calcium est également déposé grâce aux sources thermiques présentes dans le bâti d'évaporation. Ces dernières étant dites basses températures, elles ne peuvent pas excéder 600 °C sans risque d'endommager le système. Le calcium étant un métal facile à évaporer ( $T_{fusion} = 842$

$^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{sublimation}} \approx 395 \text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $P = 10^{-5} \text{ mbar}$ ), il est possible de l'évaporer *via* ces sources. Du fait du contact thermique entre le creuset et le matériau, sa vitesse de déposition est faible. Le calcium est évaporé à  $575 \text{ }^{\circ}\text{C}$  avec d'une vitesse de déposition de située entre  $0,05$  et  $0,1 \text{ nm/s}$ .

### 3.3.3. Design des OLEDs

La taille des substrats ( $24 \times 36 \text{ mm}$ ) est imposée par le porte-échantillon de l'évaporateur. Dans le but de réaliser plus d'une OLED lors de chaque test, il fut décidé de créer un design donnant la possibilité de positionner plusieurs OLEDs par substrats. Pour ce faire, ces dernières doivent se trouver dans le sens de la largeur du substrat. Du fait de la présence de plusieurs OLEDs par substrat, la possibilité de réaliser une prise de contact de l'anode à deux endroits, entourant les OLEDs, permettrait une meilleure distribution du courant dans ces dernières. Ainsi, des substrats d'ITO, photolithographié selon notre modèle répondant à toutes ces exigences, sont fournis par Kintec (*Figure 3-17* et *Figure annexe 8*).



*Figure 3-17 : Photographie des substrats d'ITO photolithographiés utilisés pour la réalisation des OLEDs*

Le dépôt de PEDOT:PSS étant déposé par spin coating, il recouvre intégralement le substrat, obligeant le nettoyage (dégagement) des plots d'ITO pour les prises de contact des électrodes (*Figure 3-18*). Les masques utilisés lors du dépôt des couches organiques (NPD et  $\text{Alq}_3$ , dopé ou non) (*Figure annexe 8*) ont été conçus pour qu'elle recouvre le PEDOT:PSS, mais sans toucher les plots d'ITO correspondant à la cathode (*Figure 3-18*). Cela évite les fuites de courant de la cathode vers le PEDOT:PSS puis l'anode sans passer par les couches actives déposées. La cathode est réalisée sous forme de peigne (*Figure annexe 8*) afin d'avoir une surface d'éclairage la plus homogène possible. La présence d'angles saillants au niveau de la cathode tend à créer des effets de bord (concentration des lignes de champ électrique sur les bords de la cathode), qui conduisent à des échauffements locaux, et par conséquent une dégradation prématurée des dispositifs. Pour éviter ces phénomènes, une géométrie de cathode avec les bords arrondis a été choisie afin d'assurer une répartition plus uniforme de la densité de courant.

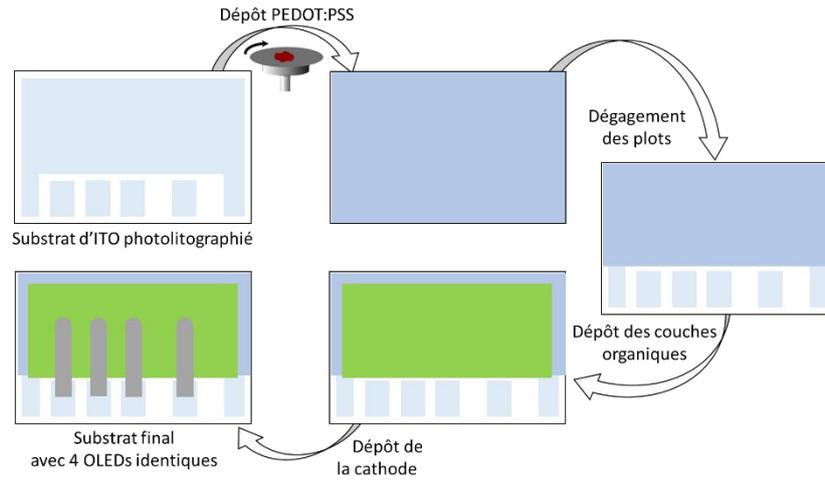


Figure 3-18: Représentation des différentes étapes de réalisation des dispositifs

L'utilisation des masques définis précédemment conduit à des substrats comme celui présenté en *Figure 3-19*. La présence de 4 OLEDs par substrat et la fabrication de deux substrats minimum par lot permettent de vérifier la reproductibilité des mesures réalisées. La surface d'émission est calculée à partir des dimensions des masques utilisés (*Figure annexe 8*) et de l'équation (1.11). On trouve ainsi que les OLEDs réalisées présentent une surface de 18,28 mm<sup>2</sup>.

$$S = \frac{1}{2} \pi r^2 + l L \quad (3.2)$$

Avec

$$r = l = 2 \text{ mm et } L = 6 \text{ mm}$$

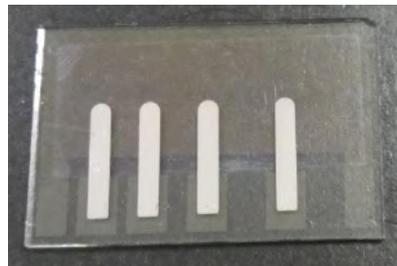


Figure 3-19 : Photographie de substrats types réalisés lors de cette étude

### 3.4.Méthodes de caractérisation

Parmi les différentes méthodes de caractérisation utilisées sur les OLEDs réalisées, on détaillera les mesures de caractérisations électriques (I/V), lumineuses (luminance et spectres d'électroluminescences), des rendements (RQE), et les coordonnées chromatiques.

#### 3.4.1. Caractérisation électrique

Les caractérisations électriques sont réalisées à l'aide d'un sourcemètre (Keithley), en reliant la borne « + » de ce dernier à l'anode (ITO) et sa borne « - » à la cathode (Ca) (*Figure 3-17*). Les mesures sont réalisées en boîte à gants, sous atmosphère contrôlée (azote). Dans un but de

reproductibilité, une plaque de mesure pouvant accueillir jusqu'à six substrats (Figure 3-20) a été fabriquée. Cela conduit à des mesures répétées pour les quatre OLEDs comprises sur chacun de ces substrats.

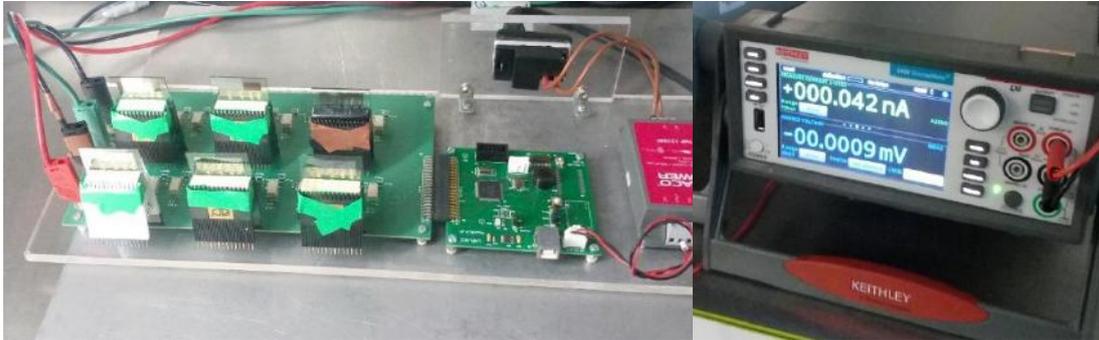


Figure 3-20 : Photographies du montage utilisé pour les caractérisations électriques des OLEDs : plaque de mesure (à gauche) et sourcemètre (à droite)

Sauf cas contraire, les mesures sont réalisées à l'aide du logiciel Kickstart et consiste en des cycles de tension de 0 à 14 V puis du 14 à 0 V (ou de 0 à -14 V puis de -14 à 0 V dans le cas de mesures en tension négative), avec un pas de 50 mV et un délai entre deux mesures de 0,5 à 1 seconde, pour polariser progressivement les OLEDs. L'utilisation d'un cycle de tension permet une meilleure polarisation. Une limite de courant de 20 mA est de manière générale imposée pour prévenir la dégradation des OLEDs à fort courant. Des courbes courant/tension (I/V), comme présentées en Figure 3-21, sont alors obtenues. En divisant le courant obtenu par la surface des OLEDs (18,28 mm<sup>2</sup>), il est possible de représenter les courbes de densité de courant/tension (J/V). Ces dernières montrent les performances électriques des OLEDs, et peuvent être comparées à la littérature, même si certaines précautions sont à prendre. En effet, il est parfois difficile de connaître les conditions exactes dans lesquelles les résultats décrits ont été obtenus. On peut citer par exemple la présentation de densités de courant élevées mais qui sont souvent obtenues pour de minuscules surfaces d'émission.

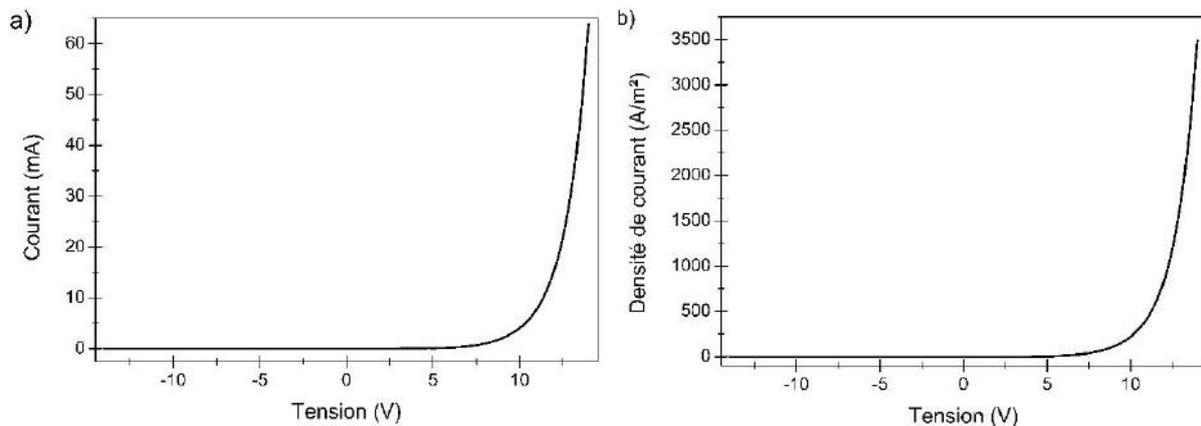


Figure 3-21 : Courbe I/V type d'une OLED (a), à partir de laquelle la courbe J/V peut être calculée (b)

### 3.4.2. Caractérisation lumineuse

Les caractérisations lumineuses sont de deux types : la détermination de la luminance et la mesure des spectres d'électroluminescence. Dans les deux cas, les mesures sont réalisées à l'aide d'un spectroradiomètre (SpecBos), ainsi que d'un support métallique spécialement fabriqué pour ces mesures (Figure 3-22). Les mesures lumineuses sont réalisées en boîte à gants, dans l'obscurité afin que le SpecBos ne soit pas perturbé par la lumière environnante. Pour référence, une mesure dans les conditions usuelles lorsque l'OLED est éteinte conduit à un spectre d'émission d'intensité inférieure à  $1.10^{-5}$  (u.a.) et une luminance inférieure à  $0,1 \text{ Cd/m}^2$ .

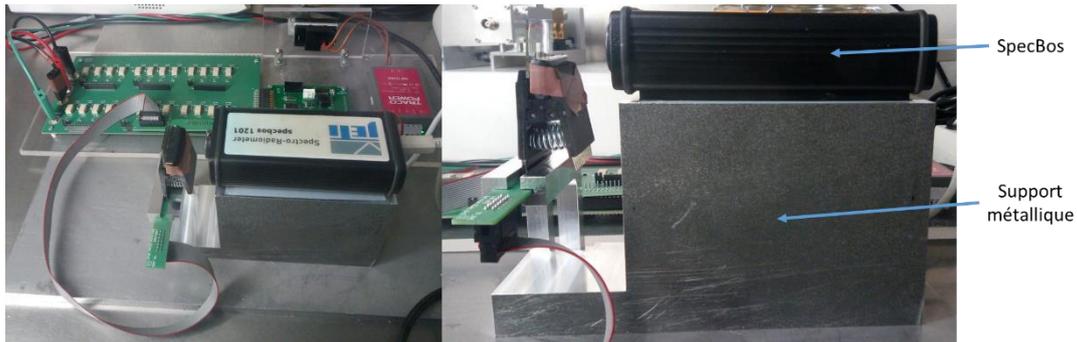


Figure 3-22 : Photographie du montage de caractérisation lumineuse des OLEDs

La mesure s'effectue en intégrant le flux lumineux émis par un cercle de rayon  $r$ . L'utilisation du support impose une distance fixe (5 cm) entre l'OLED étudiée et le SpecBos, impliquant un cercle d'intégration de rayon constant, de 1,5 mm, et inférieur à la largeur des OLEDs réalisées (cf. 3.3.3 Design des OLEDs). De plus, la mesure réalisée avec le SpecBos dépend de l'angle avec lequel elle est effectuée. Ainsi, l'utilisation d'un support rend les mesures reproductibles d'un substrat à l'autre, que ce soit au niveau du cercle d'intégration ou de l'angle entre le substrat et l'appareil de mesure ( $\theta \cong 90^\circ$ ).

La mesure *via* le SpecBos conduit à différentes valeurs dont luminance énergétique ( $L_e$ ) ou radiance, et la luminance ( $L$ ). La première est définie comme la puissance du rayonnement émit en un point d'une surface, par unité de surface, et dans une direction donnée par unité d'angle solide:

$$L_e = \frac{d^2\Phi_e}{\cos \theta dS d\Omega} \quad (3.3)$$

où  $\Phi_e$  est le flux de rayonnement émis,  $\theta$  l'angle d'émission,  $S$  la surface d'intégration, et  $\Omega$  l'angle solide (Figure 3-23). La mesure de luminescence étant réalisée dans la direction normale à celle de l'OLED (spectroradiomètre perpendiculaire à l'OLED), et à une distance faible ( $\sim 5 \text{ cm}$ ) de cette dernière, l'angle  $\theta$  peut être considéré comme petit, et l'OLED assimilée à une surface

lambertienne, c'est-à-dire une source de lumière dont la luminance est uniforme angulairement. L'expression (3.3) devient alors :

$$L_e = \frac{\Phi_e}{S \pi} \quad (3.4)$$

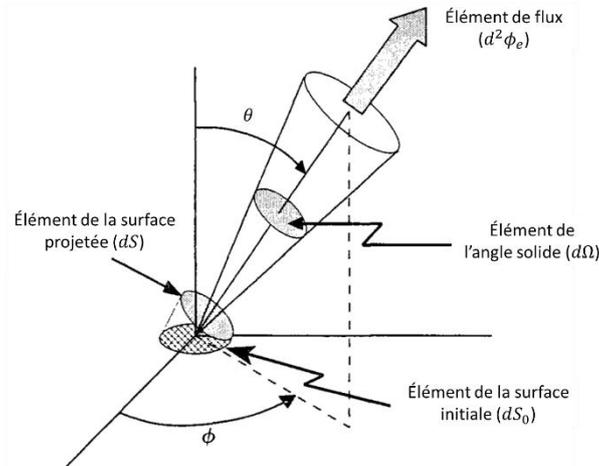


Figure 3-23 : Géométrie utilisée pour déterminer la luminance énergétique en un point sur une surface d'intérêt dans une direction spécifique [83]

La luminance énergétique mesurée à chaque longueur d'onde s'exprime en  $W/sr.m^2.nm$  et est définie comme la luminance énergétique spectrique ( $L_e^S$ ). Elle permet notamment de tracer les spectres d'émission des dispositifs. L'intégration de cette valeur sur l'ensemble du spectre mesuré (380 à 780 nm) conduit à une valeur de la luminance énergétique en  $W/sr.m^2$ , qui évalue les performances d'OLEDs pour leur utilisation dans des applications telle que la photothérapie ou les capteurs.

La luminance, qui s'exprime en  $lm/sr.m^2$  ou  $Cd/m^2$ , est une caractéristique utilisée pour évaluer les performances d'OLEDs pour leur utilisation dans des applications telles que l'affichage ou l'éclairage, car elle prend en compte la sensibilité de l'œil humain, donnant ainsi une sensation visuelle de la luminosité d'une surface. Comme expliqué brièvement dans la partie 1.2 *Historique des OLEDs*, l'œil humain ne distingue pas tous les rayonnements de la même façon. Ainsi, à luminances énergétiques égales, les lumières émises dans des longueurs d'onde appartenant aux extrémités du spectre visible (400 et 800 nm) sont moins perçues que celles de la partie centrale de ce spectre. Pour cette raison, la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) a standardisé une fonction d'efficacité lumineuse relative spectrale ( $V(\lambda)$ ) entre 360 et 830 nm (Figure 3-24). Cette courbe, centrée sur 555 nm, correspond à une observation de niveaux de lumière usuels (vision photonique). Elle permet notamment la correction de la luminance qui se calcule selon l'équation :

$$L = K \int_{380}^{780} L_e(\lambda) V(\lambda) d\lambda \quad (3.5)$$

où  $K$  vaut 683 lm/W et  $L_e$  est la luminance énergétique spectrique (en W/sr.m<sup>2</sup>.nm).

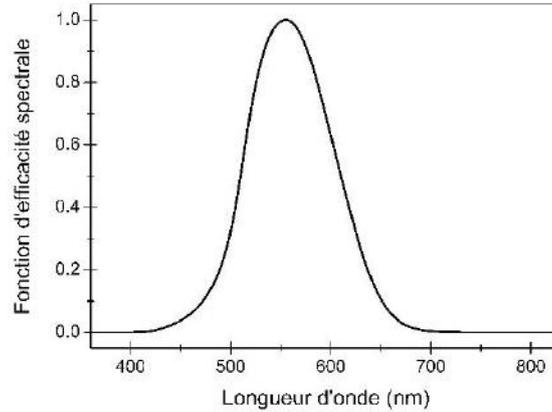


Figure 3-24 : Réponse photonique de l'œil humain  $V(\lambda)$

Les mesures de la luminance et de la luminance énergétique évaluent les performances des OLEDs, ainsi que leurs rendements.

### 3.4.3. Rendements

Différents types de rendements peuvent être évalués : le rendement énergétique, le rendement lumineux et les rendements quantiques. Le rendement énergétique est le rapport de la puissance lumineuse émise par la puissance électrique dépensée. Dans le domaine de l'éclairage, il est exprimé en lm/W et est appelé efficacité lumineuse :

$$\eta_e = \frac{L \pi S}{U I} \quad (3.6)$$

où  $L$  est la luminance,  $S$  la surface,  $U$  la tension appliquée, et  $I$  le courant traversant la structure. Le rendement lumineux traduit l'efficacité de la recombinaison des électrons et des trous au sein de l'OLED. Il est exprimé en Cd/A et déterminé selon l'équation :

$$\eta_q = \frac{L S}{I} = \frac{L}{J} \quad (3.7)$$

où  $J$  est la densité de courant. Ce rendement se distingue des rendements quantiques internes et externes (RQI et RQE respectivement), abordés dans le *Chapitre 1*, qui s'expriment eux en %, et représentent le nombre de photons émis par rapport aux nombres d'électrons injectés. Le RQI, étant interne au dispositif, n'est pas mesurable directement, mais peut seulement être estimé grâce aux mesures externes. Pour ces raisons, le RQE est plus largement utilisé dans la littérature, afin de comparer les différentes performances des OLEDs réalisées. Il présente aussi l'avantage de ne pas

prendre en compte la sensibilité de l'œil, contrairement à la luminance. Cependant, les valeurs trouvées dans la littérature sont souvent des maxima qui sont mesurés pour de faibles densités de courant ( $10^{-3}$  -  $10^{-1}$  mA/cm<sup>2</sup>) au lieu de celles utilisées en fonctionnement nominal des diodes (1 - 10 mA/cm<sup>2</sup>). De plus, le RQE peut varier selon la structure du dispositif, ainsi que les conditions de mesures.

En effet, une OLED est un empilement de couches organiques et inorganiques, dont chacune possède des indices de réfraction différents, formant ainsi une microcavité. Cette structure introduit ainsi des effets d'interférences significatives qui peuvent moduler le rendement du dispositif et son spectre d'émission. Par exemple, il est possible d'obtenir des microcavités au sein d'une OLED dont la structure est mal choisie, pouvant entraîner une différence de couleur selon l'angle de mesure (*Figure 3-25*) [84,85]. Cet exemple montre une OLED émettant dans le bleu (NPD), avec une pointe de vert (Alq<sub>3</sub>) selon l'angle de mesure, 0° correspondant à une mesure usuelle c'est-à-dire se situant à la normale du dispositif. Ce phénomène est dû à une épaisseur d'Alq<sub>3</sub> trop importante (supérieure à 100 nm).

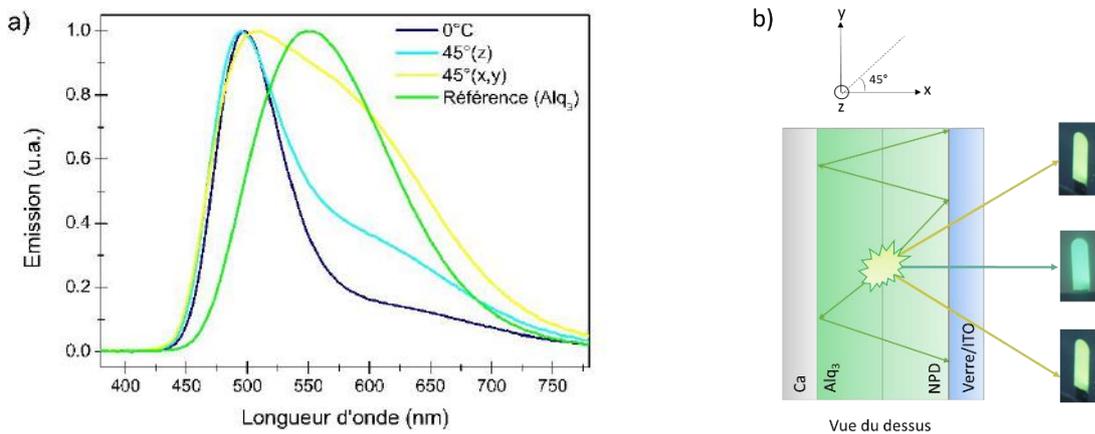


Figure 3-25 : Spectres d'électroluminescence normalisés (a) et schéma d'illustration (b) d'une OLED présentant une microcavité conduisant à l'obtention de différentes couleurs selon l'angle de mesure

De plus, le RQE correspond au rapport du nombre de photons émis par l'OLED ( $N_{\text{photon}}$ ), et reçu à l'extérieur de cette dernière par un appareil de mesure, sur le nombre d'électrons injectés dans l'OLED ( $N_{\text{électrons}}$ ).

$$RQE = \frac{N_{\text{photons}}}{N_{\text{électrons}}} \quad (3.8)$$

avec 
$$N_{\text{électrons}} = \frac{I}{e}$$

où  $I$  est le courant et  $e$  la charge élémentaire électrique. Or le nombre de photons émis peut être considéré soit suivant un demi-hémisphère à la surface de l'OLED, soit dans toutes les directions, et dans ce cas il est plus élevé. Pour des applications d'affichage, l'émission se fait à la surface. Le cas du demi-hémisphère semble donc plus adapté et donc communément utilisé.  $N_{\text{photon}}$  est alors défini comme :

$$N_{\text{photons}} = \frac{\Phi_e \int_{380}^{780} \lambda EL_{\text{norm}}(\lambda) d\lambda}{hc \int_{380}^{780} EL_{\text{norm}}(\lambda) d\lambda} \quad (3.9)$$

avec  $c$  la célérité de la lumière dans le vide, et  $EL_{\text{norm}}(\lambda)$  le spectre d'électroluminescence normalisé [86].

Pour l'étude présentée, les épaisseurs ont été choisies afin que le phénomène de cavité ne soit pas présent. L'épaisseur d'Alq<sub>3</sub> sélectionnée est de 85 nm, soit inférieure au 100 nm pour lesquels cet effet apparait. De plus, l'utilisation du support impose un angle de 0° (normale au dispositif), conduisant à des mesures reproductibles pour les épaisseurs fixées. Cette méthode de calcul de rendement a été utilisée principalement pour caractériser les performances d'affichages, et réaliser des études comparatives entre les deux types de complexes.

#### 3.4.4. Coordonnées chromatiques

La mesure de l'électroluminescence des OLEDs *via* le SpecBos permet aussi de déterminer la couleur de ces dernières. Comme expliqué dans la partie 1.2 *Historique des OLEDs*, la couleur des OLEDs est quantifiable par l'utilisation des coordonnées chromatiques  $(x, y)$ . Celles-ci ont été mises en place par la CIE en 1931, et sont données par :

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (3.10)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

avec 
$$X = \int_{380}^{780} EL(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (3.11)$$

$$Y = \int_{380}^{780} EL(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda$$

$$Z = \int_{380}^{780} EL(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda$$

où  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  et  $\bar{z}(\lambda)$  sont les fonctions de référence définies par la CIE (Figure 3-26a), et  $EL(\lambda)$  le spectre d'électroluminescence. Ces coordonnées donnent la représentation des couleurs du spectre visible sous la forme d'un diagramme 2D (Figure 3-26b), la coordonnée  $z$  étant facilement déterminée à partir de  $x$  et  $y$  puisque  $x + y + z = 1$ .

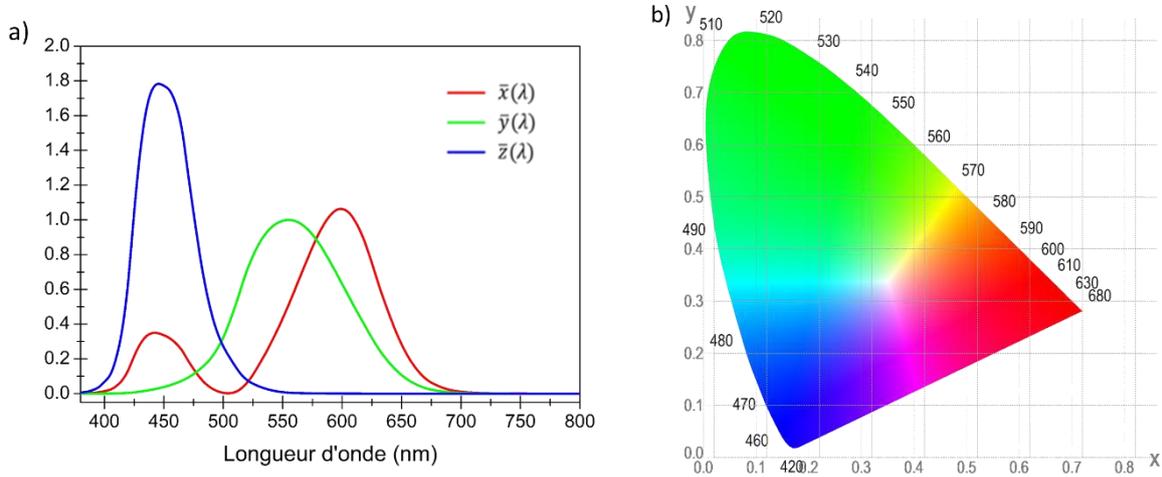


Figure 3-26 : Diagramme de chromaticité CIE 1931 ( $x$ ,  $y$ ) (a) et courbes représentant la réponse chromatique d'un observateur normalisé ( $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  et  $\bar{z}$ ) (b)

Toutes les couleurs existantes sont présentes au sein de ce diagramme. Le contour du diagramme représente le lieu des rayonnements monochromatiques et la droite joignant les extrémités bleu et rouge du spectre visible est le lieu des rayonnements dichromatiques, composés d'un mélange de rayonnement monochromatique violet et rouge. Les coordonnées chromatiques ne quantifient donc pas que la couleur de la lumière, mais aussi sa pureté, c'est-à-dire si cette dernière est proche d'une source monochromatique ou non.

### 3.5.Résumé

Dans ce chapitre nous avons présenté le choix des différents matériaux, ainsi que les méthodes employées et les différents protocoles utilisés pour la fabrication des OLEDs. Les OLEDs sont ici réalisées sur des substrats de verre, il est cependant possible de les réaliser sur substrats souples. Deux types de structures sont étudiées : une structure monocouche ITO/PEDOT:PSS/Alq<sub>3</sub>/Ca, où la couche d'Alq<sub>3</sub> est dopée ou non avec les complexes de platine(II), et une structure bicouche ITO/PEDOT:PSS/NPD/Alq<sub>3</sub>/Ca, dans laquelle les couches de NPD ou d'Alq<sub>3</sub> sont dopées. Les designs sélectionnés conduisent à la réalisation de quatre OLEDs par substrat pour une analyse reproductible des différentes structures. Les montages utilisés pour les caractérisations électriques et optiques ont également été décrits, montrant le caractère reproductible des mesures *via* l'utilisation d'une plaque de mesure et d'un support.

## Références

- [1] Z. Xu, M. Li, M. Xu, J. Zou, H. Tao, L. Wang, J. Peng, Light extraction of flexible OLEDs based on transparent polyimide substrates with 3-D photonic structure, *Org. Electron.* 44 (2017) 225–231. doi:10.1016/j.orgel.2017.02.013.
- [2] J.T. Smith, S.M. Ieee, B.A. Katchman, D.E. Kullman, Y. Lee, B.P.O. Brien, M. Ieee, K.P. Madabhushi, S. Venkata, G.B. Raupp, K.S. Anderson, J.B. Christen, M. Ieee, Application of Flexible Display Technology to Point-of-Care Medical Diagnostic Testing, *J. Disp. Technol.* 12 (2016) 273–280. doi:10.1109/JDT.2015.2479457.
- [3] S. Il Kim, K.W. Lee, B.B. Sahu, J.G. Han, Flexible OLED fabrication with ITO thin film on polymer substrate, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54 (2015). doi:10.7567/JJAP.54.090301.
- [4] M. Gioti, D. Kokkinos, C.I. Chaidou, A. Laskarakis, A.K. Andreopoulou, J.K. Kallitsis, S. Logothetidis, A comprehensive study of the optical properties of emitting polymers for efficient flexible OLED devices, *Phys. Status Solidi.* 213 (2016) 2947–2953. doi:10.1002/pssa.201600651.
- [5] W.G. Haines, R.H. Bube, Effects of heat treatment on the optical and electrical properties of indium-tin oxide films, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 304–307. doi:10.1063/1.324386.
- [6] M. Morales-Masis, F. Dauzou, Q. Jeangros, A. Dabirian, H. Lifka, R. Gierth, M. Ruske, D. Moet, A. Hessler-Wyser, C. Ballif, An Indium-Free Anode for Large-Area Flexible OLEDs: Defect-Free Transparent Conductive Zinc Tin Oxide, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 384–392. doi:10.1002/adfm.201503753.
- [7] T. Minami, Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 5822–5828. doi:10.1016/j.tsf.2007.10.063.
- [8] T. Minami, Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) S35–S44. doi:10.1088/0268-1242/20/4/004.
- [9] C. Song, H. Chen, Y. Fan, H. Kim, E. Kim, K. Lee, N. Zhang, J. Lin, J. Luo, MoO<sub>x</sub> / Ag / MoO<sub>x</sub> transparent electrode by solution process electrodes fabricated by thermal evaporation, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56 (2017).
- [10] B. Tian, G. Williams, D. Ban, H. Aziz, Transparent organic light-emitting devices using a MoO<sub>3</sub>/Ag/ MoO<sub>3</sub> cathode, *J. Appl. Phys.* 110 (2011). doi:10.1063/1.3662194.
- [11] X. Jiang, F.L. Wong, M.K. Fung, S.T. Lee, Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1875–1877. doi:10.1063/1.1605805.
- [12] D. Chen, J. Liang, Q. Pei, Flexible and stretchable electrodes for next generation polymer electronics: a review, *Sci. China Chem.* 59 (2016) 659–671. doi:10.1007/s11426-015-5520-9.
- [13] C.W. Tang, S.A. Vanslyke, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913–915. doi:10.1063/1.98799.
- [14] K. Daoudi, Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie sol-gel : Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux, 2003.
- [15] M.D. Benoy, E.M. Mohammed, M. Suresh Babu, P.J. Binu, B. Pradeep, Thickness dependence of the properties of indium tin oxide (ITO) FILMS prepared by activated reactive evaporation, *Brazilian J. Phys.* 39 (2009) 629–632. doi:10.1590/S0103-97332009000600003.
- [16] Y. Lee, J. Kim, J.N. Jang, I.H. Yang, S. Kwon, M. Hong, D.C. Kim, K.S. Oh, S.J. Yoo, B.J. Lee, W.G. Jang, Development of inverted OLED with top ITO anode by plasma damage-free sputtering, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 4019–4022. doi:10.1016/j.tsf.2009.01.185.
- [17] M.P. de Jong, L.J. van IJendoorn, M.J. a de Voigt, Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2255–2257. doi:10.1063/1.1315344.
- [18] L.L. Hung, C.C. Chen, Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 39 (2002) 143–222. doi:10.1016/S0927-796X(02)00093-1.
- [19] L.S. Hung, C.W. Tang, M.G. Mason, P. Raychaudhuri, J. Madathil, Application of an ultrathin LiF/Al bilayer in organic surface-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 544–546. doi:10.1063/1.1327273.
- [20] L.S. Hung, R.Q. Zhang, P. He, G. Mason, Contact formation of LiF / Al cathodes in Alq-based organic light-emitting diodes, *J. Appl. Phys.* 35 (2002) 103–107.
- [21] S.E. Shaheen, G.E. Jabbour, M.M. Morrell, Y. Kawabe, B. Kippelen, N. Peyghambarian, M.F. Nabor, R. Schlaf, E. a Mash, N.R. Armstrong, Bright blue organic light-emitting diode with improved color purity using a LiF/Al cathode, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 2324–2327. doi:10.1063/1.368299.
- [22] H. Heil, J. Steiger, S. Karg, M. Gastel, H. Ortner, H. Von Seggern, M. St??el, Mechanisms of injection enhancement in organic light-emitting diodes through an Al/LiF electrode, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 420–424. doi:10.1063/1.1331651.

- [23] M.G. Mason, C.W. Tang, L.S. Hung, P. Raychaudhuri, J. Madathil, D.J. Giesen, L. Yan, Q.T. Le, Y. Gao, S.T. Lee, L.S. Liao, L.F. Cheng, W.R. Salaneck, D.A. Dos Santos, J.L. Brédas, Interfacial chemistry of Alq3 and LiF with reactive metals, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 2756–2765. doi:10.1063/1.1324681.
- [24] T. Yokoyama, D. Yoshimura, E. Ito, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, Energy level alignment at Alq3/LiF/Al interfaces studied by electron spectroscopies: Island growth of LiF and size-dependence of the electronic structures, *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* 42 (2003) 3666–3675. doi:10.1143/JJAP.42.3666.
- [25] T.M. Brown, I.S. Millard, D.J. Lacey, J.H. Burroughes, R.H. Friend, F. Cacialli, The influence of LiF thickness on the built-in potential of blue polymer light-emitting diodes with LiF/Al cathodes, *Synth. Met.* 124 (2001) 15–17. doi:10.1016/S0379-6779(01)00412-X.
- [26] S.M. Sze, Metal- Semiconductor contacts, in: *Semicond. Devices Phys. Technol.*, 2nd editio, Wiley Interscience, 1981, p. 568. doi:10.1016/S0026-2692(82)80036-0.
- [27] G. Nisato, P. Bouten, P. Slikkerveer, Evaluating high performance diffusion barriers: the calcium test, *Proc. Asia Disp.* (2001) 1435–1438.
- [28] L.M. Yee, W.M.M. Yunus, Z.A. Talib, A. Kassim, Effect of thickness of tris (8-hydroxyquinolinato) aluminum on the photoluminescence and I-V characteristic of organic light emitting structure, *Am. J. Appl. Sci.* 7 (2010) 1215–1218. doi:10.3844/ajassp.2010.1215.1218.
- [29] J. Zhang, G. Frenking, Quantum Chemical Analysis of the Chemical Bonds in Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum as a Key Emitting Material for OLED, *J. Phys. Chem. A.* 108 (2004) 10296–10301. doi:doi:10.1021/jp0489774.
- [30] Y.-W. Shi, M.-M. Shi, J.-C. Huang, H.-Z. Chen, M. Wang, X.-D. Liu, Y.-G. Ma, H. Xu, B. Yang, Fluorinated Alq3 derivatives with tunable optical properties., *Chem. Commun.* 1 (2006) 1941–3. doi:10.1039/b516757d.
- [31] R.L. Martin, J.D. Kress, I.H. Campbell, D.L. Smith, Molecular and solid-state properties of tris-(8-hydroxyquinolate)-aluminum, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 15804–15811. doi:10.1103/PhysRevB.61.15804.
- [32] B.C. Lin, C.P. Cheng, Z.-Q. You, C.-P. Hsu, Charge transport properties of tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum(III): why it is an electron transporter., *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 66–67. doi:10.1021/ja045087t.
- [33] C.B. Lee, A. Uddin, X. Hu, T.G. Andersson, Study of Alq3 thermal evaporation rate effects on the OLED, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 112 (2004) 14–18. doi:10.1016/j.mseb.2004.05.009.
- [34] H.D. Burrows, M. Fernandes, J.S. De Melo, A.P. Monkman, Characterization of the Triplet State of Tris (8-hydroxyquinoline ) aluminium ( III ) in Benzene Solution, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15310–15311.
- [35] M.D. Halls, H.B. Schlegel, Molecular orbital study of the first excited state of the OLED material tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (III), *Chem. Mater.* 13 (2001) 2632–2640. doi:10.1021/cm010121d.
- [36] H.F. Xiang, Z.X. Xu, V.A.L. Roy, B.P. Yan, S.C. Chan, C.M. Che, P.T. Lai, Deep-red to near-infrared electrophosphorescence based on bis(8-hydroxyquinolato) platinum(II) complexes, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 1–4. doi:10.1063/1.2906892.
- [37] I.G. Hill, A. Kahn, Organic semiconductor heterointerfaces containing bathocuproine, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 2116. doi:10.1063/1.371018.
- [38] M. Baldo, C. Adachi, S.R. Forrest, Transient analysis of organic electrophosphorescence.II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) 10967–10977. doi:10.1103/PhysRevB.62.10958.
- [39] M.A. Baldo, D. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices, *Nature.* 395 (1998) 151–154. doi:10.1038/25954.
- [40] C. Borek, K. Hanson, P.I. Djurovich, M.E. Thompson, K. Aznavour, R. Bau, Y. Sun, S.R. Forrest, J. Brooks, L. Michalski, J. Brown, Highly efficient, near-infrared electrophosphorescence from a Pt-metalloporphyrin complex, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 1109–1112. doi:10.1002/anie.200604240.
- [41] M. a. Baldo, S. Lamansky, P.E. Burrows, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 4. doi:10.1063/1.124258.
- [42] J.J.F. Laureando, Characterization and reliability of NPD / Alq 3 OLEDs , submitted to thermal and electrical ageing, Università degli Studi di Padova, 2010.
- [43] M.E. Kondakova, T.D. Pawlik, R.H. Young, D.J. Giesen, D.Y. Kondakov, C.T. Brown, J.C. Deaton, J.R. Lenhard, K.P. Klubek, High-efficiency, low-voltage phosphorescent organic light-emitting diode devices with mixed host, *J. Appl. Phys.* 104 (2008). doi:10.1063/1.3000046.
- [44] T.M. Brown, J.S. Kim, R.H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, W.J. Feast, Built-in field electroabsorption

- spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 1679–1681. doi:10.1063/1.124789.
- [45] H. Mu, W. Li, R. Jones, A. Steckl, D. Klotzkin, A comparative study of electrode effects on the electrical and luminescent characteristics of Alq3/TPD OLED: Improvements due to conductive polymer (PEDOT) anode, *J. Lumin.* 126 (2007) 225–229. doi:10.1016/j.jlumin.2006.07.005.
- [46] B.L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds, Its Derivatives : Past , Present , and Future, *Adv. Mater.* (2000) 481–494.
- [47] S. Kirchmeyer, K. Reuter, Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 2077. doi:10.1039/b417803n.
- [48] A. Elschner, F. Bruder, H.W. Heuer, F. Jonas, A. Karbach, S. Kirchmeyer, S. Thurm, R. Wehrmann, PEDT/PSS for efficient hole-injection in hybrid organic light-emitting diodes, *Synth. Met.* 111 (2000) 139–143. doi:10.1016/S0379-6779(99)00328-8.
- [49] C. Che, C. Kwok, S.-W. Lai, A.F. Rausch, W.J. Finkenzeller, N. Zhu, H. Yersin, Photophysical Properties and OLED Applications of Phosphorescent Platinum(II) Schiff Base Complexes, *Chem. - A Eur. J.* 16 (2010) 233–247. doi:10.1002/chem.200902183.
- [50] J. Zhang, F. Zhao, X. Zhu, W.-K. Wong, D. Ma, W.-Y. Wong, New phosphorescent platinum(ii) Schiff base complexes for PHOLED applications, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 16448. doi:10.1039/c2jm32266h.
- [51] J. Kalinowski, V. Fattori, M. Cocchi, J.A.G. Williams, Light-emitting devices based on organometallic platinum complexes as emitters, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2401–2425. doi:10.1016/j.ccr.2011.01.049.
- [52] J.A.H. Piest, M. Anni, R. Cingolani, G. Gigli, Singlet to triplet excitation spectrum of thin film tris-(8-hydroxyquinolate)-aluminium in direct absorption, *Synth. Met.* 158 (2008) 1062–1066. doi:10.1016/j.synthmet.2008.02.015.
- [53] P. Borowicz, B. Nickel, The kinetics of joined action of triplet-triplet annihilation and first-order decay of molecules in T1 state in the case of nondominant first-order process: The kinetic model in the case of spatially periodic excitation, *J. Spectrosc.* 1 (2013). doi:10.1155/2013/346826.
- [54] A. Ruseckas, J.C. Ribierre, P.E. Shaw, S. V. Staton, P.L. Burn, I.D.W. Samuel, Singlet energy transfer and singlet-singlet annihilation in light-emitting blends of organic semiconductors, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 1–4. doi:10.1063/1.3253422.
- [55] M.E. Kondakova, J.C. Deaton, T.D. Pawlik, D.J. Giesen, D.Y. Kondakov, R.H. Young, T.L. Royster, D.L. Comfort, J.D. Shore, Highly efficient fluorescent-phosphorescent triplet-harvesting hybrid organic light-emitting diodes, *J. Appl. Phys.* 107 (2010). doi:10.1063/1.3275053.
- [56] M. Singh, H.M. Haverinen, P. Dhagat, G.E. Jabbour, Inkjet printing-process and its applications, *Adv. Mater.* 22 (2010) 673–685. doi:10.1002/adma.200901141.
- [57] B.J. de Gans, P.C. Duineveld, U.S. Schubert, Inkjet printing of polymers: State of the art and future developments, *Adv. Mater.* (Weinheim, Ger. 16 (2004) 203–213. doi:DOI 10.1002/adma.200300385.
- [58] L. Scriven, Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating, *MRS Proc.* 121 (1988) 717. doi:10.1557/PROC-121-717.
- [59] H.A.D. Nguyen, C. Lee, K.H. Shin, Approach to optimizing printed conductive lines in high-resolution roll-to-roll gravure printing, *Robot. Comput. Integr. Manuf.* 46 (2017) 122–129. doi:10.1016/j.rcim.2017.01.003.
- [60] I. Burgués-Ceballos, M. Stella, P. Lacharmoise, E. Martínez-Ferrero, Towards industrialization of polymer solar cells: material processing for upscaling, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 17711–17722. doi:10.1039/C4TA03780D.
- [61] Toa Optical Technologies, Dip-coating. <http://www.toa-optical.com/news/news130712.html>.
- [62] ITRI, Roll-to-roll. <https://www.itri.org.tw/eng/Content/MSGPic/contents.aspx?&SiteID=1&MmmID=617751556663742170&MSID=617754477774534040>.
- [63] J. Rybicki, R. Lin, F. Wang, M. Wohlgenannt, C. He, T. Sanders, Y. Suzuki, Tuning the performance of organic spintronic devices using X-ray generated traps, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 1–5. doi:10.1103/PhysRevLett.109.076603.
- [64] M. Yamada, M. Matsumura, Y. Maeda, Electron beam deposition system causing little damage to organic layers, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 6219–6223. doi:10.1016/j.tsf.2011.03.056.
- [65] S.N. Lee, S.F. Hsu, S.W. Hwang, C.H. Chen, Effects of substrate treatment on the electroluminescence performance of flexible OLEDs, *Curr. Appl. Phys.* 4 (2004) 651–654. doi:10.1016/j.cap.2003.11.064.
- [66] LNF Wiki, Sputtering. [http://Inf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/Sputter\\_deposition](http://Inf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/Sputter_deposition).
- [67] L. Duan, L. Hou, T.-W. Lee, J. Qiao, D. Zhang, G. Dong, L. Wang, Y. Qiu, Solution processable small

- molecules for organic light-emitting diodes, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6392. doi:10.1039/b926348a.
- [68] E.S.W. Kong, *Nanomaterials, Polymers and Devices : Materials Functionalization and Device Fabrication*, John Wiley & Sons, 2015.
- [69] A.M. Gaikwad, Y. Khan, A.E. Ostfeld, S. Pandya, S. Abraham, A.C. Arias, Identifying orthogonal solvents for solution processed organic transistors, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 30 (2016) 18–29. doi:10.1016/j.orgel.2015.12.008.
- [70] H.F. Xiang, Z.X. Xu, V.A.L. Roy, C.M. Che, P.T. Lai, Method for measurement of the density of thin films of small organic molecules, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) 0–5. doi:10.1063/1.2712932.
- [71] S.Y. Yu, J.H. Chang, P.S. Wang, C.I. Wu, Y.T. Tao, Effect of ITO surface modification on the oled device lifetime, *Langmuir.* 30 (2014) 7369–7376. doi:10.1021/la4049659.
- [72] K. Sreenivas, T. Sudersena Rao, A. Mansingh, S. Chandra, Preparation and characterization of rf sputtered indium tin oxide films, *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 384–392. doi:10.1063/1.335481.
- [73] G. Wantz, *Élaboration, caractérisation et optimisation de diodes électroluminescentes à base de polymères conjugués*, Université de Bordeaux, 2004.
- [74] C.N. Li, C.Y. Kwong, A.B. Djurišić, P.T. Lai, P.C. Chui, W.K. Chan, S.Y. Liu, Improved performance of OLEDs with ITO surface treatments, *Thin Solid Films.* 477 (2005) 57–62. doi:10.1016/j.tsf.2004.08.111.
- [75] S.-I. Na, G. Wang, S.-S. Kim, T.-W. Kim, S.-H. Oh, B.-K. Yu, T. Lee, D.-Y. Kim, Evolution of nanomorphology and anisotropic conductivity in solvent-modified PEDOT:PSS films for polymeric anodes of polymer solar cells, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 9045. doi:10.1039/b915756e.
- [76] A. Laskarakis, P.G. Karagiannidis, D. Georgiou, D.M. Nikolaidou, S. Logothetidis, Optical investigations of the effect of solvent and thermal annealing on the optoelectronic properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) films, *Thin Solid Films.* 541 (2013) 102–106. doi:10.1016/j.tsf.2013.03.138.
- [77] C.C. Wu, C.I. Wu, J.C. Sturm, A. Kahn, Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1348. doi:10.1063/1.118575.
- [78] S. Besbes, H. Ben Ouada, J. Davenas, L. Ponsonnet, N. Jaffrezic, P. Alcouffe, Effect of surface treatment and functionalization on the ITO properties for OLEDs, *Mater. Sci. Eng. C.* 26 (2006) 505–510. doi:10.1016/j.msec.2005.10.078.
- [79] F. Li, H. Tang, J. Shinar, O. Resto, S.Z. Weisz, Effects of aquaregia treatment of indium–tin–oxide substrates on the behavior of double layered organic light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2741. doi:10.1063/1.119008.
- [80] S. So, W. Choi, C. Cheng, L.M. Leung, C.F. Kwong, Surface preparation and characterization of indium tin oxide substrates for organic electroluminescent devices, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 68 (1999) 447–450. doi:10.1007/s003399900968.
- [81] K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, Dependence of indium–tin–oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 295. doi:10.1063/1.371859.
- [82] M.D. Clark, B.J. Leever, Analysis of ITO cleaning protocol on surface properties and polymer: Fullerene bulk heterojunction solar cell performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 116 (2013) 270–274. doi:10.1016/j.solmat.2013.05.010.
- [83] W.R. McCluney, *Introduction to Radiometry and Photometry*, Artech House, Boston, 1994.
- [84] K. Chen, J. Lee, J. Lin, Device-dependent angular luminance enhancement and optical responses of organic light-emitting devices with a microlens-array film, (2011) 21–28.
- [85] S.K. So, W.K. Choi, L.M. Leung, K. Neyts, Interference effects in bilayer organic light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 1939–1941. doi:10.1063/1.123734.
- [86] S.R. Forrest, D.D.C. Bradley, M.E. Thompson, Measuring the efficiency of organic light-emitting devices, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1043–1048. doi:10.1002/adma.200302151.







## Chapitre 4 : Intégration des complexes dans les OLEDs

Dans ce chapitre nous nous intéresserons à la caractérisation des différentes structures d'OLEDs réalisées. Nous discuterons des performances électriques et lumineuses ainsi que des rendements de ces dernières. Pour alléger le texte, les abréviations des différentes structures seront utilisées pour référencer les OLEDs caractérisées (cf. *Tableau 3-1 page 104* et *Figure d'aide 2*). Il est à noter que les performances des OLEDs présentées peuvent varier d'une étude à l'autre, les mesures ayant été effectuées sur différents lots d'OLEDs à différents moments au cours du temps. Ces différences s'expliquent par l'amélioration du fonctionnement du bâti d'évaporation utilisé pour la fabrication des OLEDs au cours de la thèse, et donc une amélioration des performances obtenues. Pour chaque étude, au minimum deux lots de quatre OLEDs ont été réalisés et caractérisés dans les mêmes conditions expérimentales, permettant ainsi de valider la reproductibilité des mesures.

### 4.1. Caractérisations optiques et électriques

Les premières mesures réalisées furent la caractérisation optique et électrique des différentes structures. Pour rappel, les niveaux énergétiques HOMO et LUMO des complexes de platine(II) se situent entre ceux de l'Alq<sub>3</sub> (cf. *Figure d'aide 1*). On attend donc un transfert de charge de la matrice vers le dopant. De même, le recouvrement du spectre d'émission de l'Alq<sub>3</sub> avec les spectres d'émission du [Pt ttb] et du [Pt sal] (*Figure 3-2 page 98*) devrait conduire à un transfert d'énergie de la matrice vers le dopant. Les mesures des spectres d'électroluminescence et de photoluminescence des films réalisés permettront de vérifier si ces transferts ont bien lieu. Afin de tester ces performances, la caractérisation des OLEDs bicouches sera abordée dans un premier temps.

#### 4.1.1. Étude des OLEDs bicouches

##### 4.1.1.1. Caractéristiques J-L-V

La *Figure 4-1* montrent les caractéristiques J-L-V de **N/A**, **N/A(ttb)** et **N/A(sal)** qui sont rassemblées dans le *Tableau 4-1*. Ces OLEDs présentent toutes une tension d'allumage  $V_{turn\ ON}$  de 2-3 V.

*Tableau 4-1 : Comparaison des luminances et densités de courant mesurées à 14 V pour N/A, N/A(ttb) et N/A(sal)*

	Luminance (Cd/m <sup>2</sup> )	Densité de courant (A/m <sup>2</sup> )
<b>N/A</b>	4136	3490
<b>N/A(ttb)</b>	1036	873
<b>N/A(sal)</b>	174	210

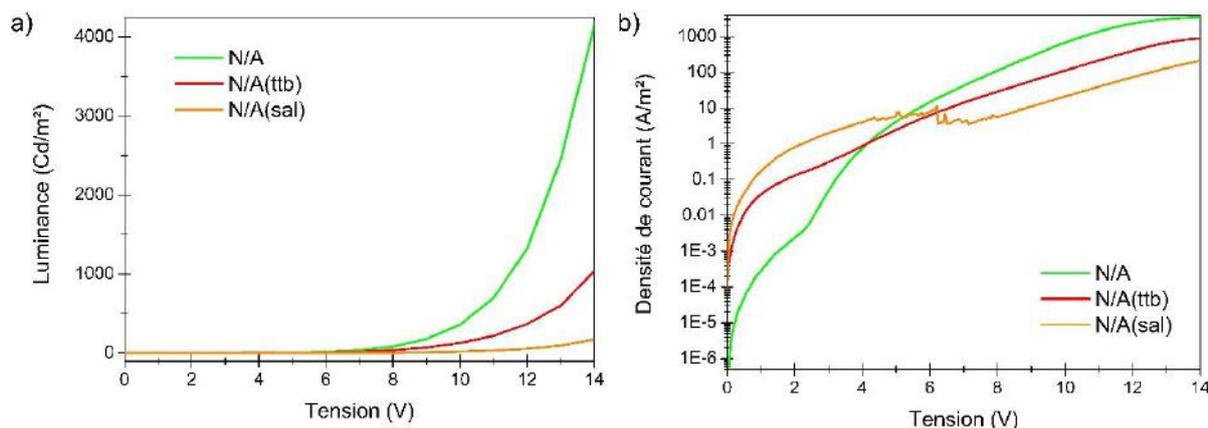


Figure 4-1 : Mesures L/V (a) et J/V (b) des OLEDs bicouches

La luminance nécessaire pour des applications dans le domaine de l'affichage n'est que de l'ordre de la centaine de Cd/m<sup>2</sup>. Cette valeur étant atteinte pour une tension supérieure à 10 V pour **N/A(ttb)**, l'utilisation de ce type de dispositif dans ce domaine est envisageable, mais impossible pour **N/A(sal)** dont les valeurs de luminance sont nettement plus faibles.

On peut noter que les densités de courant des diodes dopées sont plus faibles que celles de la diode non dopée. Comme pour les luminances, les OLEDs dopées avec le [Pt ttb] présentent des caractéristiques électriques inférieures à celles dopées par le [Pt sal]. La diminution du courant sous l'effet du dopage suggère que la présence des complexes tend à modifier la structure électronique de la couche d'Alq<sub>3</sub>. Des études ont montré que le dopage des couches émissives par des complexes de métal (Ir ou Pt) introduit des niveaux de pièges dans les couches actives réduisant ainsi la mobilité des charges [1–6]. L'analyse électrochimique (cf. 2.3.4 *Caractérisation électrochimique*) a montré que les niveaux énergétiques LUMO des complexes sont inférieurs à celui de la matrice Alq<sub>3</sub>. Ils peuvent donc jouer le rôle de pièges à électrons. Une possibilité pour expliquer la diminution du courant (sous l'effet du dopage) pourrait être la formation d'états électroniques dans le gap de l'Alq<sub>3</sub>.

À titre indicatif, les valeurs de luminance et de densité de courant obtenues pour **N/A** sont légèrement inférieures à celle de la littérature. Il est cependant difficile de les comparer, car les épaisseurs des couches, la nature du produit, ou encore la cathode influent fortement sur les performances des OLEDs [7,8]. Pour ces mêmes raisons, il est difficile de comparer les résultats obtenus par Che *et al.* pour des complexes dérivés du [Pt salophen] [9,10]. Afin de pouvoir comparer nos dispositifs entre eux, nous avons élaboré des structures identiques avec les mêmes produits et en utilisant le même mode opératoire.

### 4.1.1.2. Caractéristiques optiques

#### 4.1.1.2.1. Diodes non dopées

Le spectre de photoluminescence mesuré pour N/A (excitation à 390 nm) montre deux bandes d'émission à 437 nm et 515 nm associées à l'émission du NPD et de l'Alq<sub>3</sub> respectivement (Figure 4-2a). Sur la Figure 4-2b le spectre électroluminescent de N/A obtenu pour une tension de polarisation de 14 V se compose d'un large pic d'émission dans le vert avec un maximum centré à 555 nm.

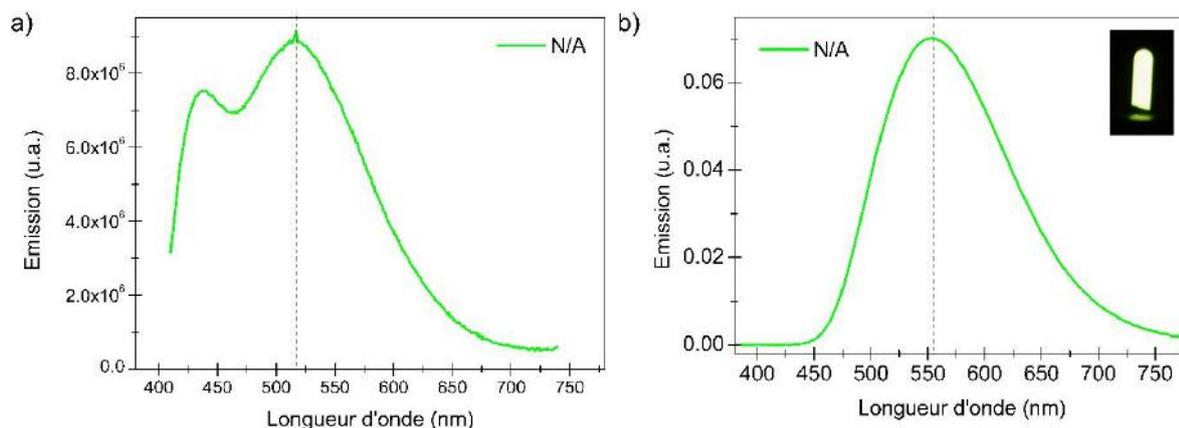


Figure 4-2 : Spectres de photoluminescence ( $\lambda_{ex} = 390 \text{ nm}$ ) (a) et d'électroluminescence (b) de N/A

Ces spectres sont proches des spectres d'émission d'une monocouche d'Alq<sub>3</sub> obtenue par photoluminescence et électroluminescence (Figure 4-3). Cependant, on remarque que le spectre d'électroluminescence de la bicouche est légèrement plus large et décalé vers le rouge par rapport à son spectre de photoluminescence, ou à celui d'électroluminescence d'une monocouche (émission centrée sur 515 nm et non 555 nm). On suppose que ce décalage est lié à l'interface NPD/Alq<sub>3</sub>. En effet, les caractéristiques optiques des OLEDs sont fortement affectées par les interactions aux interfaces organique/organique. Parmi les interactions observées à l'interface donneur/accepteur, la formation d'exciplexes, c'est-à-dire la formation d'excimères dont les deux molécules sont de nature différente, peut entraîner un décalage de la bande d'émission de la couche active (mesure en photoluminescence et électroluminescences) [11–13]. La formation d'exciplexes à l'interface NPD/Alq<sub>3</sub> pourrait expliquer en partie le décalage vers les hautes longueurs d'onde observé. Cependant, contrairement au spectre d'électroluminescence, le spectre de photoluminescence mesuré sur N/A ne montre pas clairement ce décalage de l'émission de l'Alq<sub>3</sub> (maximum à 515 nm). Étant donné que le spectre d'électroluminescence est acquis sous excitation électrique (polarisation à 14 V), l'élargissement du spectre et son décalage pourraient être liés à un effet de charge à l'interface entre les couches de NPD et d'Alq<sub>3</sub>: l'effet Stark [14]. Sous excitation optique (spectre de photoluminescence), l'émission provient de l'ensemble de la couche d'Alq<sub>3</sub>, tandis que sous excitation électrique (spectre d'électroluminescence) la zone de

recombinaison est confinée à l'interface NPD/Alq<sub>3</sub> [15]. Dans les OLEDs bicouches, la couche de NPD joue le rôle de transporteur de trous, mais également celui de bloqueur d'électrons, favorisant l'accumulation de charges à l'interface NPD/Alq<sub>3</sub>. La génération de charges à l'interface d'un système donneur/accepteur peut conduire à la création d'un champ local, pouvant modifier les niveaux électroniques de ce dernier, et entraînant ainsi un décalage vers le rouge des transitions optiques (effet Stark) [14,16].

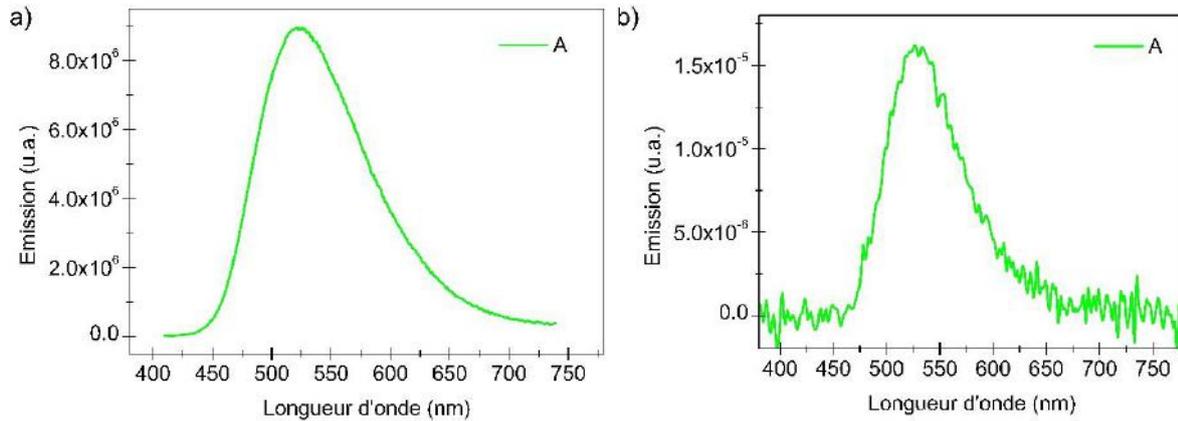


Figure 4-3 : Spectres de photoluminescence ( $\lambda_{ex} = 390 \text{ nm}$ ) (a) et d'électroluminescence réalisé à 14 V (b) de A

#### 4.1.1.2.2. Diodes dopées

Les spectres électroluminescents de N/A(ttb) et N/A(sal) montrent une émission dans le rouge profond à 660 nm et dans le rouge à 635 nm respectivement (Figure 4-4).

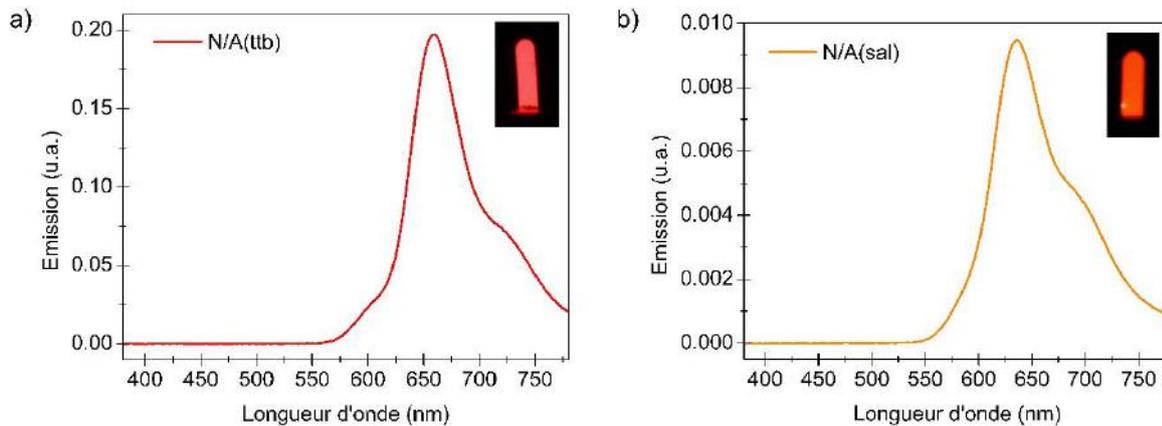


Figure 4-4 : Spectres d'électroluminescences de N/A(ttb) (a) et N/A(sal) (b) réalisés à 14 V

L'absence d'émission d'Alq<sub>3</sub> confirme que le transfert de charge et/ou le transfert d'énergie de la matrice Alq<sub>3</sub> vers les dopants seraient donc totaux.

Le Tableau 4-2 compare les pics d'émission obtenus par photoluminescence et électroluminescence pour les diodes monocouches (Figure annexe 9) et bicouches. On remarque que contrairement aux diodes non dopées, dont les valeurs de pics d'émission diffèrent entre la monocouche (528 nm) et la bicouche (555 nm), les diodes dopées présentent un pic d'émission

centré sur des longueurs d'onde similaires (659 nm contre 660 nm respectivement pour les monocouches et les bicouches pour le [Pt ttb] et 632 nm contre 635 nm pour le [Pt sal]). On peut donc supposer que l'interface NPD/couche dopée n'influe pas sur l'émission du complexe.

Tableau 4-2 : Comparaison des longueurs d'onde maximales (en nm) des spectres d'émission de l'Alq<sub>3</sub>, du [Pt ttb] et du [Pt sal] mesurés en solution, par photoluminescence, et par électroluminescence

Matériaux	Photoluminescence	Électroluminescence (monocouche)	Électroluminescence (bicouches)
Alq <sub>3</sub>	523	528	555
[Pt ttb]	652	659	660
[Pt sal]	630	632	635

Dans les dispositifs bicouches, la zone de recombinaison est localisée à l'interface entre les couches de NPD et d'Alq<sub>3</sub> grâce au bon équilibre de charges [15]. Dans les couches de Alq<sub>3</sub>, la mobilité des électrons est 2 fois plus élevée que celle des trous [17]. Par conséquent, la diminution de la mobilité des électrons induite par les complexes (phénomène de piégeage) devrait entraîner un élargissement de la zone de recombinaison dans le volume de la couche d'Alq<sub>3</sub>. L'influence de l'interface NPD/couche émissive, amenant au décalage vers les hautes longueurs d'onde et à l'élargissement du pic d'émission observé pour N/A, est alors réduite.

#### 4.1.1.1. Radiance, coordonnées chromatiques et rendement

##### 4.1.1.1.1. Radiance

La luminance prend en compte la sensibilité de l'œil. Il est ainsi préférable d'étudier les radiances ( $L_e$ ) afin de comparer les performances des OLEDs (Figure 4-5).

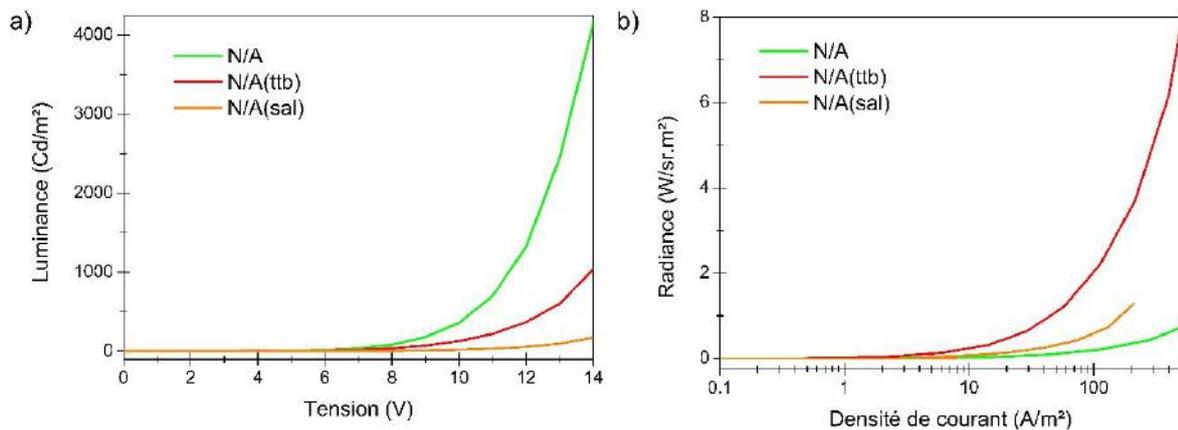


Figure 4-5 : Courbes  $L/J$  (a) et  $L_e/J$  (b) pour **N/A**, **N/A(ttb)** et **N/A(sal)**

Pour illustrer cela, on constate que l'ajout de [Pt ttb] diminue la luminance de près de quatre fois à 14 V (4135 Cd/m<sup>2</sup> pour **N/A** contre 1036 Cd/m<sup>2</sup> pour **N/A(ttb)**) alors que la radiance, à densité de courant égale, est plus de 10 fois supérieure pour **N/A(ttb)** que pour **N/A** (respectivement 7,7 W/sr.m<sup>2</sup> et 0,7 W/sr.m<sup>2</sup> pour une densité de courant de 500 A/m<sup>2</sup>) (Figure 4-5). Le dopage de la couche d'Alq<sub>3</sub> améliore donc l'émission des OLEDs. Cela s'explique par le

caractère phosphorescent des deux complexes (théoriquement 100% des excitons sont radiatifs pour les matériaux phosphorescents contre 25% pour les matériaux fluorescents tel que l'Alq<sub>3</sub>).

On constate aussi que **N/A(ttb)** possède des radiances bien supérieures à celles de **N/A(sal)** (3,6 W/sr.m<sup>2</sup> contre 1,2 W/sr.m<sup>2</sup> respectivement). Dans les systèmes matrice/dopant, les niveaux énergétiques HOMO et LUMO jouent un rôle dans les processus de désexcitations non radiatives induit par un champ électrique local [18]. Ces champs électriques créés par des défauts et/ou à proximité des interfaces avec les électrodes peuvent entraîner l'extinction des excitons par dissociation. Ce mécanisme est fortement lié à l'énergie de liaison des excitons. L'énergie de liaison ( $E_b$ ) correspond à la différence entre le gap électronique et le gap optique. Elle est de l'ordre de 0,35 eV pour les excitons formés dans le [Pt ttb], alors qu'elle est estimée à 0,14 eV pour le [Pt sal]. Le taux de dissociation ( $k_{diss}$ ) des excitons est inversement proportionnel à  $E_b$  ( $k_{diss} \sim e^{-E_b/kT}$ ) [18]. Par conséquent, l'énergie de liaison étant plus élevée pour [Pt ttb], la dissociation des excitons dans les couches Alq<sub>3</sub>:[Pt ttb] serait moins importante que dans les couches Alq<sub>3</sub>:[Pt sal]. Les excitons dissociés n'émettant pas de lumière (extinction), l'émission des couches Alq<sub>3</sub>:[Pt sal] serait ainsi plus faible que celle des couches Alq<sub>3</sub>:[Pt ttb]. Un autre mécanisme de quenching pourrait expliquer les meilleures luminances de **N/A(ttb)ba** : les désexcitations non radiatives par triplet-triplet annihilation (TTA). En effet, dans les diodes phosphorescentes, le phénomène de TTA joue un rôle clé dans les performances optiques des OLEDs. L'agrégation de molécules phosphorescentes peut induire ce phénomène, réduisant ainsi les performances des dispositifs.

#### 4.1.1.1.2. Coordonnées chromatiques

La mesure *via* le SpecBos, outre les spectres d'émission, donne les coordonnées chromatiques et CIE (Tableau 4-3). La *Figure 4-6* montre que les couleurs obtenues pour les OLEDs bicouches tendent à se rapprocher de la ligne de rayonnement chromatique, sauf pour les OLEDs dopées avec le [Pt ttb] dont l'émission de la structure en monocouche est déjà proche de cette dernière. Ces résultats démontrent donc que le dopage de la couche d'Alq<sub>3</sub> par les complexes de platine(II) au sein de dispositifs bicouches permet d'obtenir de la lumière quasi monochromatique.

Une étude de l'évolution des coordonnées chromatiques en fonction de la tension pour les structures bicouches a été réalisée (*Figure 4-7*). Elle montre qu'à partir de 5 V la couleur d'émission des OLEDs est stable. **N/A(ttb)** et **N/A(sal)** respectent donc les exigences d'une source rouge pour les applications d'affichage, à savoir  $x > 0,6$  et  $y < 0,35$ .

Tableau 4-3 : Coordonnées chromatiques des différentes structures d'OLEDs

Structure	x	y
N/A	0.4111	0.5233
N/A(ttbb)	0.6906	0.3088
N/A(sal)	0.6623	0.3368

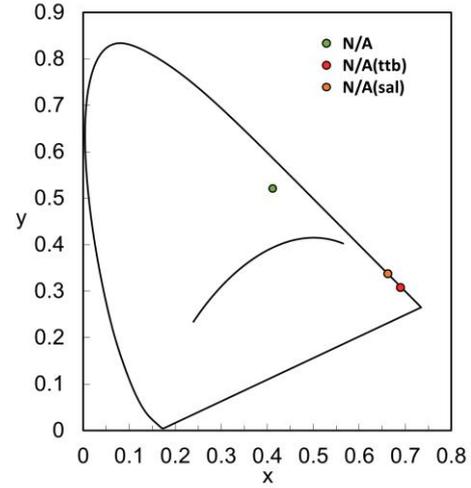


Figure 4-6 : Représentation des coordonnées chromatiques des différentes OLEDs selon le CIE

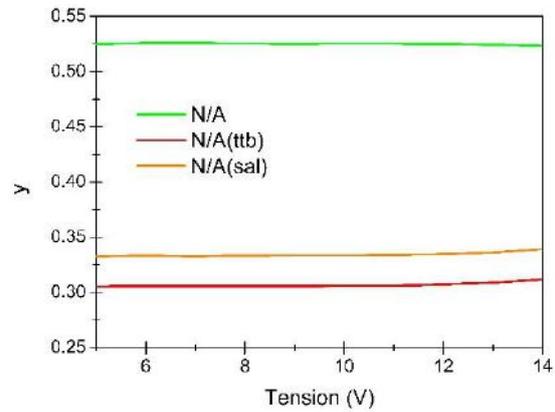
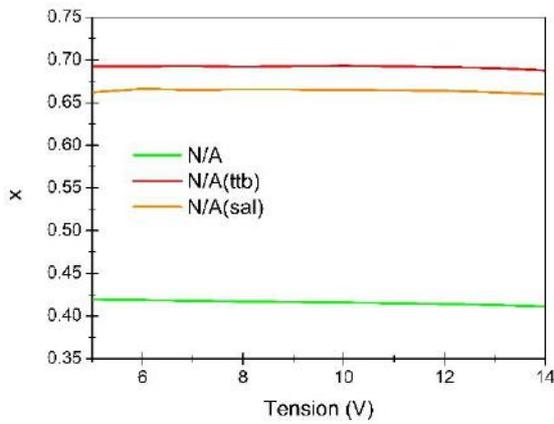


Figure 4-7 : Coordonnées chromatiques (x à gauche et y à droite) en fonction de la tension de N/A, N/A(ttbb) et N/A(sal)

#### 4.1.1.1.3. Rendement

La caractérisation des différentes OLEDs à l'aide du SpecBos donne les valeurs de la radiance et les spectres d'émission permettant le calcul du rendement quantique externe (RQE) de ces dernières. De fait, la combinaison des équations (3.4), (3.8) et (3.9) vue précédemment conduit à la formule :

$$RQE = \frac{eL_e\pi}{Jhc} \lambda_d \quad (4.1)$$

où

$$\lambda_d = \frac{\int_{380}^{780} \lambda EL_{norm}(\lambda) d\lambda}{\int_{380}^{780} EL_{norm}(\lambda) d\lambda}$$

avec  $e$  la charge élémentaire,  $L_e$  la radiance (ou luminance énergétique),  $J$  la densité de courant,  $h$  la constante de Planck,  $c$  la célérité de la lumière dans le vide, et  $\lambda_d$  la longueur d'onde dominante du spectre. En considérant l'hypothèse selon laquelle la luminance est homogène sur

l'ensemble de l'OLED, il est possible de déterminer le rendement des différentes structures (Figure 4-8).

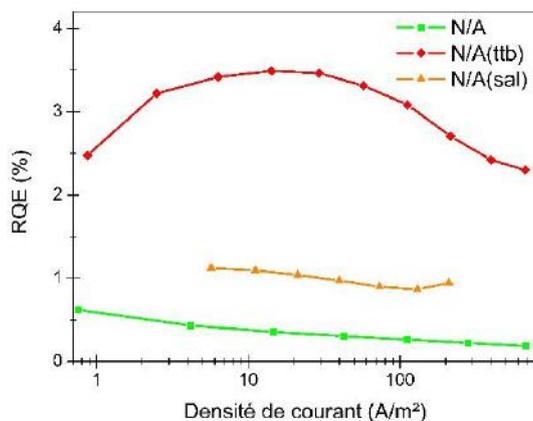


Figure 4-8 : Rendement de **A**, **A(ttbb)** et **A(sal)** en fonction de la densité de courant

Le rendement obtenu pour **N/A(ttbb)** est plus de trois fois supérieur à celui de **N/A(sal)** (près de 3,5% pour **N/A(ttbb)** contre 1,1% pour **N/A(sal)** à 7 V). Si le RQE obtenu pour **N/A(ttbb)** est faible comparé des complexes de platine(II) analogues [10,19], il faut noter que celui de **N/A(sal)** est 10 fois plus faible que le RQE obtenu par Che et al. pour [Pt sal] [9]. De même, le RQE de **N/A** est d'environ 0,4% lorsqu'il peut atteindre jusqu'à 20% dans la littérature pour des OLEDs à base d'Alq<sub>3</sub> modifié ou d'Alq<sub>3</sub> en structure inversée (cf. *Erreur ! Source du renvoi introuvable. Erreur ! Source du renvoi introuvable.*) [20,21]. Ces résultats montrent que l'amélioration de la structure, ainsi que le choix d'électrodes plus optimisées, pourrait conduire à un RQE cohérent avec la littérature pour **N/A** et **N/A(sal)**, et donc un rendement plus important pour **N/A(ttbb)**.

La différence de RQE entre **N/A(ttbb)** et **N/A(sal)** pourrait s'expliquer par un transfert d'énergie de l'Alq<sub>3</sub> vers le complexe plus efficace, et ce, peut-être, du fait d'une dispersion plus uniforme du [Pt ttb] dans la matrice. La formation d'agrégats de [Pt sal] favoriserait les désexcitations non radiatives des excitons par TTA. Une explication est que les groupements *tert*-butyle du [Pt ttb] induisent une gêne stérique qui augmente la distance entre les molécules, diminuant les interactions d'auto-désexcitations non radiatives.

Afin de corroborer cette interprétation, l'étude des propriétés optoélectroniques des structures monocouches **A**, **A(ttbb)** et **A(sal)** a été réalisée.

#### 4.1.2. Étude des OLEDs monocouches

La Figure 4-9 présente les caractéristiques J-L-V de **A**, **A(ttbb)** et **A(sal)**. Ces OLEDs présentent une tension d'allumage  $V_{turn\ ON}$  de 8-10 V. Il est possible de voir une légère augmentation de densité de courant puis sa diminution entre 4 et 7 V pour **A(sal)**. Un phénomène

identique est visible pour **A(ttb)** lors de la réalisation de plusieurs cycles en tension. Il s'agit d'un phénomène de résistance différentielle négative dont l'étude sera développée plus loin (4.3 *Résistance Différentielle Négative et effet mémoire*).

On peut voir que la tendance des luminances et des densités de courant est la même que pour les dispositifs bicouches, excepté pour **A(ttb)** dont la luminance est plus importante que celle de **A** (2 Cd/m<sup>2</sup> contre 0,7 Cd/m<sup>2</sup> respectivement). Ce résultat suggère un meilleur équilibre des charges au sein de la couche émissive, et donc une meilleure conduction. Le courant est en effet plus faible pour une émission lumineuse plus importante pour **A(ttb)**. Ce n'est pas le cas pour **A(sal)** qui possède une densité de courant plus faible que celle de **A(ttb)** (5 A/m<sup>2</sup> contre 11 A/m<sup>2</sup> respectivement à 14 V) et une luminance quasi inexistante (0,06 Cd/m<sup>2</sup>). Ces caractéristiques rejoignent les résultats précédents qui tendent à montrer que le [Pt ttb] conduit à de meilleures performances que le [Pt sal], et qui peuvent s'expliquer de la même manière que pour les OLEDs bicouches.

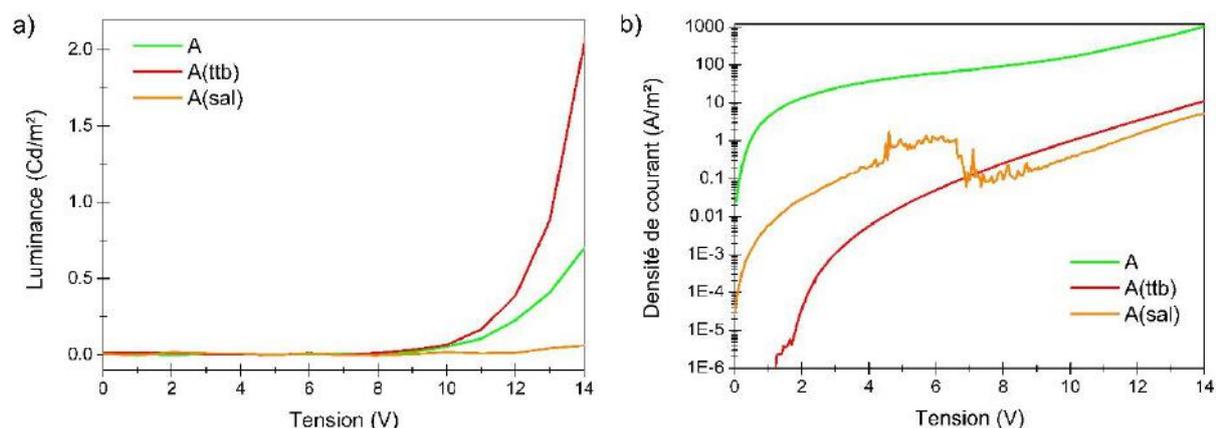


Figure 4-9 : Mesures L/V (a) et J/V (b) des OLEDs monocouches

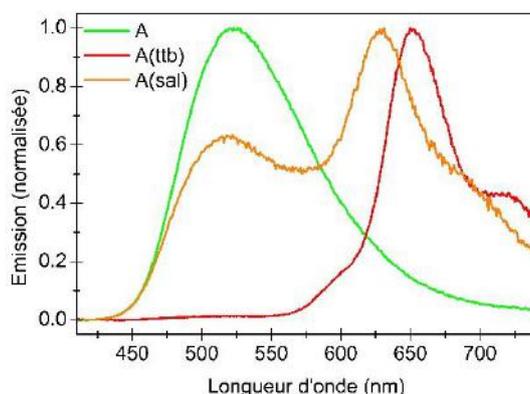


Figure 4-10 : Comparaison des spectres de photoluminescence ( $\lambda_{ex} = 390 \text{ nm}$ ) de A, A(ttb) et A(sal) normalisés

Comme énoncé précédemment, les mesures de spectres d'électroluminescence des OLEDs monocouches montrent des spectres similaires à l'exception des dispositifs non dopés (4.1.1.2 *Caractéristiques optiques*). Les spectres de photoluminescence présentent eux un résultat intéressant.

Sur la *Figure 4-10*, les spectres de **A** et **A(ttb)** sont identiques à ceux présentés précédemment pour les OLEDs bicouches, mais le spectre de **A(sal)** possède deux pics d'émission : celui de l'Alq<sub>3</sub> et celui du [Pt sal].

Ce résultat démontre que le transfert d'énergie de l'Alq<sub>3</sub> vers le [Pt sal] n'est pas total contrairement à celui vers le [Pt ttb]. Cela tend à confirmer l'hypothèse avancée précédemment selon laquelle la dispersion de [Pt ttb] dans Alq<sub>3</sub> serait plus uniforme que celle de [Pt sal]. Il serait alors possible de représenter cette dispersion comme dans la *Figure 4-11*. Une étude de photoluminescence sur des films d'Alq<sub>3</sub> dopé à différents pourcentages de [Pt ttb] et [Pt sal] aiderait à la vérification de cette hypothèse.

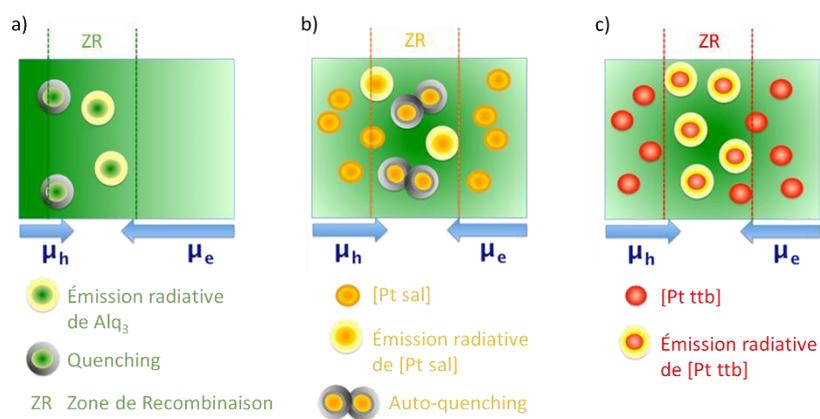


Figure 4-11 : Représentation de l'émission à l'intérieur de la couche d'Alq<sub>3</sub> pour **A** (a), **A(sal)** (b) et **A(ttb)** (c)

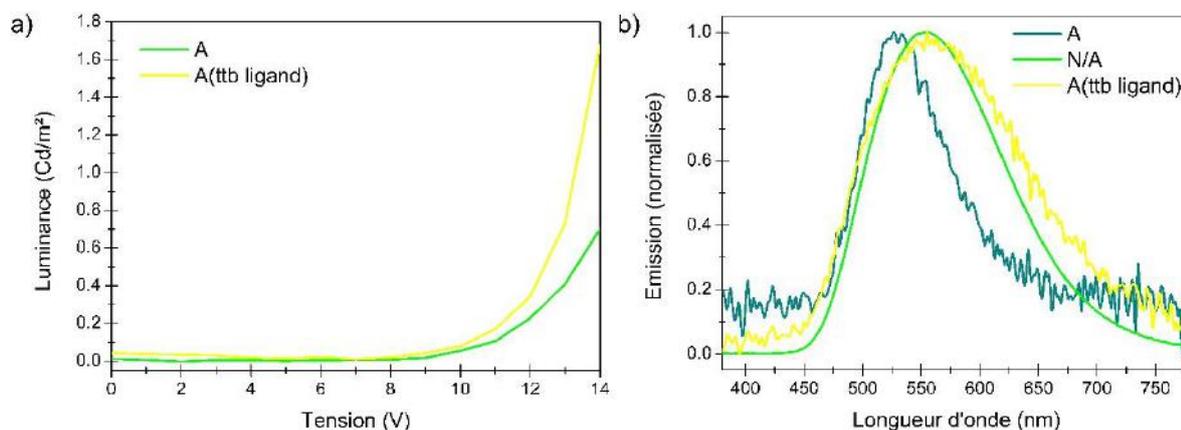


Figure 4-12 : Courbes L/V de **A** et **A(ttb ligand)** (a) et comparaison des spectres d'électroluminescence de **A**, **N/A** et **A(ttb ligand)** réalisés à 14 V (b)

L'agrégation de molécules de [Pt sal] au sein de l'Alq<sub>3</sub> entraînerait une augmentation des mécanismes d'auto-désexcitations non radiatives diminuant les performances optiques. La gêne stérique imposée par les groupements *tert*-butyle impliquerait une meilleure dispersion des molécules de [Pt ttb], diminuant ces mécanismes de désexcitations non radiatives. La présence du [Pt ttb] dans l'Alq<sub>3</sub> change également l'équilibre de charge dans la couche dopée. Cela peut être

vérifié par la comparaison de la luminance de **A** et de **A(ttbb ligand)**, qui correspond à une monocouche d'Alq<sub>3</sub> dopé par le ligand du [Pt ttb] (Figure 4-12a). **A(ttbb ligand)** possède ainsi une luminance plus importante que **A** (1,7 Cd/m<sup>2</sup> contre 0,7 Cd/m<sup>2</sup> respectivement à 14 V). L'analyse du spectre d'électroluminescence de **A(ttbb ligand)** montre qu'il est proche de celui obtenu pour **N/A** (Figure 4-12b). Des exciplexes moins énergétiques pourraient alors se créer à l'interface entre Alq<sub>3</sub> et le [Pt ttb], de la même façon qu'à l'interface NPD/Alq<sub>3</sub> dans **N/A** (cf. 4.1.1.2.1 Diodes non dopées).

### 4.1.3. Résumé

Dans cette partie, nous avons démontré, *via* l'étude des spectres de photoluminescence et d'électroluminescence, que l'Alq<sub>3</sub> constitue une bonne matrice pour l'intégration des complexes de platine(II) au sein d'OLEDs. Nous avons observé que le dopage de ce dernier avec du [Pt ttb] ou du [Pt sal] conduit à l'obtention d'OLEDs émettant dans le rouge profond (660 nm) ou le rouge (630 nm) respectivement, et ce de façon pure et stable en tension. De plus, le dopage de la couche d'Alq<sub>3</sub> par les complexes de platine(II) améliore les performances des dispositifs obtenus. Enfin, nous avons observé que les performances obtenues pour les dispositifs dopés avec le [Pt ttb], qu'elles soient électriques ou optiques, sont supérieures à celles des OLEDs contenant du [Pt sal]. De ce fait, nous avons choisi d'effectuer une investigation plus poussée des propriétés des OLEDs dopées avec le [Pt ttb], qui est développée dans le reste de ce chapitre.

## 4.2. Zone de recombinaison

Dans cette partie, nous nous intéresserons à la position de la zone de recombinaison dans les OLEDs bicouches. Nous n'étudierons ici que la structure bicouches **N/A(ttbb)** pour les raisons évoquées précédemment. L'objectif est de déterminer la zone de recombinaison de ce type de dispositif afin de réaliser une OLED optimisée, dans laquelle seule la zone de recombinaison est dopée. En effet, dans les structures présentées jusqu'à présent, toute la couche d'Alq<sub>3</sub> était dopée. Si nous avons vu que le [Pt ttb] aurait un impact positif sur l'équilibre des charges pour les OLEDs monocouches (Figure 4-9), cela n'a pas l'air d'être le cas pour les dispositifs bicouches au vu des mesures optiques et électriques qui montrent une nette diminution des performances par l'ajout du complexe (Figure 4-1).

### 4.2.1. Description des essais

Afin de réaliser cette étude, on choisit de doper uniquement une zone de quelques nanomètres au sein de la couche active (NPD/Alq<sub>3</sub>), et de la déplacer afin de déterminer la zone de recombinaison (ZR) *via* l'étude des spectres d'électroluminescence. Pour que les nouveaux dispositifs soient comparables aux structures abordées jusqu'à présent, les épaisseurs des couches

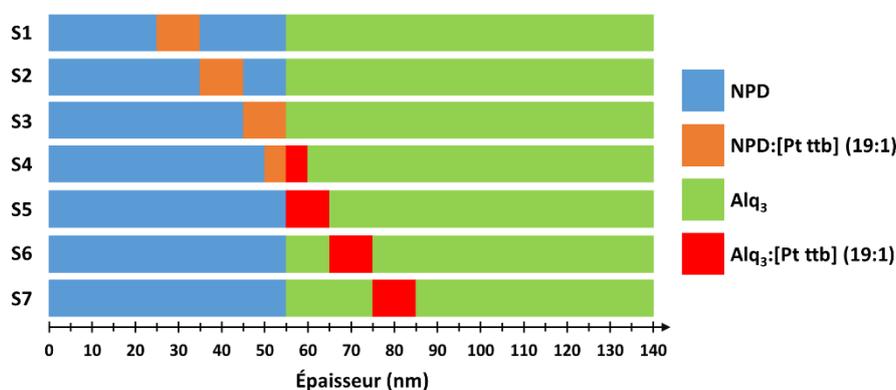
de NPD et d'Alq<sub>3</sub> sont conservées (respectivement 55 nm et 85 nm). Dans la littérature, il a été démontré que la recombinaison dans de tels dispositifs se réalise à l'interface entre le transporteur de trous et d'électrons, et préférentiellement du côté de la couche d'Alq<sub>3</sub> [22,23]. Ainsi, on réalise sept structures, notées **S1** à **S7**, (*Tableau 4-4* et *Figure 4-13*). L'épaisseur de la zone de dopage est choisie à 10 nm, car s'il a été démontré que la ZR est de 5 nm, il faut prendre en compte la diffusion des excitons créés dans la couche[24]. Le choix d'une épaisseur de dopage faible, placée à différents endroits au sein de la couche active, est jugé plus judicieux afin de mieux sonder l'emplacement de la ZR.

On dope ainsi 10 nm de chaque côté de l'interface NPD/Alq<sub>3</sub> (**S3** et **S5**), puis on déplace la zone de dopage du côté NPD ou Alq<sub>3</sub>, conduisant aux sept structures visibles ci-dessous. Seule la constitution de la couche active est visible dans le *Tableau 4-4*, le reste de la structure ne changeant pas (100 nm d'TTO, 20 nm de PEDOT:PSS, et 100 nm de Ca). De la même manière que précédemment, pour alléger le texte on nommera directement **S1** pour citer l'OLED de structure **S1**.

*Tableau 4-4 : Liste récapitulative des structures réalisées pour la détermination de la zone de recombinaison et leur abréviation*

Abréviation	Structure
<b>S1</b>	NPD(25 nm)/NPD:[Pt ttb] (19:1) (10 nm)/NPD(20 nm)/Alq <sub>3</sub> (85 nm)
<b>S2</b>	NPD(35 nm)/NPD:[Pt ttb] (19:1) (10 nm)/NPD(10 nm)/Alq <sub>3</sub> (85 nm)
<b>S3</b>	NPD(45 nm)/NPD:[Pt ttb] (19:1) (10 nm)/Alq <sub>3</sub> (85 nm)
<b>S4</b>	NPD(45 nm)/NPD:[Pt ttb] (19:1) (5 nm)/NPD(5 nm)/Alq <sub>3</sub> :[Pt ttb] (5 nm)/Alq <sub>3</sub> (80 nm)
<b>S5</b>	NPD(55 nm)/Alq <sub>3</sub> :[Pt ttb] (10 nm)/Alq <sub>3</sub> (75 nm)
<b>S6</b>	NPD(55 nm)/Alq <sub>3</sub> (10 nm)/Alq <sub>3</sub> :[Pt ttb] (10 nm)/Alq <sub>3</sub> (65 nm)
<b>S7</b>	NPD(55 nm)/Alq <sub>3</sub> (20 nm)/Alq <sub>3</sub> :[Pt ttb] (10 nm)/Alq <sub>3</sub> (55 nm)

La *Figure 4-13* reprend de façon schématique l'ensemble des structures réalisées, et illustre le déplacement de la zone de dopage au sein de la couche active.



*Figure 4-13 : Représentation des différentes structures réalisées pour la détermination de la zone de recombinaison*

Les spectres d'électroluminescence sont rassemblés dans la *Figure 4-14*. Ils sont enregistrés à 10 V, contrairement aux mesures usuelles (14 V), du fait du dopage de la couche de NPD. Il a en effet été démontré que l'application d'une tension supérieure à 10 V sur de tels dispositifs entraîne une dégradation de ces derniers. Cela sera développé dans le paragraphe 4.5 *OLEDs électrochromiques*.

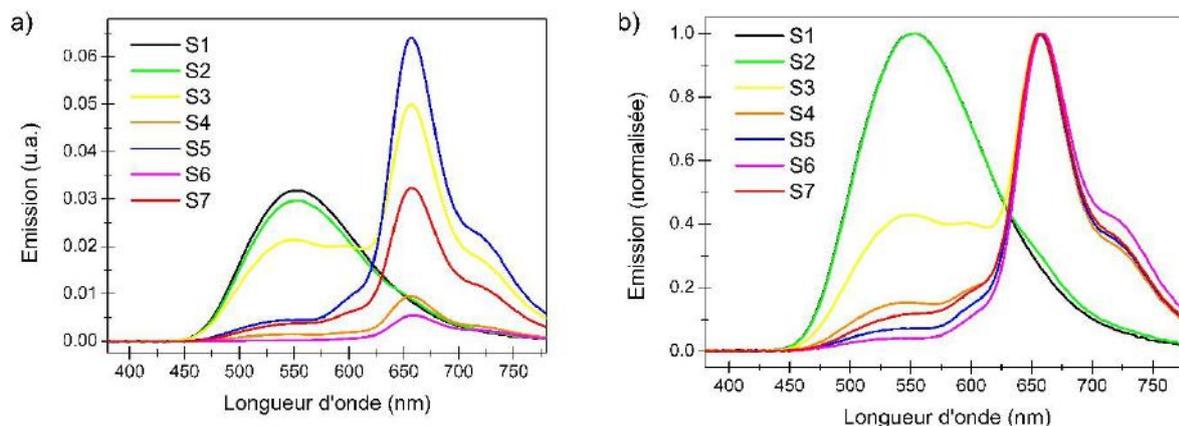


Figure 4-14 : Spectres d'électroluminescence bruts (a) et normalisés (b) des OLEDs S1 à S7 réalisés à 10 V

#### 4.2.2. Observations et discussions

La différence des niveaux énergétiques HOMO entre  $\text{Alq}_3$  et NPD ( $\sim 0,3$  eV) n'est pas suffisante pour jouer le rôle de barrière pour les trous, alors que la différence des niveaux énergétiques LUMO entre NPD et  $\text{Alq}_3$  ( $\sim 0,6$  eV) constitue une barrière d'énergie suffisante pour les électrons. La formation de dipôles à l'interface NPD/ $\text{Alq}_3$  a néanmoins été observée, par transfert partiel d'électron de l' $\text{Alq}_3$  vers le NPD qui favorise l'accumulation de trous à l'interface. Ces dipôles entraînent une augmentation de la barrière à l'injection de trous de 0,55 eV [25]. Compte tenu des barrières d'énergies et des mobilités au sein des couches NPD et de l' $\text{Alq}_3$ , on peut supposer que la zone de recombinaison se situe à l'interface entre ces deux matériaux [22]. Les excitons ainsi formés à cette interface peuvent venir exciter des molécules voisines de NPD ou d' $\text{Alq}_3$ . On parle alors de diffusion d'excitons, qui peuvent être à l'état singulet ou triplet, au sein de ses couches. La distance sur laquelle peuvent diffuser les excitons ajoutés à la zone de recombinaison forme la zone d'émission.

On constate que **S1** et **S2** émettent une lumière verte, typique de l' $\text{Alq}_3$ , et possèdent un spectre ressemblant fortement à celui obtenu pour **N/A** (*Figure 4-14*). De plus, on observe que la valeur maximale de  $L_e^S$  de **S1** est supérieure à celle **S2**. On peut en conclure que la ZR se situe au-delà des 45 premiers nanomètres de NPD, de même que la zone d'émission. La diffusion des excitons singulet dans le NPD a en effet été mesurée à 5 nm [26], ce qui est cohérent avec l'absence d'émission du complexe, ce dernier étant placé à 10 nm de l'interface.

Le dopage sur 10 nm de NPD à l'interface NPD/Alq<sub>3</sub> (**S3**) fait apparaître le pic d'émission du [Pt ttb]. Ce résultat suggère que la zone d'émission s'étend sur 10 nm au maximum dans la couche de NPD, ce qui est cohérent avec la longueur de diffusion des excitons au sein du NPD. Les excitons formés à l'interface NPD/Alq<sub>3</sub> diffuseraient dans la couche NPD. L'émission due au [Pt ttb], qui est plus intense que celle due à l'Alq<sub>3</sub>, suggère que les recombinaisons se réalisent de façon privilégiée dans le NPD. Cependant, les spectres bruts obtenus pour **S4** et **S5** montrent le contraire (*Figure 4-14*). De fait, le dopage de 5 nm de chaque côté de l'interface NPD/Alq<sub>3</sub> (**S4**) démontre une luminance énergétique spectrique maximale plus faible que lors du dopage du côté Alq<sub>3</sub> uniquement (**S5**).

Les OLEDs de structures **S4** à **S6** montrent un spectre semblable à celui du [Pt ttb], avec une légère émission aux alentours de 540 nm, correspondant à l'émission d'Alq<sub>3</sub>, qui décroît de la structure **S4** à **S6** sur les spectres normalisés. La zone de recombinaison se situerait donc bien à l'interface entre les couches de NPD et d'Alq<sub>3</sub> et plutôt du côté de ce dernier comme énoncé plus haut [22]. Il a été démontré précédemment que le transfert d'énergie et/ou de charge de l'Alq<sub>3</sub> vers le [Pt ttb] est total (cf. 4.1.1.2.2 *Diodes dopées*). L'observation de l'émission d'Alq<sub>3</sub> pour **S5** suggère que la zone d'émission s'étend au-delà de 10 nm dans la couche d'Alq<sub>3</sub>. Ceci se confirme avec le spectre d'électroluminescence de **S6** où l'émission de l'Alq<sub>3</sub> a quasiment disparu. La zone d'émission s'étendrait donc à plus de 20 nm de l'interface dans la couche d'Alq<sub>3</sub>. Cela est confirmé par la mesure du spectre d'électroluminescence d'une structure intermédiaire ITO/PEDOT:PSS/NPD(55 nm)/Alq<sub>3</sub>:[Pt ttb] (15 nm)/Alq<sub>3</sub> (70 nm)/Ca noté **S5.5** (*Figure annexe 10*). On constate en effet que l'émission d'Alq<sub>3</sub> est toujours présente sur le spectre d'électroluminescence de **S5.5**.

Sur le spectre d'électroluminescence de **S7**, l'émission de l'Alq<sub>3</sub>, en plus de celle du [Pt ttb], suggère aussi que la zone d'émission serait supérieure à 20 nm. L'augmentation de l'émission d'Alq<sub>3</sub> peut s'expliquer *via* la longueur de diffusion des excitons singulets dans ce matériau, qui a été estimée à 20-25 nm [27,28]. Les molécules de [Pt ttb] étant suffisamment loin de l'interface, l'Alq<sub>3</sub> peut émettre de façon plus importante. La présence de l'émission du [Pt ttb], quant à elle, peut provenir de la diffusion des excitons triplets non radiatifs pour l'Alq<sub>3</sub>, dont la longueur de diffusion pourrait atteindre de 60 nm à 140 nm [29,30]. Ces valeurs inciteraient à doper la couche dans son intégralité. Cependant, le dopage de l'intégralité de la couche augmenterait la densité de pièges en son sein (cf. 4.1.1.1 *Caractéristiques J-L-V*), et devrait donc diminuer les performances des dispositifs. Néanmoins, ce n'est pas ce qui est observé lors de la comparaison entre **N/A(ttb)** et **S5.5** (*Figure annexe 11*). On trouve en effet un rendement de 3,5% pour la couche entièrement dopée contre seulement 2,3% pour l'OLED partiellement dopée pour une tension de 7 V. Cependant, le fait que

seule une partie de la zone d'émission est dopée peut être la cause de ce résultat. Un dopage plus optimisé pourrait démontrer de meilleures performances.

Un test dans lequel les 25 premiers nanomètres de la couche d'Alq<sub>3</sub> sont dopés a été mené. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'un autre projet de recherche. Pour cette raison, la structure de l'OLED étudiée est différente : le PEDOT:PSS est remplacé par du MoO<sub>3</sub>. Ce dernier, s'il possède une conductivité plus faible que le PEDOT:PSS, conduit cependant à des tensions d'allumage des dispositifs plus basses. De plus, il présente le grand avantage de pouvoir être déposé par voie sèche, simplifiant la réalisation d'OLEDs sur substrats souples. La possibilité d'évaporer le MoO<sub>3</sub> permet également d'avoir un processus de fabrication des dispositifs entièrement réalisable en boîte à gants, évitant ainsi les pollutions extérieures. La structure de l'OLED étudiée est ITO/MoO<sub>3</sub> (10 nm)/NPD(55 nm)/Alq<sub>3</sub>:[Pt ttb] (25 nm)/Alq<sub>3</sub> (60 nm)/Ca, le substrat d'ITO utilisé étant similaire à ceux des OLEDs présentées jusqu'à présent. Du fait de ce changement au niveau de l'anode, les performances électriques et optiques ne sont pas comparables à celles des OLEDs précédentes (cf. 4.1.1 *Étude des OLEDs bicouches*). Cependant, on peut observer que le spectre d'électroluminescence obtenu (*Figure annexe 12*) présente un léger pic correspondant à l'émission d'Alq<sub>3</sub>. Le dopage de seulement 25 nm d'Alq<sub>3</sub> ne semble donc pas suffisant. Ce résultat confirme que la zone d'émission au sein de la couche d'Alq<sub>3</sub> s'étend au-delà des 20-25 nm de diffusion des excitons singulets de l'Alq<sub>3</sub>, cela peut être en partie dû à la présence du [Pt ttb].

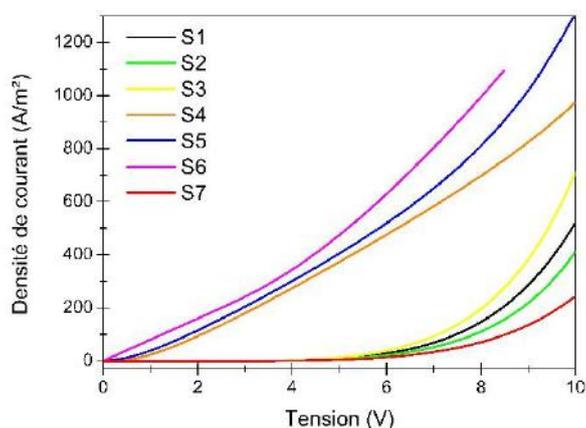


Figure 4-15 : Courbes J/V des structures **S1** à **S7**

L'analyse des courbes J/V des différentes structures (*Figure 4-15*) montre que le dopage du NPD mène à des densités de courant plus faible que le dopage de la couche d'Alq<sub>3</sub>, à l'exception de **S7**. Ces résultats suggèrent que l'ajout de [Pt ttb] à l'interface NPD/Alq<sub>3</sub> dans la couche d'Alq<sub>3</sub> tendrait à modifier cette interface. Nous avons proposé précédemment la formation de dipôles à l'interface entre le NPD et l'Alq<sub>3</sub>. Ces dipôles créent un champ interne opposé au champ externe appliqué. La présence de [Pt ttb] semble interférer avec la formation de ces dipôles lorsqu'il est

placé dans la couche d'Alq<sub>3</sub> suffisamment proche de l'interface. Cela pourrait être dû aux niveaux énergétiques LUMO et HOMO du [Pt ttb] qui se situe entre ceux de l'Alq<sub>3</sub> (Figure d'aide 1). Le transfert des électrons du niveau énergétique LUMO de l'Alq<sub>3</sub> au [Pt ttb], empêcherait la création des dipôles du fait d'une barrière énergétique plus importante, et le niveau énergétique HOMO du [Pt ttb] faciliterait à l'injection des trous de la couche de NPD dans la couche d'Alq<sub>3</sub>, diminuant ainsi leur accumulation à l'interface. Cette hypothèse expliquerait l'augmentation de la densité de courant lors du dopage de la couche d'Alq<sub>3</sub> uniquement de façon proche de l'interface. Elle est aussi cohérente avec l'augmentation de la luminance spectrique qui l'accompagne (Figure 4-14), les électrons et les trous étant plus présents sur le dopant, favorisant la recombinaison radiative sur ce dernier.

### 4.2.3. Résumé

D'après les résultats obtenus, le dopage sur 35 nm d'Alq<sub>3</sub> permettrait d'être au-delà de la zone de diffusion des excitons singulets de l'Alq<sub>3</sub> (20-25 nm [27,28]), et pourrait conduire au dopage de l'ensemble de la zone d'émission située dans la couche d'Alq<sub>3</sub>. Cependant, la diffusion des excitons triplets étant plus importante (60 nm à 140 nm [29,30]), le dopage de l'ensemble de la couche d'Alq<sub>3</sub> est peut-être nécessaire pour ne plus avoir d'émission de celui-ci. De plus, la longueur de diffusion des excitons du NPD étant de l'ordre de 5 nm [26], le dopage des 5 premiers nanomètres du NPD pourrait également modifier les performances de l'OLED. Un dispositif de couche active NPD (50 nm)/NPD:[Pt ttb] (19:1) (5 nm)/Alq<sub>3</sub>:[Pt ttb] (35 nm)/Alq<sub>3</sub> (60 nm) conduirait au dopage de la zone d'émission dans son intégralité. Il serait intéressant de comparer les performances électriques et optiques d'un tel dispositif avec N/A(ttb), pour évaluer si le dopage de la zone d'émission uniquement permet d'aboutir à de meilleurs rendements. De plus, la réalisation d'une OLED de couche active NPD (50 nm)/NPD:[Pt ttb] (19:1) (5 nm)/Alq<sub>3</sub>:[Pt ttb] (85 nm), ou encore NPD:[Pt ttb] (19:1) (55 nm)/Alq<sub>3</sub>:[Pt ttb] (85 nm), permettrait de tester si le dopage de la couche de NPD en plus de celle d'Alq<sub>3</sub> permet l'augmentation des performances de l'OLED.

## 4.3. Résistance Différentielle Négative et effet mémoire

La caractérisation électrique de **A(ttb)** et **A(sal)** a démontré la présence d'un phénomène de résistance différentielle négative (NDR pour Negative Differential Resistance).

### 4.3.1. Description du phénomène

Lors des mesures électriques, des cycles en tension de 0 V à 14 V avec retour à 0 V sont effectués, comme expliqué précédemment (cf. 3.4.1 *Caractérisation électrique*). L'application répétée de ces cycles à **A(ttb)** fait apparaître une NDR. Une NDR correspond à une élévation de la densité de courant puis à sa diminution lorsque la tension augmente. Ce phénomène est souvent observé

lors de la première caractérisation électrique d'une OLED. Dans ce cas, il est lié à la présence de chemins de conduction, créant des pics de courant et ainsi de forts échauffements locaux qui les détruisent. Le phénomène n'est ainsi plus observé lors des caractérisations suivantes. Dans le cas de **A(ttb)**, la NDR apparaît après plusieurs mesures électriques, suggérant que le [Pt ttb] introduit des niveaux de pièges, qui une fois remplis (polarisation à 14 V) amènent à l'observation de ce phénomène. La NDR de **A(ttb)** est clairement visible sur la courbe rouge de la *Figure 4-16*. **A(ttb)** possède ainsi deux états : un état dit OFF, dont la courbe J/V est caractéristique d'une diode, et un état ON, qui présente une NDR. Un comportement similaire a pu être observé dans des dispositifs possédant une couche organique dopée à l'aide de nanoclusters métalliques ou par des colorants fluorescents [31–33].

Cette NDR apparaît après plusieurs cycles de mesures (au-delà de 5 cycles), et il a été observé que ce phénomène est réversible, avec un passage de l'état OFF à l'état ON par une application durant plusieurs minutes (supérieure à 10 minutes) d'une tension de 14 V. De même, le passage de l'état ON à l'état OFF est possible par l'application d'une tension opposée (-14 V) pendant une durée similaire.

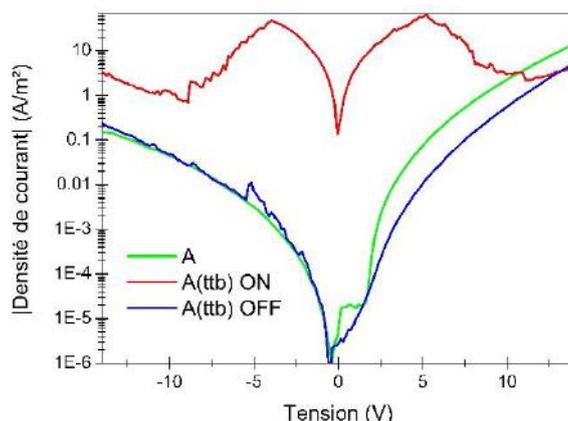


Figure 4-16 : Courbes J/V en tension positive et négative pour **A** et les deux états de **A(ttb)**, avec J en échelle logarithmique

Dans le but de mieux comprendre ce phénomène, des mesures de spectroscopie d'impédance ont été réalisées entre -14 V et 14 V pour **A** et pour les deux états de **A(ttb)**. La spectroscopie d'impédance repose sur l'envoi d'un signal sinusoïdal à tension constante. On mesure ainsi la réaction du système (courant et impédance) lors de l'application de ce signal sinusoïdal en fonction de sa fréquence. Cela permet de remonter à l'impédance équivalente des dispositifs. Une monocouche dopée avec [Pt ttb] est laissée à -14 V durant plusieurs dizaines de minutes afin de s'assurer qu'elle se trouve à l'état OFF. Elle est alors analysée de -14 V à 14 V. La même OLED est ensuite polarisée à 14 V pendant plusieurs dizaines de minutes dans le but de passer à l'état ON. Elle est ensuite analysée de 14 V à -14 V. Ce processus a été mis en place afin de bien distinguer

les deux états, tout en obtenant des mesures comparables, car effectuées sur le même dispositif. On obtient ainsi les courbes d'impédance ( $|Z|$ ) en fonction de la fréquence ( $f$ ) pour **A** et les deux états de **A(ttbb)**. La NDR apparaissant aux alentours de 5 V, les courbes sont tracées pour cette tension (Figure 4-17). On remarque que si les courbes de **A** et de **A(ttbb)** à l'état OFF sont nettes et suggèrent un courant stable tout au long de la mesure, ce n'est pas le cas pour l'état ON de **A(ttbb)**. Ces fluctuations de courant, lors des mesures pour **A(ttbb)** à l'état ON, peuvent provenir de phénomènes de piégeage/dépiégeage au sein de la couche.

En s'appuyant sur le schéma équivalent simple d'une OLED tiré de la littérature (Figure 4-18) [34], il est possible de déterminer la résistance de volume ( $R_v$ ) et la résistance de contact ( $R_c$ ) avec une précision de  $\pm 5 \Omega$  (Tableau 4-5).  $R_v$  correspond ainsi à la valeur de l'impédance ( $|Z|$ ) aux faibles fréquences (10 Hz), alors que la valeur de  $|Z|$  aux hautes fréquences ( $10^6$  Hz) donne  $R_c$  (Figure 4-17). La résistance de volume correspond à la résistance imposée sur le transport des charges dans la couche d'Alq<sub>3</sub>, dopée ou non, puisque l'anode et la cathode sont métalliques ou conductrices (PEDOT:PSS). De façon générale,  $R_c$  rend compte de l'interface entre la couche d'Alq<sub>3</sub> et les électrodes. Dans notre cas, le contact entre la couche d'Alq<sub>3</sub> et la cathode (Ca) est ohmique (Figure 3-7 et Figure d'aide 1).  $R_c$  dépend donc uniquement de l'interface entre l'Alq<sub>3</sub> et le PEDOT:PSS.

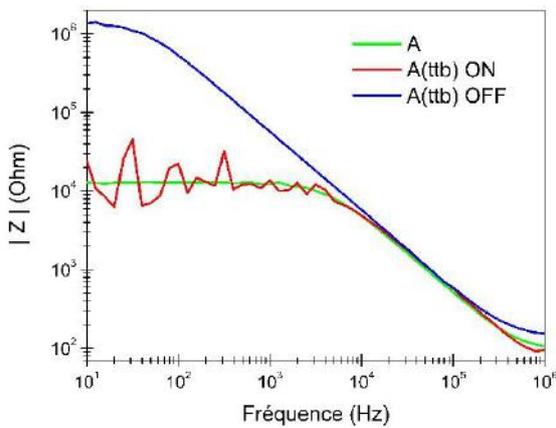


Figure 4-17 : Courbes  $|Z|/f$  de **A** et des deux états de **A(ttbb)** réalisées à 5 V

Tableau 4-5 : Valeurs de  $R_v$  et de  $R_c$  pour **A** et les deux états de **A(ttbb)** relevées sur les courbes de la Figure 4-17

Dispositif	$R_v$ ( $\Omega$ )	$R_c$ ( $\Omega$ )
<b>A</b>	$12 \cdot 10^3$	106
<b>A(ttbb) ON</b>	$15 \cdot 10^3$	98
<b>A(ttbb) OFF</b>	$1,35 \cdot 10^6$	154

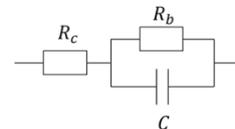


Figure 4-18 : Circuit équivalent d'une OLED

On constate que le dopage de la couche d'Alq<sub>3</sub> par le [Pt ttb] (**A(ttbb) OFF**) augmente de façon importante les résistances  $R_v$  et  $R_c$  (Tableau 4-5), impliquant une diminution de la mobilité au sein de la couche active et une extraction des charges à l'interface PEDOT:PSS/Alq<sub>3</sub> plus difficile. La polarisation de **A(ttbb)** (passage à l'état ON) conduit à la diminution de la valeur de  $R_b$  jusqu'à ce qu'elle soit proche de celle de **A**. La mobilité au sein de **A(ttbb) ON** est donc similaire à celle de **A**. Le transport des charges semble néanmoins irrégulier, la mesure de l'impédance de

**A(ttb)** ON n'étant pas stable (Figure 4-17). La résistance de contact, quant à elle, devient inférieure à celle de **A**, impliquant un meilleur transfert des charges à l'interface avec le PEDOT:PSS comparé à une couche d'Alq<sub>3</sub> non dopée. L'ajout de [Pt ttb] modifie donc les résistances de la couche et améliore l'extraction de charges.

Les mesures par spectroscopie d'impédance permettent également de calculer la capacité de l'OLED à la tension mesurée, *via* l'utilisation du circuit équivalent. À partir des points obtenus, on peut ainsi tracer les courbes de capacité (C) en fonction de la tension pour **A** et **A(ttb)** dans ces deux états, pour une fréquence de 1 000 Hz (Figure 4-19). La courbe C/V de **A** est typique d'un comportement de style Schottky [35]. Pour une tension négative et une tension positive inférieure à  $V_{seuil}$  (cf. 1.3.2.4 Caractéristique I/V d'une diode), la capacité est constante (capacité géométrique) et aucune charge n'est injectée. À partir de la tension de seuil (ici 2,5 V), le champ externe compense le champ interne de la diode, permettant l'injection de charges dans la couche d'Alq<sub>3</sub>. La capacité augmente avec la tension (capacité de diffusion) indiquant une accumulation de ces charges. L'Alq<sub>3</sub> étant un matériau transporteur d'électrons, et comme le contact Ca/Alq<sub>3</sub> est un contact ohmique, on peut supposer que les charges injectées et accumulées dans cette couche sont des électrons. Lorsque la tension devient supérieure à la tension d'allumage de l'OLED (11 V dans notre cas), des trous sont injectés dans la couche d'Alq<sub>3</sub> donc recombinaison et la capacité chute.

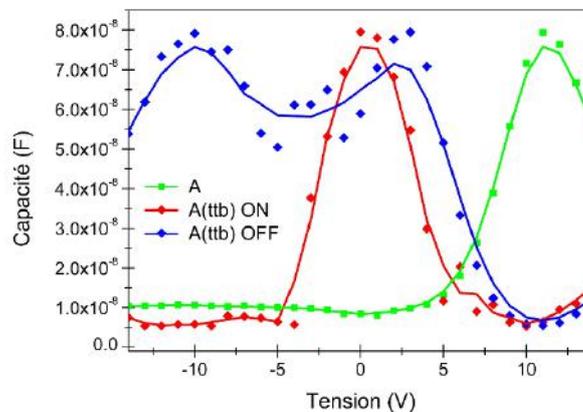


Figure 4-19 : Courbes C/V de **A** et **A(ttb)** dans ses deux états obtenus à 1 000 Hz

Dans le cas de **A(ttb)** à l'état OFF, on constate une modification de la caractéristique C/V. Deux pics de capacité à -10 V et 2,5 V sont clairement visibles (Figure 4-19). En accord avec les résultats précédents, la présence du complexe dans la couche d'Alq<sub>3</sub> modifie les propriétés d'injection et de transport de l'OLED. La caractéristique C/V suggère un comportement de polarisation dipolaire. Il est ainsi possible de supposer la formation de dipôles au sein de la couche active, ainsi que des effets de piégeage/dépiégeage à l'interface avec le PEDOT:PSS. La courbe C/V de **A(ttb)** à l'état ON est symétrique par rapport à 0 V. Elle présente une capacité maximale

en ce point qui chute lors de l'application d'une tension positive ou négative. Cette caractéristique est similaire à celle obtenue pour des structures présentant des contacts ohmiques de type métal/SC/métal. Ce résultat évoque une injection bipolaire d'électrons. Une conduction limitée par la charge d'espace (cf. 1.4.2 *Transport de charges*) due à l'orientation de dipôles et/ou au piégeage de charges pourrait expliquer le changement de la caractéristique C/V. L'ajout de [Pt ttb] modifie donc l'injection de charge, et sa polarisation conduit à une injection de comportement ohmique à l'interface PEDOT:PSS/Alq<sub>3</sub>.

### 4.3.2. Explications et mécanismes

Trois parties peuvent être distinguées sur la comparaison des courbes J/V des deux états de **A(ttb)** : la première que l'on peut qualifier de bistable (deux états de conduction possibles) **(i)**, la seconde qui correspond à la NDR **(ii)**, et la troisième qui peut être dite monostable (un seul état de conduction) **(iii)** (Figure 4-20). Nous commenterons en nous appuyant sur les courbes obtenues en tension positive, le phénomène étant symétrique pour les tensions négatives (Figure 4-16).

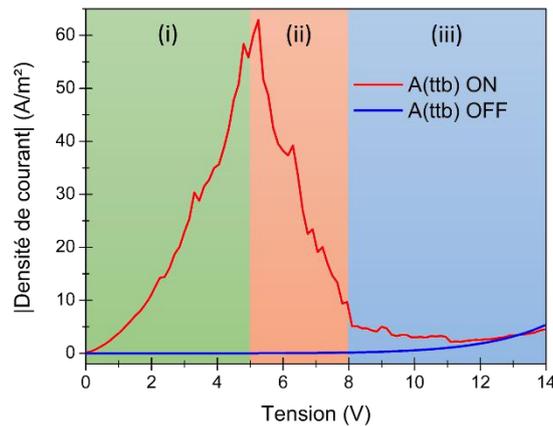


Figure 4-20 : Comparaison des courbes J/V des deux états de **A(ttb)** montrant les trois parties de ces courbes : (i) bistable, (ii) NDR, (iii) monostable

**(i)** La première partie, qui s'étend de 0 V à 5 V, montre deux états de conduction différents, et donc un caractère bistable du dispositif. L'état OFF de **A(ttb)** possède une résistance de volume importante, entraînant une densité de courant faible. De plus, les densités de courant sont plus faibles pour les tensions négatives par rapport à celles en tension positive, ce qui traduit une injection de charge limitée par la nature des électrodes. On a pu observer que la résistance de contact estimée à partir de la spectroscopie d'impédance est plus élevée à l'état OFF (Tableau 4-5). On peut donc supposer une augmentation de la barrière énergétique à l'interface avec le PEDOT:PSS (Figure 4-21(i)). L'état ON présente une résistance de volume, ainsi que de contact plus faible. La symétrie en tensions positives et négatives de sa caractéristique J/V est cohérente avec une conduction limitée par le volume, telle que la conduction Poole-Frenkel (cf. 1.4.2 *Transport de charges*) [36]. La relation linéaire entre  $\log(J/V^{1/2})$  et  $V^{1/2}$  (Figure annexe 13) pour  $V = 0$  à 5 V tend

à démontrer que la conduction Poole-Frenkel serait dominante dans cet état. Ce résultat est en accord avec la théorie qui propose la création de chemins de conduction préférentiels au sein de la couche d'Alq<sub>3</sub> [37] à l'origine de l'augmentation importante de la densité de courant à faible tension. Dans le cas du [Pt ttb], le complexe introduisant des phénomènes de piégeage/dépiégeage (Figure 4-17), ce dernier tendrait à capter les électrons, les chargeant de façon négative, ce qui aurait pour effet de charger positivement les molécules d'Alq<sub>3</sub> environnantes. Les électrons pourraient ainsi se déplacer plus librement dans la couche d'Alq<sub>3</sub>.

(ii) Dans la seconde partie, qui se situe de 5 V à 8 V, aucune différence par comparaison avec une diode classique n'est visible pour l'état OFF. Cependant, l'état ON présente le phénomène de NDR. La chute de densité de courant avec l'augmentation de la tension peut être attribuée à une accumulation de charges à l'interface entre le PEDOT:PSS et l'Alq<sub>3</sub> [38]. Du fait de la présence des chemins de conduction, les électrons tendent à s'accumuler à l'interface, ce qui induit un champ interne s'opposant à l'injection de charge, entraînant ainsi la diminution de la densité de courant (Figure 4-21 (ii)).

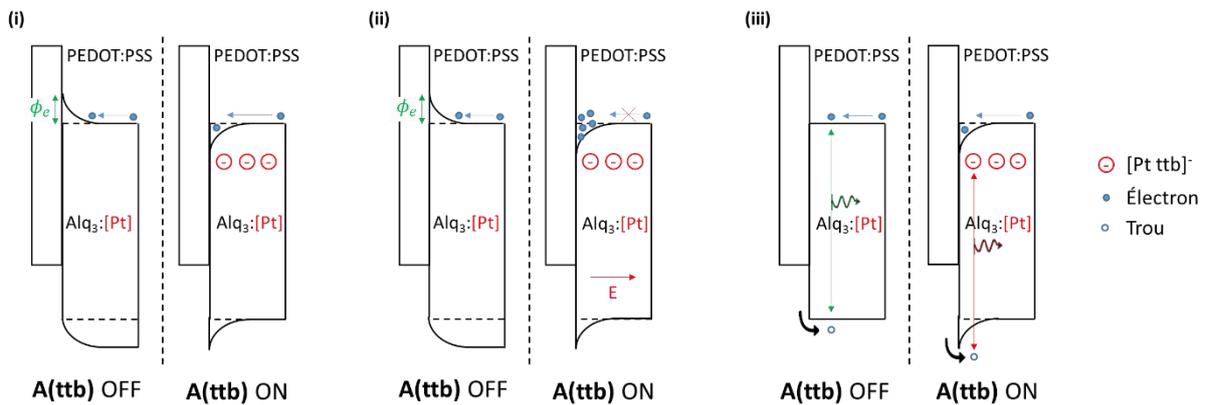
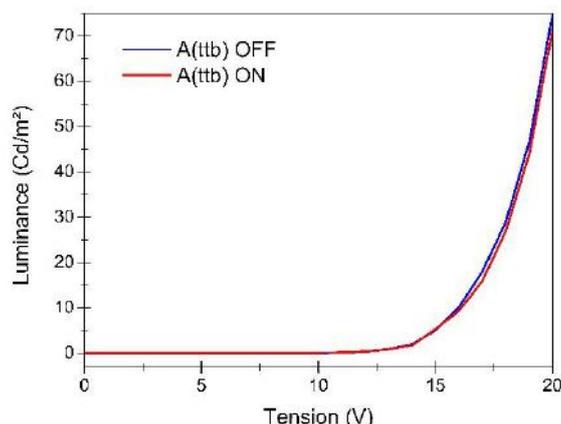


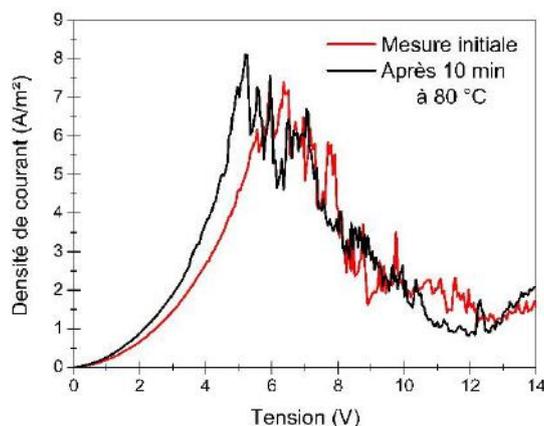
Figure 4-21 : Représentation du diagramme énergétique pouvant expliquer les différents mécanismes proposés dans les deux états de **A(ttbb)** : (i) bistable, (ii) NDR, (iii) monostable

(iii) Au-delà de 8 V ( $V_{turn\ ON}$ ), l'OLED commence à émettre de la lumière. Les électrons accumulés à l'interface PEDOT:PSS/Alq<sub>3</sub> se recombinent. Cela a pour effet de rééquilibrer les charges présentes à l'interface, et le champ interne devient le même pour les deux états (Figure 4-21 (iii)). Ce résultat est confirmé par le fait que seules les courbes en tension positives sont égales (Figure 4-16). Pour les tensions négatives, les densités de courant entre les deux états présentent un écart important. Les mêmes phénomènes sont observés sur les courbes C/V (Figure 4-19) avec un fort écart pour les tensions négatives et des courbes se superposant pour les tensions positives supérieures à 10 V. Les caractéristiques électriques deviennent similaires. Les luminances mesurées sont identiques pour les deux états (ON et OFF) (Figure 4-22).

Figure 4-22 : Courbes L/V des deux états ON et OFF de **A(ttB)**

### 4.3.3. Influence de la température et de la lumière

Afin de compléter l'étude du mécanisme de la NDR, des tests ont été réalisés sur un dispositif **A(ttB)** à l'état ON. Une mesure J/V est réalisée avant et après 10 minutes de chauffage à 80 °C. On observe sur la *Figure 4-23* que les deux courbes sont quasiment identiques. Le fait de chauffer le substrat **A(ttB)** ne change donc pas l'état dans lequel il se trouve. Il ne passe pas à l'état OFF, et le phénomène de NDR n'est pas augmenté. L'énergie apportée par voie thermique à cette température ne semble donc pas suffisante pour interférer avec le phénomène de piégeage/dépiégeage (cf. *Figure 4-17*) à l'origine de la NDR. Un test avec une durée de chauffage plus longue serait néanmoins intéressant à réaliser.

Figure 4-23 : Comparaison des courbes J/V de **A(ttB)** dans un état initial et après son passage pendant 10 minutes à 80 °C

Pour compléter ce test, un autre essai a été effectué sous exposition de lumière d'un substrat **A(ttB)** à l'état ON. Le dispositif est placé sous une source lumineuse ( $\lambda_{em} = 395-410$  nm) pendant 10 minutes. Une mesure J/V est alors réalisée (*Figure 4-24a*). Le substrat est ensuite placé à nouveau sous la source lumineuse pour une durée de 20 minutes supplémentaire et une seconde mesure est réalisée (*Figure 4-24a*).

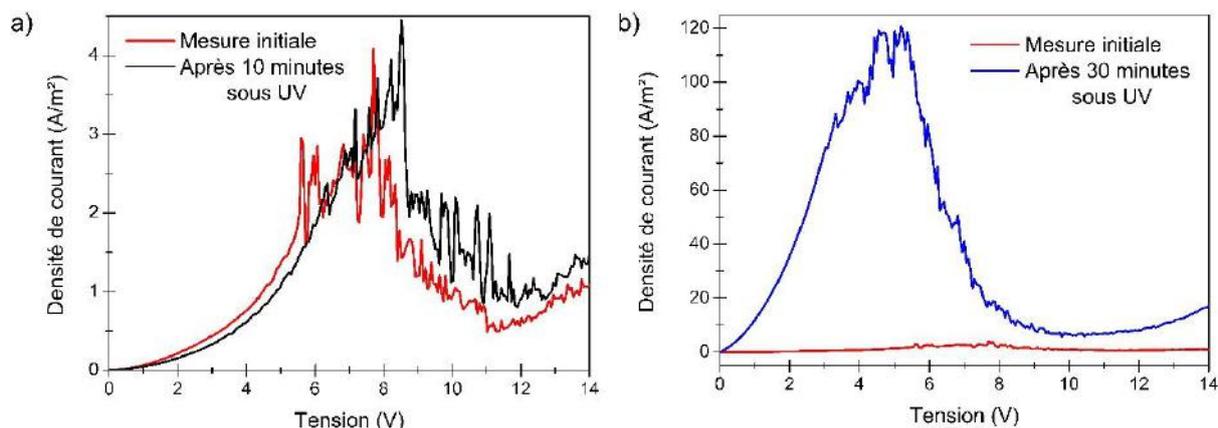


Figure 4-24 : Comparaison des courbes J/V de **A(ttB)** dans un état initial et après exposition à la lumière pendant 10 minutes (a) et 30 minutes (b)

Sur les courbes en Figure 4-24, on n'observe pas de modification des caractéristiques J/V de **A(ttB)** après exposition à la lumière pendant 10 minutes. Cependant, une exposition plus longue montre qu'il est possible d'augmenter le phénomène de NDR et d'obtenir de meilleurs ratios  $J_{ON}/J_{OFF}$ .

La longueur d'onde d'émission de la source lumineuse est située dans la bande d'absorption du [Pt ttb] et de l'Alq<sub>3</sub> (Figure 2-7 et Figure 3-14). L'absorption de photons entraînerait la formation d'exciton qui vont se dissocier à l'interface Alq<sub>3</sub>/[Pt ttb]. La dissociation d'excitons crée un électron sur le [Pt ttb] et un trou sur l'Alq<sub>3</sub> (cela se déduit des niveaux énergétiques HOMO et LUMO des matériaux). Les molécules de [Pt ttb] chargées créent des chemins de conduction préférentiels, décrits plus haut, responsables de la formation de la NDR. Une étude du comportement de **A(ttB)** sous lumière et sous une tension de 14 V permettrait d'accélérer le passage de l'état OFF à l'état ON. Un test similaire sous une tension de -14 V pourrait conduire à la dépolarisation de l'OLED et au passage de façon rapide de l'état ON à l'état OFF. Ces travaux n'ont malheureusement pas pu être réalisés par manque de temps.

#### 4.3.4. Modulation et applications

Le phénomène de NDR a été étudié sur **A(ttB)**, car on n'observe pas de NDR sur **N/A(ttB)**. Ce résultat vient renforcer l'hypothèse selon laquelle la NDR provient de mécanismes se déroulant à l'interface entre le PEDOT:PSS et l'Alq<sub>3</sub>. Afin de comprendre plus en détail ce phénomène, une structure intermédiaire entre **A(ttB)** et **N/A(ttB)**, que l'on désigne par **N(10)/A(ttB)**, est réalisée. Une couche de NPD (d'épaisseur 10 nm) est insérée entre les couches de PEDOT:PSS et d'Alq<sub>3</sub>. L'épaisseur est choisie de telle sorte que l'épaisseur totale de couche active soit de 150 nm. Les performances de **N(10)/A(ttB)** sont comparées à celles des autres structures sur la Figure 4-25.

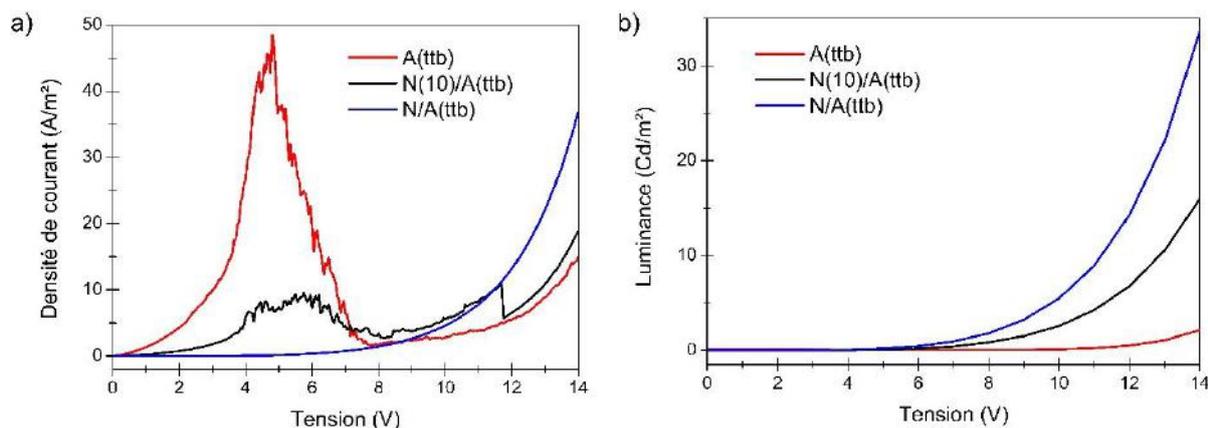


Figure 4-25 : Courbes  $J/V$  (a) et  $L/V$  (b) de **A**, **A(ttb)**, **N(10)/A(ttb)** et **N/A(ttb)** à l'état ON

On remarque que l'ajout d'une fine couche de NPD tend à diminuer l'effet de NDR. La densité de courant obtenue à l'état ON est plus faible pour **N(10)/A(ttb)** que pour **A(ttb)** (Figure 4-25a). Le ratio  $J_{ON}/J_{OFF}$ , déterminant l'écart entre les états ON et OFF, calculé à 5 V passe d'un ratio de près de 5 000 pour **A(ttb)** contre un peu moins de 200 pour **N(10)/A(ttb)**. De plus, la luminance augmente fortement (16 Cd/m² pour **N(10)/A(ttb)** contre 2,1 Cd/m² pour **A(ttb)**) et se rapproche de celle obtenue pour **N/A(ttb)** (33,6 Cd/m²) (Figure 4-25b).

L'ajout de NPD à l'interface entre le PEDOT:PSS et l' $Alq_3$  tend à équilibrer les charges du dispositif. Les chemins de conduction présents dans la couche d' $Alq_3$  dopée sont toujours présents, mais l'accumulation de charges à l'interface NPD/ $Alq_3$  est plus faible, du fait d'une meilleure injection de trous favorisée par la couche de NPD, ce qui diminue l'effet de NDR. La variation d'épaisseur de NPD à l'interface entre le PEDOT:PSS et l' $Alq_3$  pourrait alors permettre de moduler le phénomène de NDR.

Une structure complémentaire comprenant 20 nm de NPD au lieu de 10 nm dans un dispositif dont la couche active mesure toujours 150 nm est réalisée. L'étude de cette structure montre une non-reproductibilité sur la présence ou non de la NDR. D'après ces données, l'épaisseur de NPD utilisée semble être proche de celle permettant d'annihiler le phénomène de NDR.

Le ratio  $J_{ON}/J_{OFF}$  de la monocouche **A(ttb)** étant important (près de 5 000), ce type de dispositif pourrait être utilisé en tant que mémoire [39], le seuil de détection étant de 100 pour ce genre d'application. La possibilité de moduler la NDR, et donc le ratio, par l'ajout d'une fine couche de NPD rend cette propriété très intéressante pour l'application dans des mémoires, d'autant plus que l'émission est améliorée. Cependant, de nombreux autres tests seraient nécessaires pour totalement identifier les mécanismes à l'origine de ce phénomène. Les mécanismes de NDR dans

les dispositifs organiques sont, en effet, toujours très discutés et dépendent de la structure du dispositif et de la nature des contacts [37–39].

### 4.3.5. Résumé

L'ajout de [Pt ttb] dans la couche d'Alq<sub>3</sub> modifie les propriétés de transport des charges et améliore leur injection à l'interface PEDOT:PSS/Alq<sub>3</sub>. Un phénomène de NDR est observé pour les monocouches dopées, dont le mécanisme est fortement lié à l'interface couche dopée/PEDOT:PSS. Ces dispositifs possèdent ainsi deux états : un état ON et un état OFF. Une valeur du ratio  $J_{ON}/J_{OFF}$  intéressante pour l'application de ces dispositifs dans les mémoires a été obtenue. Elle peut être modulée par l'ajout de NPD à cette interface, diminuant l'effet de NDR et augmentant les performances. L'ajout d'une épaisseur plus importante de NPD faisant disparaître le phénomène de NDR, un compromis entre performances et bon ratio  $J_{ON}/J_{OFF}$  reste à trouver, tel que l'épaisseur optimale de NPD. Des essais sous tension constante et exposition lumineuse (395-410 nm) seraient aussi à effectuer, la lumière semblant accélérer le passage d'un état à l'autre du dispositif dopé. Une étude plus poussée de l'influence de la température sur ce phénomène pourrait être envisagée, en évitant la dégradation de l'OLED. Nous allons donner quelques éléments concernant la stabilité des OLEDs.

## 4.4. Stabilité des OLEDs

On distingue deux types de dégradations : **(i)** la dégradation extrinsèque et **(ii)** la dégradation intrinsèque. [40]

**(i)** La dégradation extrinsèque correspond aux dégradations causées par l'environnement, tels que l'humidité et l'oxygène présents dans l'air ambiant qui tendent à dégrader les électrodes et les différentes couches organiques de façon chimique. Nous avons évoqué dans le chapitre précédent l'oxydation du calcium en présence de ces deux composés. Le passage de l'oxygène au sein des couches organiques dégrade ces dernières et crée des points noirs visibles lors du fonctionnement du dispositif, alors que l'humidité s'infiltré sous la cathode, faisant apparaître des bulles ainsi qu'un phénomène de délamination [41]. Pour protéger les OLEDs de ces phénomènes, l'encapsulation à l'aide de couches hermétiques à l'air est souvent employée dans le but d'augmenter leur durée de vie [42–45]. De plus, la présence d'impuretés, de poussières, ou autres particules se déposant sur le dispositif lors de sa réalisation crée des défauts menant aussi à des points noirs. La température peut aussi modifier la structure de l'OLED si elle dépasse la température de transition vitreuse des matériaux, ainsi que sa morphologie en augmentant la diffusion des espèces et en facilitant leurs interactions [46,47].

(ii) La dégradation intrinsèque des OLEDs repose sur de nombreux phénomènes dont par exemple le changement de l'équilibre des charges dans le dispositif, l'accumulation de centres de recombinaisons non radiatifs ou encore la réorientation des dipôles [40]. Les dégradations intrinsèques sont souvent une conséquence du passage d'un courant important durant un temps suffisamment long au travers des couches organiques qui tend à les dégrader. Cependant, la dégradation des OLEDs à cause de la lumière est aussi possible, notamment à cause des UV [48].

Une étude de la stabilité des OLEDs a été effectuée sur les dispositifs monocouches et bicouches dopés avec du [Pt ttb] et non dopés en tant que références. L'étude des OLEDs sous atmosphère contrôlée (boîte à gants) a permis une analyse précise de la dégradation de ces dispositifs sous un stress thermique et/ou électrique, sans influence de la dégradation due à l'oxygène et à l'humidité.

#### 4.4.1. Stabilité thermique

Une première étude de stabilité thermique a été réalisée sur **N/A** et **N/A(ttb)**. Les températures de transition vitreuse du NPD et d'Alq<sub>3</sub> sont respectivement 96 °C et 175 °C. Il a été démontré qu'une température de 120 °C est nécessaire pour commencer à modifier la structure à l'interface NPD/Alq<sub>3</sub> [49,50]. Toutefois, ces OLEDs contiennent du cuivre(II) phtalocyanine (CuPc) à l'interface entre l'anode et le NPD, qui agit comme une couche de protection, empêchant ainsi la diffusion de l'TTO dans les dispositifs. Pour ces raisons, nous nous sommes limités à une température de 80 °C, car elle correspond à celle imposée par les constructeurs automobiles pour l'utilisation d'afficheur à base d'OLEDs dans leur produit.

Afin de simuler un stress thermique, les dispositifs sont déposés sur une plaque chauffante, réglée à 80 °C, en boîte à gants. Des mesures électriques et optiques régulières sont effectuées à 8 V. Cette tension est choisie, car elle correspond à un rendement lumineux optimal (*Figure 4-26*), sans être trop faible.

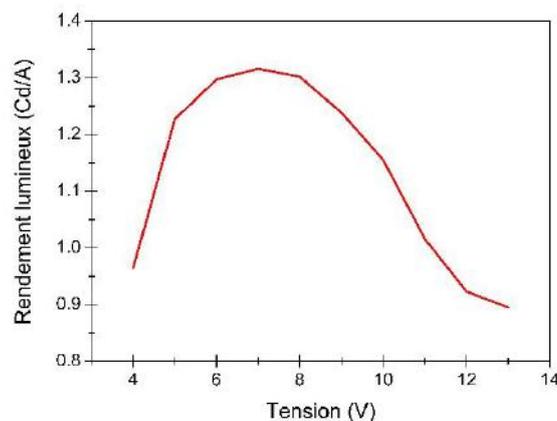


Figure 4-26 : Courbe de rendement lumineux en fonction de la tension de **N/A(ttb)**

Les OLEDs sont retirées de la plaque chauffante le temps des mesures qui sont réalisées à température ambiante. Elles sont ensuite transférées dans une boîte à gants où les mesures sont effectuées. Ces manipulations peuvent expliquer les résultats reportés sur la *Figure 4-27*. À partir de 500 heures la densité de courant de **N/A** chute de façon abrupte jusqu'à atteindre 0 au bout de 1 000 heures (*Figure 4-27a*). Le transfert des OLEDs a pu entraîner une dégradation accélérée des dispositifs jusqu'à son dysfonctionnement. La luminance chute aussi (*Figure 4-27a*) puisqu'elle est liée à la densité de courant traversant l'OLED (moins de charges dans le dispositif impliquant moins d'excitons et donc moins de recombinaisons). De plus, l'émission n'est plus uniforme sur l'ensemble de l'OLED, une zone plus lumineuse et une autre plus sombre apparaissent à partir de 1 000 heures. Ce résultat suggère une modification de la distribution du champ dans le dispositif. L'émission de **N/A(ttb)** reste uniforme et sa densité de courant chute de façon constante tout au long de l'étude (*Figure 4-27b*). Cette OLED semble se dégrader lentement sous stress thermique.

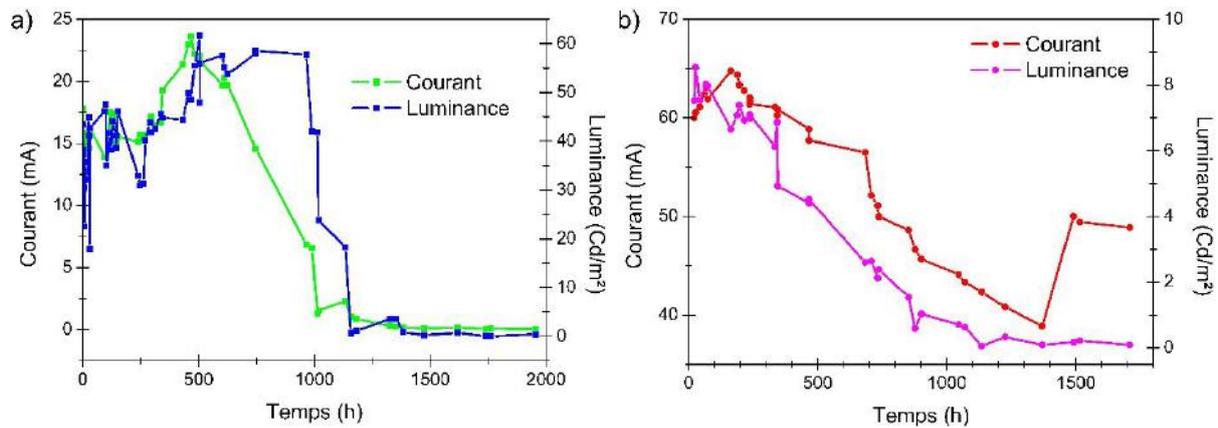


Figure 4-27 : Courbes de courant et de luminance en fonction du temps de **N/A** (a) et de **N/A(ttb)** (b) mesurées à 8 V, lors d'un stress thermique de 80 °C

L'influence du stress thermique sur les OLEDs lors de cette étude est difficile à déterminer du fait de la façon de réaliser les mesures, mais aussi du fait de la présence d'une différence de performances entre les deux dispositifs. Ainsi, si la densité de courant de **N/A(ttb)** diminue plus fortement que celle de **N/A** elle est également plus importante. Toutefois, dans les deux cas, les dispositifs se dégradent même avec une température de seulement 80 °C.

#### 4.4.2. Stabilité électrique

Une seconde étude a été effectuée pour tester la stabilité sous stress électrique. Les OLEDs sont soumises à une tension continue pendant plusieurs heures, et la mesure du courant est effectuée en parallèle. Les courbes obtenues présentent, de façon générale, une décroissance rapide du courant suivie par une décroissance lente (*Figure 4-28a*). La décroissance rapide trouve son origine dans la polarisation du dispositif. L'application d'une tension continue tend en effet à orienter les dipôles présents dans les couches organiques, créant ainsi un champ interne plus

important s'opposant au champ externe, ce qui explique la diminution du courant traversant l'OLED. Il s'agit d'un mécanisme réversible propre aux propriétés diélectriques des couches. La dégradation lente, visible après plusieurs heures, peut être liée à la formation et à la diffusion d'espèces ioniques dans le dispositif, notamment au niveau des électrodes avec la formation et la migration de  $\text{In}^{3+}$  et de  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Ca}^{3+}$  possibles [51,52].

0,135 mA, ce qui amène à un  $I_{1/2}$  de 0,0675 mA et donc un  $t_{1/2}$  d'environ 245 h (Figure 4-28b).

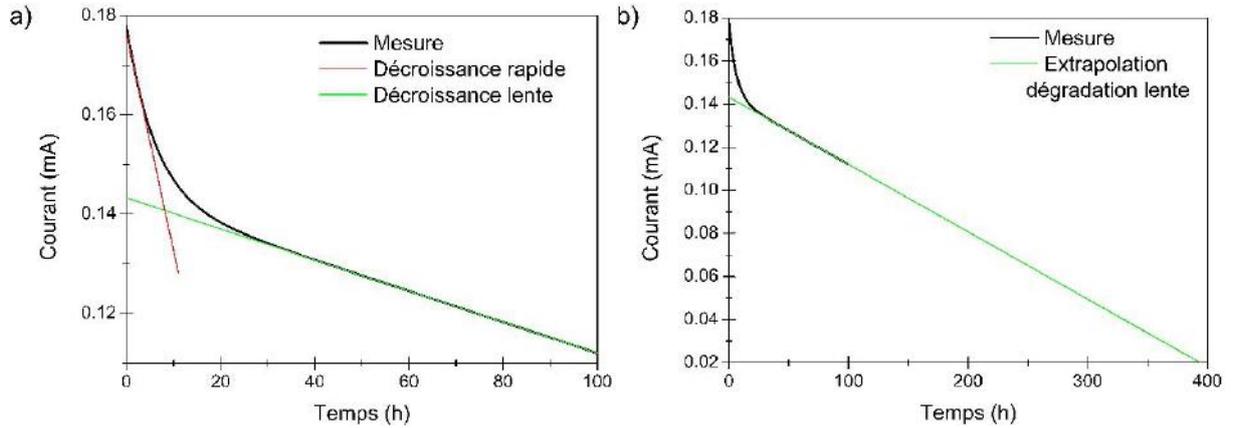


Figure 4-28 : Exemple de courbe de courant en fonction du temps mesurée sous stress électrique avec les courbes de tendance des décroissances rapide et lente (a) et présentation de l'extrapolation de la décroissance lente pour déterminer le temps de demi-vie (b)

La décroissance de la luminance, associée à la décroissance du courant, peut être modélisée par l'équation mise en place par Féry *et al.* [53] :

$$L = L_0 (ae^{-\alpha t} + be^{-\beta t}) \quad (4.2)$$

où  $L_0$  est la luminance initiale et  $a, b, \alpha, \beta$  sont les paramètres de simulation. En s'appuyant sur ce modèle il est ainsi possible de modéliser les chutes de courant obtenues avec l'équation :

$$I = \left( A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right) + c \quad (4.3)$$

où  $I_0$  est le courant initial,  $A_1, A_2, \tau_1,$  et  $\tau_2$  sont les paramètres de simulation et  $c$  une constante. Les paramètres  $A$  correspondent aux amplitudes de décroissance, les paramètres  $\tau$  au taux de décroissance, et le paramètre  $c$  à la valeur vers laquelle converge la fonction modèle. Le paramètre  $\tau$  peut être associé à la vitesse de dégradation, ainsi une valeur de  $\tau$  élevée correspondra à un processus de dégradation lent.

La décroissance rapide n'étant pas liée à un mécanisme de dégradation proprement dit, mais plutôt à un mécanisme de polarisation inhérent aux OLEDs, la durée de vie (ou temps de demi-vie) ( $t_{1/2}$ ) a été estimée à partir de la décroissance lente (Figure 4-28b).  $t_{1/2}$  correspond au temps pour

lequel le courant est égal à la moitié de sa valeur initiale. Son estimation est réalisée par extrapolation de la courbe de tendance de la dégradation lente. D'après la courbe, on obtient un  $I_0$  d'environ

Dans la suite de cette étude, seules la mesure du courant en fonction du temps et sa courbe de simulation basée sur l'équation (4.3) seront présentées. Les comparaisons des différentes vitesses de dégradation seront appuyées sur les valeurs des  $\tau$ , et les temps de demi-vie seront donnés à partir des courbes d'extrapolation en annexe.

#### 4.4.2.1. Étude des OLEDs monocouches

Des tests ont d'abord été réalisés sur les structures monocouches (**A** et **A(tt**b**)**) sous un stress électrique à 8 V afin de poser les bases de l'étude (Figure 4-29). La tension de stress (8 V) fut choisie pour les mêmes raisons que précédemment : le rendement lumineux est maximal pour cette tension (Figure 4-26).

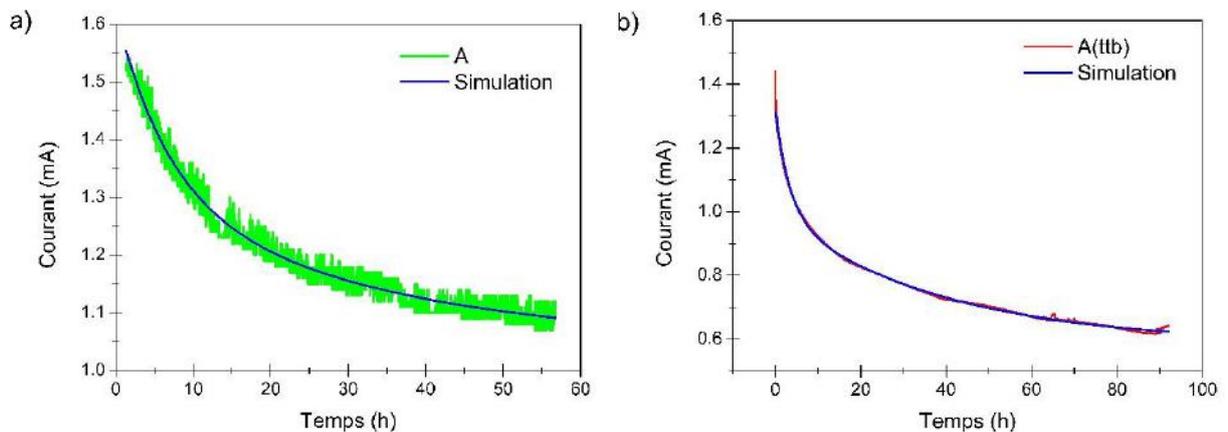


Figure 4-29 : Courant mesuré pour **A** (a) et **A(tt**b**)** (b) en fonction du temps sous stress électrique à 8 V

On constate que le courant diminue de façon rapide durant les premières heures, puis de façon plus lente par la suite. Les mesures sont correctement modélisées par l'équation (4.3). Les temps de demi-vie sont estimés à environ 350 h pour les deux OLEDs (Figure annexe 14). Le dopage de **A** par le [Pt tt**b**] aurait peu d'influence sur la dégradation de l'OLED sous stress électrique. Cependant, on peut noter que la décroissance sur les 10 premières heures est beaucoup plus rapide pour l'OLED dopée (Figure 4-30). La présence de [Pt tt**b**] dans la couche d'Alq<sub>3</sub> influence donc le mécanisme responsable de cette décroissance.

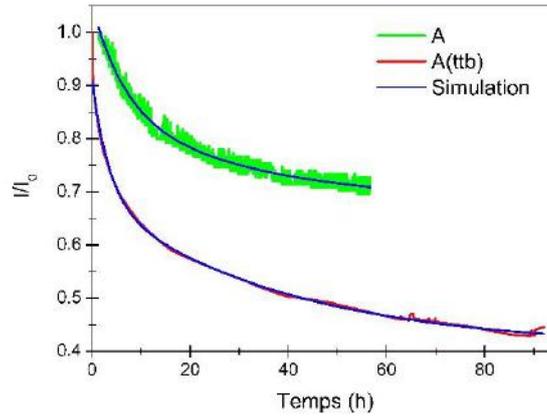


Figure 4-30 : Courbes  $I/I_0$  en fonction du temps de A et A(ttB) sous un stress électrique de 8 V

Une mesure J/V après 21 h de stress électrique montre une augmentation du courant comparé à la mesure I/V avant le stress (Figure 4-31). Une nouvelle mesure effectuée sur le même échantillon après 316 h (aucun stress électrique n'ayant été subi durant ce temps) présente une caractéristique J/V similaire à celle obtenue avant le stress électrique ( $t = 0$ ). Les luminances sont également identiques ( $0,2 \text{ Cd/m}^2$  dans les deux cas). Ainsi, après 316 h de repos, l'OLED retrouve ses propriétés électriques et optiques. Ce résultat confirme que la décroissance rapide observée sous stress électrique (qui a lieu pendant les 20 premières heures) serait liée à un mécanisme réversible tel que les relaxations dipolaires et/ou le piégeage/dépiégeage de charges (observée précédemment par spectroscopie d'impédance (cf. 4.3.1 Description du phénomène)). Le dopage d'Alq<sub>3</sub> par le [Pt ttB] joue donc un rôle dans ce mécanisme, favorisant le stockage (ou rétention) de charge dans la couche d'Alq<sub>3</sub>.

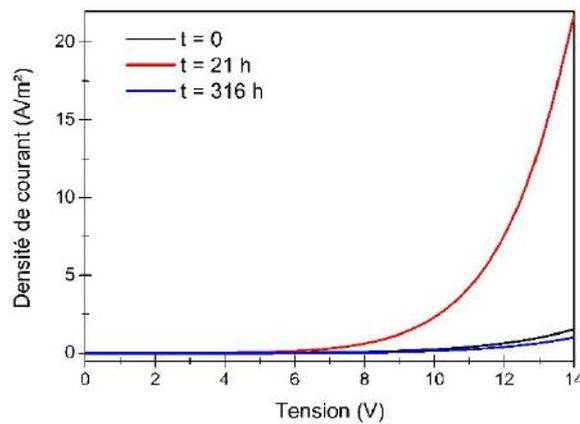


Figure 4-31 : Comparaison des courbes I/V de A(ttB) initiale, après 21 h à 8 V, et 316 h après le stress électrique

#### 4.4.2.2. Étude des OLEDs bicouches

Au vu des résultats précédents, on réalise des tests de stress électrique à 8 V sur N/A et N/A(ttB) (Figure 4-32).

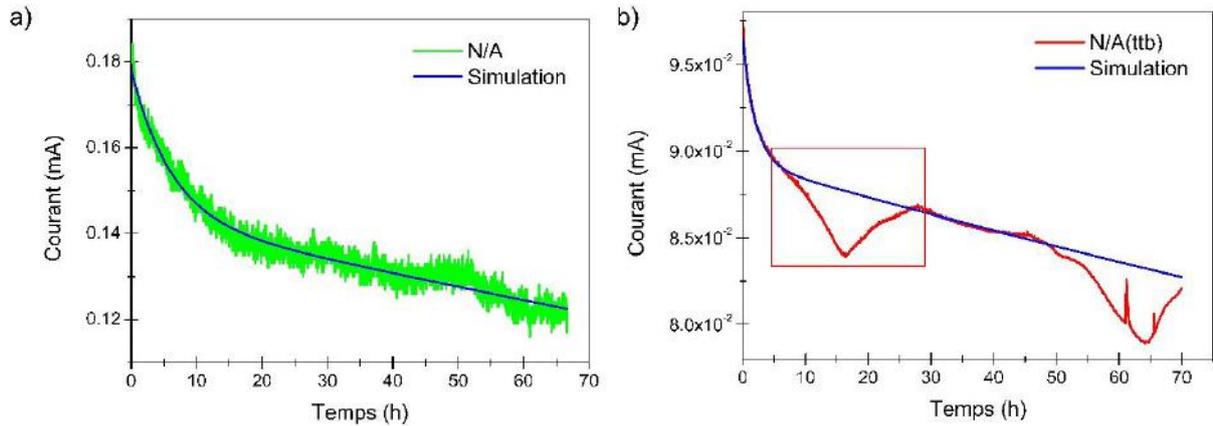


Figure 4-32 : Courbes de courant en fonction du temps de **N/A** (a) et **N/A(ttb)** (b) sous stress électrique à 8 V

À 8 V, les deux structures montrent une décroissance sous l'effet du stress électrique. On peut noter un comportement spécifique pour **N/A(ttb)** avec la présence de « creux » ou chutes de courant (Figure 4-32b). La diminution rapide du courant puis son augmentation pourraient s'apparenter à un mécanisme de charge/décharge. Cela sera abordé plus tard dans une partie dédiée à ce phénomène. La Figure 4-33 montre les courbes normalisées de **N/A** et **N/A(ttb)**.

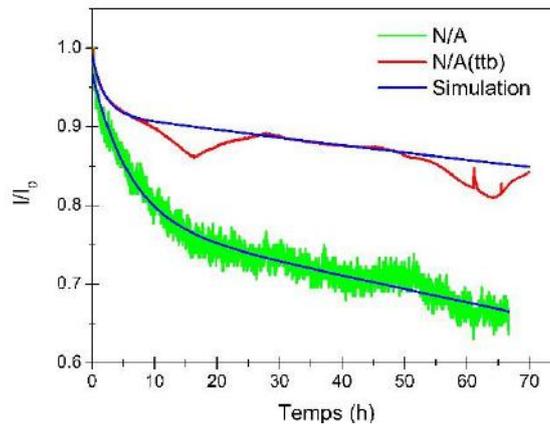


Figure 4-33 : Comparaison des courbes de courant normalisées de **N/A** et **N/A(ttb)** sous stress électrique à 8 V

La décroissance lente de **N/A(ttb)** est moins prononcée que celle de **N/A**. Le temps de demi-vie (estimée à partir de la décroissance lente) est de 500 h pour **N/A(ttb)** et de 240 h pour **N/A** (Figure annexe 15). Alors que le dopage de l'Alq<sub>3</sub> semble avoir peu d'influence sur la durée de vie des OLEDs monocouches, en bicouche le dopage augmente la durée de vie des OLEDs.

Ce résultat est valable à 8 V, tension où le rendement lumineux est optimal, mais qu'en est-il à 12 V, par exemple, tension pour laquelle ce rendement a chuté (cf. Figure 4-26) ?

L'analyse des courbes obtenues lors d'un stress électrique à 12 V (Figure 4-34) montre un comportement différent. En effet, on observe une décroissance du courant, mais seulement sur les 10 premières heures, suivi d'une augmentation du courant. Les OLEDs dopées et non dopées présentent un comportement similaire. Cette augmentation suggère la formation de court-circuit

ou probablement un échauffement (augmentation de la température de fonctionnement de l'OLED). Une diffusion d'ions métalliques (probablement  $\text{In}_3^+$ ) au sein de l'OLED [54] pourrait expliquer cette croissance du courant.

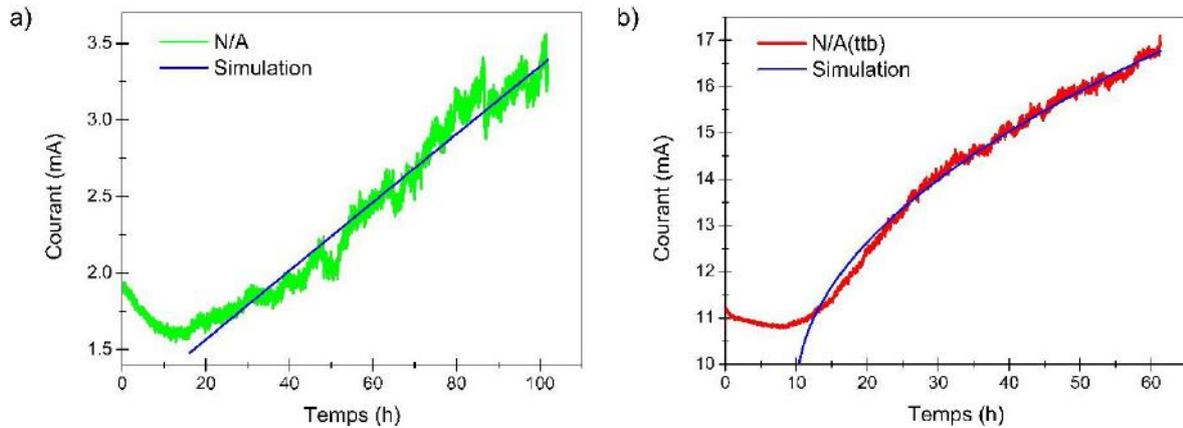


Figure 4-34 : Courbes de courant en fonction du temps de **N/A** (a) et **N/A(ttB)** (b) sous stress électrique à 12 V

Dans le but de compléter ces tests, des mesures de stress électrique à 10 V (tension intermédiaire entre 10 V et 12 V) a été réalisées pour **N/A(ttB)**. Une mesure à 13 V montre l'influence d'un stress plus important. Les caractéristiques sont présentées en *Figure 4-35*.

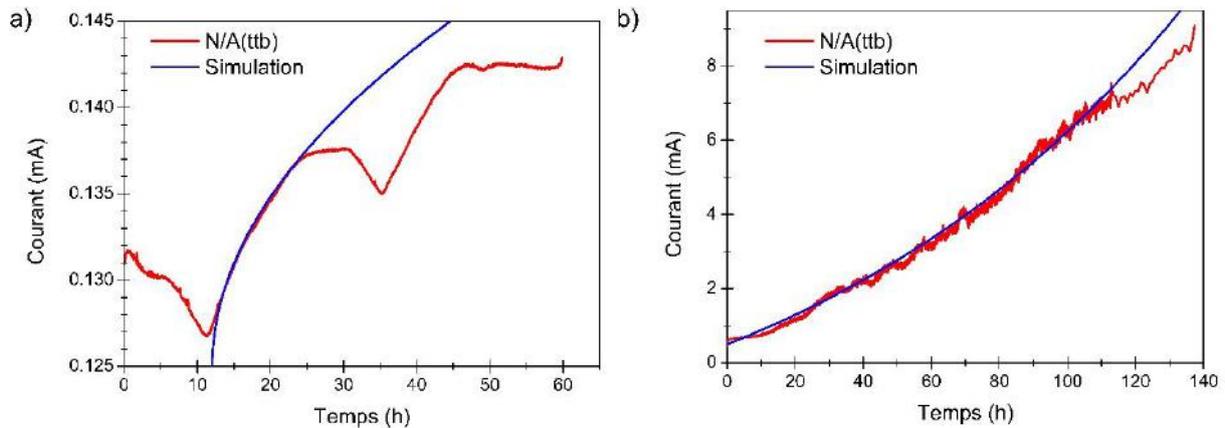


Figure 4-35 : Courbes de courant en fonction du temps de **A(ttB)** sous un stress électrique à 10V (a) et à 13V (b)

Pour 10 V, on observe la même tendance que pour 12 V : une décroissance sur les 10 premières heures suivie d'une croissance. Néanmoins, on peut noter la présence des « creux » ou chutes de courant observés à 8 V (*Figure 4-35a*). À 13 V, la décroissance initiale n'est plus visible, et le courant croît avec le temps (*Figure 4-35b*).

A tension constante, le courant a tendance à décroître avec le temps de polarisation pour des tensions inférieures à 10 V. À partir de 10 V, une décroissance du courant sur quelques heures (~10 h) suivie d'une croissance est clairement visible. Ce comportement semble indiquer qu'un mécanisme de dégradation se déclencherait pour des tensions supérieures à 10 V (ce qui pourrait s'expliquer par un échauffement des couches par effet Joule et/ou une diffusion d'espèces

métalliques provenant des électrodes). Pour les OLEDs dopées, les mêmes mécanismes sont visibles, ainsi que des chutes de courant réversibles qui disparaissent pour des tensions supérieures à 10 V.

#### 4.4.2.3. Mécanisme des chutes de courant réversibles

Nous avons vu précédemment que la courbe de courant en fonction du temps de **N/A(ttb)** à 8 V (ou 10 V) présente des creux qui pourraient être assimilés à des mécanismes de charge/décharge réversibles (Figure 4-32).

En zoomant sur cette courbe (Figure 4-36), il est possible de distinguer trois zones : **(i)** une diminution rapide du courant dans le temps, **(ii)** une stabilisation de cette chute de courant puis son augmentation, **(iii)** une augmentation rapide du courant jusqu'à des valeurs rejoignant celles de la simulation. La description qui suit est une proposition de mécanismes susceptibles d'expliquer le phénomène observé (Figure 4-37).

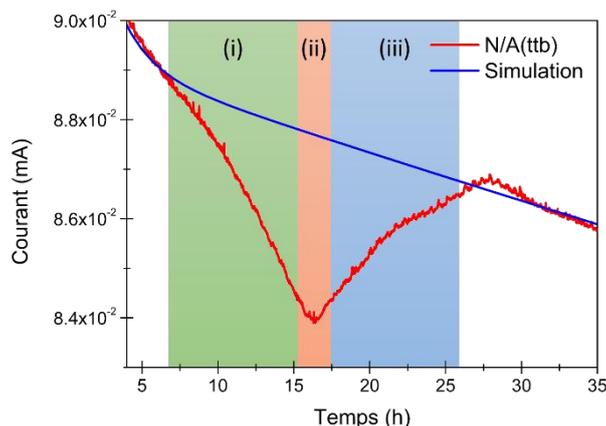


Figure 4-36 : Zoom de la courbe du courant en fonction du temps de **N/A(ttb)** sous stress électrique à 8 V

**(i)** Comme vu précédemment lors de la discussion sur la NDR, le même mécanisme est proposé : le [Pt ttb] capturerait des électrons, le transformant ainsi en [Pt ttb]<sup>-</sup>, et entraînant le chargement positif des molécules d'Alq<sub>3</sub> avoisinantes en Alq<sub>3</sub><sup>+</sup>. La formation de ces espèces chargées conduirait à la création de dipôles [Pt ttb]<sup>-</sup> - Alq<sub>3</sub><sup>+</sup> (Figure 4-37(i)). Ces dipôles entraîneraient la formation de chemins de conduction privilégiés, amenant à une accumulation d'électron à l'interface NPD/Alq<sub>3</sub>. Ce phénomène induirait un champ interne, opposé au champ appliqué (Figure 4-37(ii)), réduisant ainsi la mobilité des électrons dans la couche d'Alq<sub>3</sub>, menant à une diminution rapide du courant (Figure 4-36(i)).

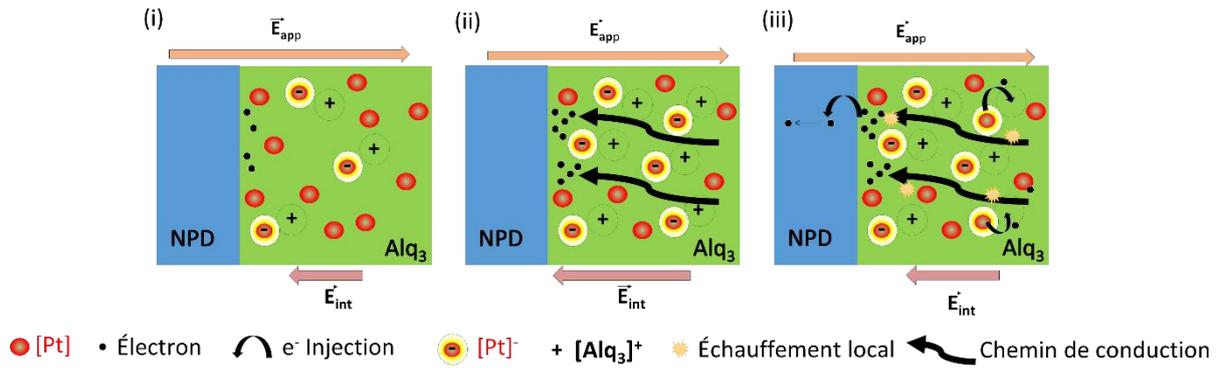


Figure 4-37 : Représentation des mécanismes proposés menant à la dégradation réversible observée pour **N/A(ttb)** sous stress électrique

(ii) L'accumulation d'électrons au sein de la couche d'Alq<sub>3</sub>, *via* les chemins de conduction privilégiés, amènerait alors à la création d'échauffements locaux [55–57]. Ces derniers induiraient des mécanismes thermiquement assistés, tels que la relaxation des électrons capturés par le [Pt ttb], et donc la dépolérisation des dipôles [Pt ttb]<sup>-</sup> - Alq<sub>3</sub><sup>+</sup>, ainsi que l'injection thermiquement assistée d'électrons de la couche d'Alq<sub>3</sub> vers la couche de NPD (Figure 4-37(iii)).

(iii) La disparition des chemins privilégiés, ainsi que la diminution de la quantité d'électrons à l'interface NPD/Alq<sub>3</sub>, mènerait à la diminution du champ interne. Cela expliquerait l'augmentation du courant jusqu'au retour à un état proche de l'état initial, la dégradation de l'OLED sous l'effet du stress électrique ayant lieu (Figure 4-36(iii)).

Ce phénomène de charge/décharge n'est visible ni avec les OLEDs bicouches non dopées (Figure 4-32), ni avec les dispositifs monocouches, qu'ils soient dopés ou non (Figure 4-29). Cela renforce l'hypothèse qu'il provient d'une interaction entre le [Pt ttb] et l'Alq<sub>3</sub>, à l'interface entre le NPD et l'Alq<sub>3</sub>. Il pourrait en partie expliquer l'amélioration du temps de demi-vie de **N/A(ttb)** comparé à **N/A**.

#### 4.4.2.4. Stress électrique et thermique

Nous avons vu précédemment que l'application d'un stress thermique entraîne une dégradation lente de l'OLED, comparée au stress électrique. Nous allons maintenant nous intéresser à la combinaison de ces deux stress. Pour réaliser ces mesures, on utilise un dispositif appelé linkam qui permet de chauffer le dispositif à 80 °C, et une station sous pointe installée dans la boîte à gants afin d'appliquer une tension de 8 V et de mesurer le courant traversant l'OLED. On obtient ainsi les courbes en Figure 4-38.

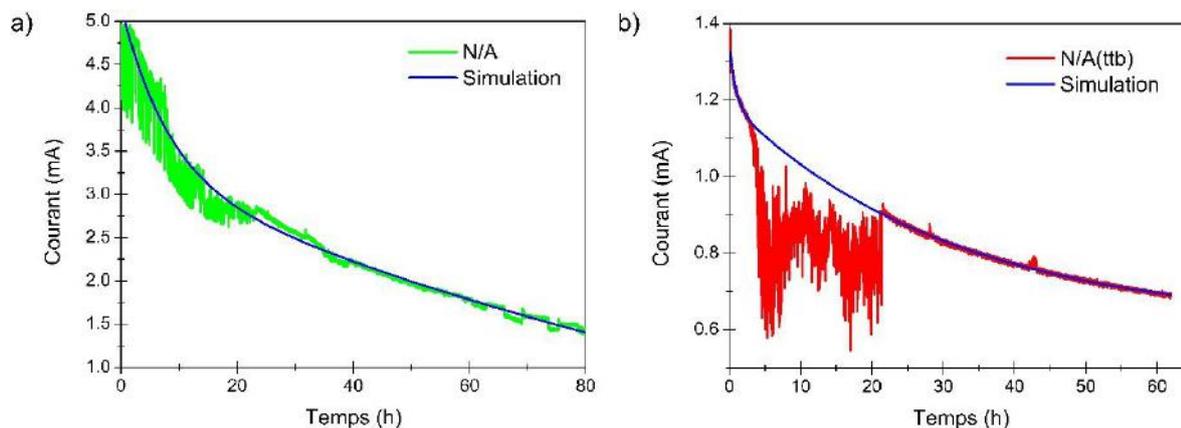


Figure 4-38 : Courbes de courant en fonction du temps de **N/A** (a) et **N/A(ttB)** (b) sous stress électrique à 8 V et thermique à 80 °C

On remarque que les mesures sont peu stables, notamment pour **N/A(ttB)** (Figure 4-38b) où un décrochage est visible entre 3 et 22 h. Ce fort bruit de mesure est dû aux conditions de mesures. En effet, l'utilisation de la boîte à gants lors des mesures, et les vibrations qui y sont associées, font bouger les pointes permettant l'application du stress électrique, mais surtout la mesure du courant. La modélisation des courbes obtenues montre néanmoins les mêmes caractéristiques que précédemment, c'est-à-dire une décroissance rapide du courant suivie d'une autre plus lente. On note également que le mécanisme de charge/décharge discuté précédemment pour les OLEDs bicouches dopées aurait disparu sous l'influence du stress thermique. De fait, l'apport d'énergie sous forme de chaleur empêche l'accumulation des électrons à l'interface NPD/Alq<sub>3</sub>, et donc ce phénomène.

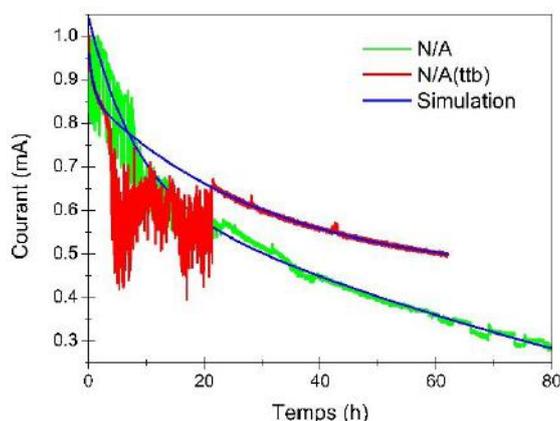


Figure 4-39 : Comparaison des courbes de courant normalisées en fonction du temps de **N/A** et **N/A(ttB)** sous stress électrique à 8 V et thermique à 80 °C normées

La comparaison des deux courbes normées (Figure 4-39), montre que la diminution rapide du courant de **N/A(ttB)** est plus importante que celle de **N/A**, mais dure moins longtemps (2-3 h contre près de 10 h respectivement), de la même manière que sous stress électrique uniquement. De même, la décroissance lente du courant pour **N/A(ttB)** est moins importante que celle pour

**N/A**. Les temps de demi-vie estimés (*Figure annexe 16*) sont cohérents avec les résultats précédents. On trouve ainsi 100 h pour **N/A** et 190 h pour **N/A(ttb)**, soit approximativement avec le même rapport que précédemment (240 h pour **A** et 500 h pour **A(ttb)**). L'ajout de [Pt ttb] dans l'Alq<sub>3</sub> stabilise l'OLED. De plus, ces  $\tau_{1/2}$  sont inférieurs à ceux déterminés sous un stress électrique seul, confirmant que l'application d'un stress thermique à 80 °C entraîne une dégradation des dispositifs. La combinaison de ces deux stress accélère donc la dégradation des OLEDs. Des études à différentes températures pourraient être intéressantes à réaliser, pour compléter l'étude de l'influence du stress thermique ajouté au stress électrique, ainsi que son effet sur les mécanismes réversibles des dispositifs dopés. Cela permettrait d'identifier la température à partir de laquelle le phénomène de chutes de courants réversibles disparaîtrait.

### 4.4.3. Résumé

Nous avons observé que le courant décroît dans le temps lorsque les OLEDs sont soumises à une tension constante (8 V), avec une décroissance rapide les premières heures (~10 h) suivie d'une décroissance lente. L'extrapolation de cette dernière permet d'estimer les temps de demi-vie des OLEDs. L'ajout de [Pt ttb] au sein d'OLEDs monocouches ne modifie pas la stabilité des dispositifs sous stress électrique, mais semble néanmoins accentuer des mécanismes réversibles de polarisation. Le dopage des OLEDs bicouches permet de les stabiliser, avec notamment une augmentation de la durée de vie (multipliée par 2). De plus, un mécanisme de charge/décharge spécifique aux OLEDs dopées est visible, probablement lié à la polarisation du [Pt ttb]. L'augmentation de la tension de stress utilisée fait disparaître ce phénomène, et une croissance du courant apparaît, probablement due à l'échauffement des couches et/ou de diffusion d'espèces métalliques. L'ajout d'un stress thermique au stress électrique accélère les mécanismes de dégradation, et élimine les mécanismes réversibles de charge/décharge des dispositifs dopés, qui restent néanmoins plus stables que leurs homologues non dopés.

Ces résultats montrent l'influence d'un stress électrique sur des dispositifs où le dopage s'effectue au sein de la couche d'Alq<sub>3</sub>. Il serait intéressant d'analyser l'influence d'un stress électrique similaire sur des OLEDs dont le dopage est réalisé dans le NPD.

## 4.5. OLEDs électro-chromiques

Comme précisé dans la partie 3.2.3 *Liste des structures réalisées* deux structures ont été réalisées intégrant le [Pt ttb] dans une couche de NPD. Un dispositif monocouche, **N(ttb)**, est tout d'abord fabriqué et testé, afin de vérifier si le dopage du NPD peut conduire à un transfert d'énergie et de charges vers le [Pt ttb], et à son émission. Une émission dans le rouge est effectivement visible.

Cependant, elle reste relativement faible, comme pour **A(ttb)**. Une bicouche **N(ttb)/A** a ensuite été fabriquée dans le but d'obtenir de meilleures performances (*Figure d'aide 2*).

### 4.5.1. Caractérisations optiques et électriques

La comparaison des spectres d'électroluminescence de **N(ttb)/A** avec **N/A** et **N/A(ttb)** est visible dans la *Figure 4-40*.

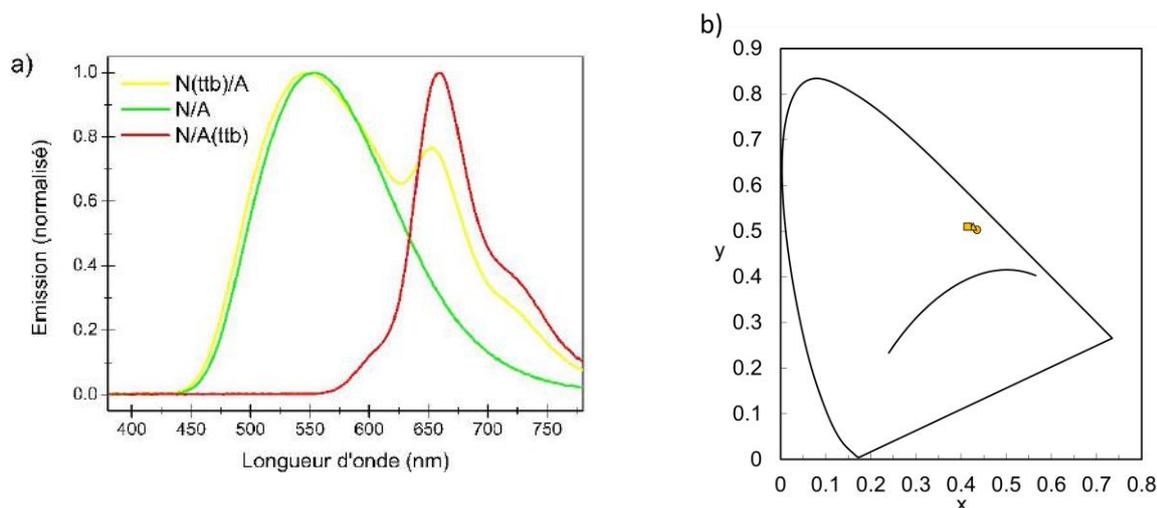


Figure 4-40 : Comparaison des spectres d'électroluminescence à 14 V de **N(ttb)/A**, **N/A** et **N/A(ttb)** (a) et représentation des coordonnées chromatiques selon le CIE du **N(ttb)/A** (b) à 10 V (rond), 12 V (triangle) et 14 V (carré)

On constate que la couleur des OLEDs obtenue est jaune, avec une émission correspondant à l'Alq<sub>3</sub> et une autre au [Pt ttb]. Ce résultat est cohérent avec l'évaluation de la zone de recombinaison (cf. 4.2 *Zone de recombinaison*) ainsi que la longueur de diffusion des excitons au sein du NPD (5 nm [26]), conduisant à une émission de lumière au sein de l'Alq<sub>3</sub> et de la couche de NPD dopée.

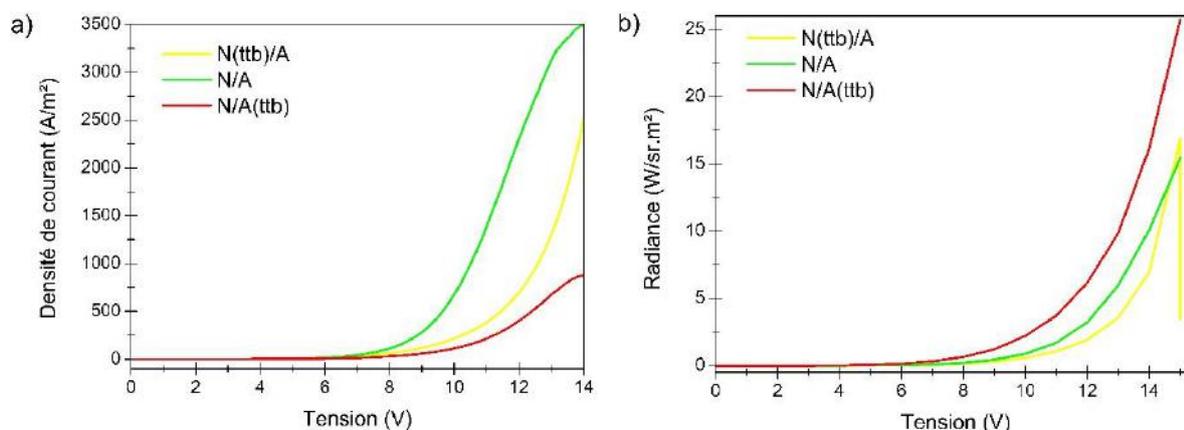


Figure 4-41 : Comparaison des courbes  $J/V$  (a) et  $L_e/V$  (b) de **N(ttb)/A**, **N/A** et **N/A(ttb)**

L'acquisition des caractéristiques électriques et de luminances de **N/A(ttb)** conduit aux courbes de la *Figure 4-41*. On remarque que, quelle que soit la couche dopée, les densités de courant

des OLEDs sont inférieures à celles d'un dispositif non dopé. Cependant, les densités de courant de **N(tt**b**)/A** sont supérieures à celles de **N/A(tt**b**)**. Le dopage de la couche d'Alq<sub>3</sub> a plus d'influence sur le transport de charges que le dopage du NPD. Pour la radiance, on constate que le dopage de l'Alq<sub>3</sub> conduit à des valeurs supérieures à celles du dopage du NPD, qui sont aussi inférieures à celles de l'OLED non dopée. Ces résultats montrent que **N(tt**b**)/A** possède des RQE inférieurs à ceux de **N/A(tt**b**)**, et même à ceux de **N/A** (0,31% contre 3,5% et 0,4% respectivement à 7 V). De plus, une chute de la luminance est observée après quelques secondes à 15 V, qui s'accompagne d'un changement de la couleur d'émission de l'OLED du jaune au rouge (*Figure 4-42*). Une nouvelle mesure de l'émission à des tensions plus faibles ne permet plus d'observer l'émission de jaune, mais uniquement de rouge, sauf sur les bords (*Figure 4-42*). Le phénomène n'est donc pas réversible. La disparition de l'émission verte suggère une dégradation de la couche d'Alq<sub>3</sub>.

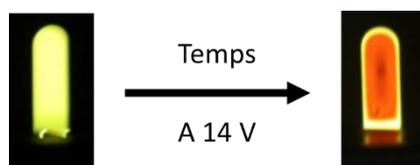


Figure 4-42 : Photographies illustrant le passage d'une émission de couleur jaune à rouge de **N(tt**b**)/A**

#### 4.5.2. Phénomène électro-chromique

Afin d'étudier le phénomène de changement de couleur des OLEDs **N(tt**b**)/A**, les spectres d'émission ainsi que la luminance en fonction temps ont été mesurés régulièrement pendant 10 minutes pour différentes valeurs de tension (*Figure 4-43*). Les mesures de luminance sont présentées en *Figure 4-44a*, et les rapports de la luminance énergétique spectrique de la composante verte (552 nm) sur la composante rouge (654 nm) sont reportés sur la *Figure 4-44b*.

Selon la tension appliquée le spectre d'électroluminescence évolue dans le temps, avec une augmentation de la composante verte, et sa diminution jusqu'à sa quasi-disparition pour une tension supérieure à 12 V (*Figure 4-43*). On voit ainsi qu'à 8 V, le spectre est stable dans le temps, avec une augmentation très légère de l'émission de l'Alq<sub>3</sub> (*Figure 4-44b*). La luminance est aussi relativement stable dans le temps. À 10 V, on constate que la  $L_e^S$  des composantes vertes et rouges augmentent rapidement, puis diminuent légèrement avant de se stabiliser jusqu'à 583 secondes. Le ratio d'émission de la composante verte sur l'émission de la composante rouge augmente légèrement plus qu'à 8 V (75% à 0 seconde contre 84% à 583 secondes (*Figure 4-44b*)). Cela suggère que la polarisation dans le temps de l'OLED entraîne une augmentation du nombre de trous au sein de la couche d'Alq<sub>3</sub>, menant à plus de recombinaisons radiatives dans cette couche. La luminance, quant à elle, augmente de façon rapide puis diminue lentement (*Figure 4-44a*). La même

tendance est observée à 12 V, mais de façon beaucoup plus prononcée. Les courbes de densité de courant présentent les mêmes variations. La polarisation du dispositif semble donc augmenter la conduction, puis entraîner une dégradation des OLEDs pour ces tensions. L'augmentation de la conduction et la dégradation au cours du temps des dispositifs dépendent de la tension appliquée.

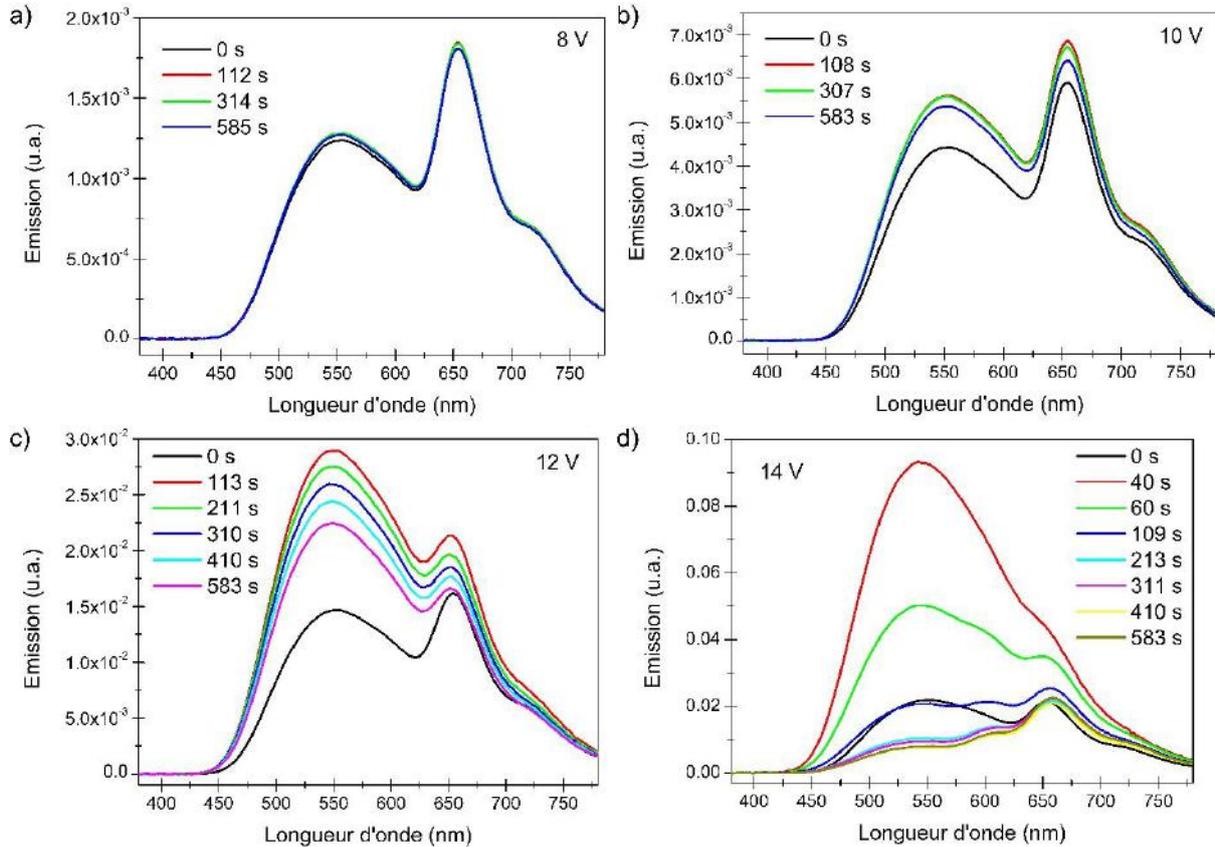


Figure 4-43 : Spectres d'électroluminescence de  $N(ttb)/A$  dans le temps pour différentes tensions

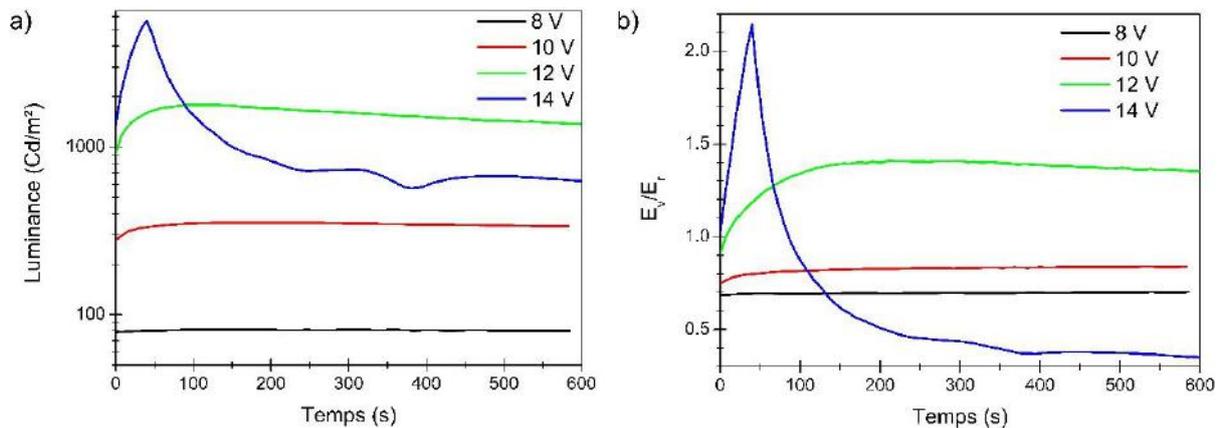


Figure 4-44 : Comparaison des courbes de luminance en fonction du temps (a) et du pourcentage dans le temps de la composante verte par rapport à la composante rouge (b) à 8, 10 V, 12 et 14 V de  $N(ttb)/A$

À 12 V, la  $L_e^S$  de l' $Alq_3$  devient plus importante que celle du [Pt ttb] (90% à 0 seconde contre 140% à 200 secondes) (Figure 4-43c et Figure 4-44b). Cela se traduit au niveau des coordonnées chromatiques (Figure 4-45a) qui commencent à changer. À 14 V, la  $L_e^S$  de la composante verte

augmente rapidement à des valeurs importantes au bout de 50 secondes, puis chute jusqu'à devenir très faible (Figure 4-43d et Figure 4-44b). Ce résultat est d'autant plus visible sur les coordonnées chromatiques qui se décalent vers le vert lors des premières secondes, puis vers le rouge après 50 secondes de polarisation à 14 V (Figure 4-45b). La courbe L/t pour cette tension présente un pic de luminance puis une diminution lente de cette dernière au cours du temps (Figure 4-44a).

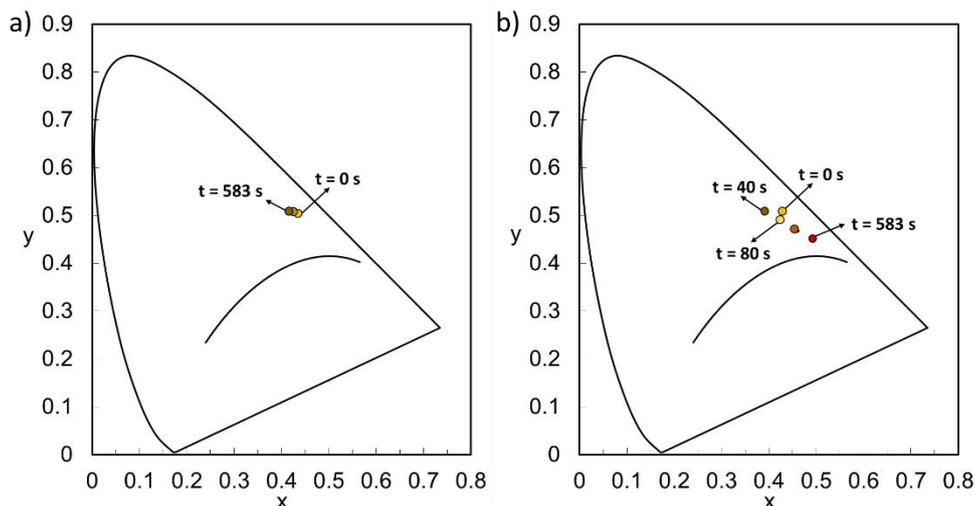


Figure 4-45 : Représentation de l'évolution des coordonnées chromatiques selon le CIE du **N(ttB)/A** à 12 V (a) et 14 V (b) dans le temps (flèches)

Il est ainsi possible de conclure que **N(ttB)/A** présente un phénomène électro-chromique, c'est-à-dire un changement de la couleur émise selon la tension appliquée. Ce phénomène est donc lié à un mécanisme de dégradation de l' $\text{Alq}_3$ , faisant ainsi passer la couleur d'émission de l'OLED de jaune à rouge (Figure 4-42).

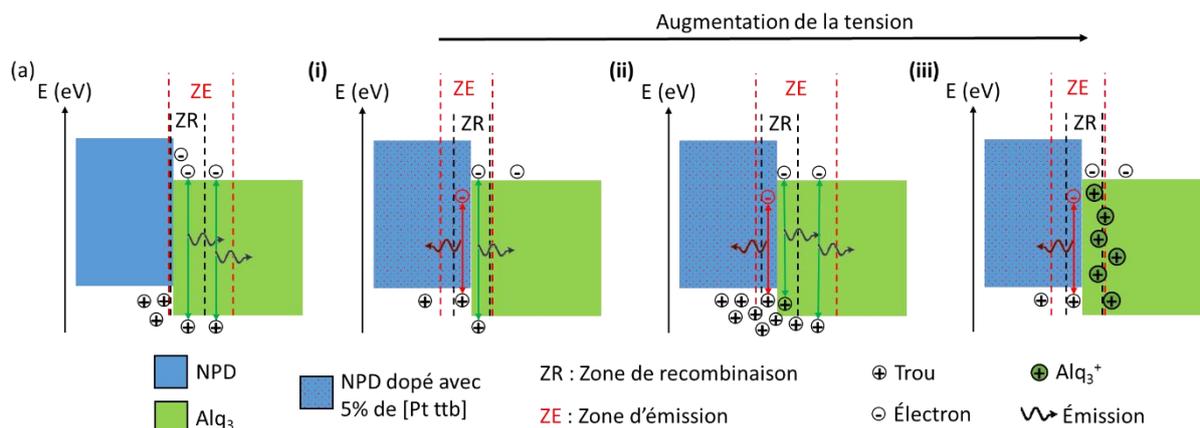


Figure 4-46 : Représentation sous forme de diagramme énergétique du mécanisme se déroulant dans **N/A** (a) et **N(ttB)/A** lors de l'augmentation de la tension (i), (ii) et (iii)

Une explication du phénomène électro-chromique de **N(ttB)/A** pourrait être la suivante. À basse tension (8-10 V), la recombinaison des excitons se réalise comme observé précédemment à l'interface NPD/ $\text{Alq}_3$  (cf. 4.2.2 Observations et discussions). Dans les dispositifs non dopés, les

électrons s'accumulent dans la couche d'Alq<sub>3</sub> à proximité de l'interface NPD/Alq<sub>3</sub> (Figure 4-46a), NPD étant une couche bloquante d'électrons (cf. 4.2.2 *Observations et discussions*). Lorsque le NPD est dopé avec le [Pt ttb], son niveau énergétique LUMO étant plus bas que ceux de l'Alq<sub>3</sub> et du NPD (Figure d'aide 1), les électrons s'accumuleraient dans la couche de NPD à proximité de l'interface NPD/Alq<sub>3</sub>. La zone de recombinaison s'étend alors dans la couche de NPD, contrairement à une OLED non dopée (Figure 4-46(i)). Lorsque la tension augmente, une accumulation de trous se forme dans le NPD à l'interface NPD/Alq<sub>2</sub>. Le niveau énergétique HOMO du [Pt ttb] se situant entre ceux de l'Alq<sub>3</sub> et du NPD (Figure d'aide 1), l'injection de trous dans la couche d'Alq<sub>3</sub> est favorisée, décalant la zone d'émission vers l'Alq<sub>3</sub> (Figure 4-46(ii)). L'émission d'Alq<sub>3</sub> devient plus importante que celle du [Pt ttb]. L'accumulation de trous dégraderait alors la couche d'Alq<sub>3</sub> [58], par la formation d'espèces Alq<sub>3</sub><sup>+</sup> (oxydation) [59–61] qui sont des sites d'extinction et ne permettent plus l'émission de lumière verte. Cette dégradation est lente, mais présente pour 10 V et 12 V et est visible sur les courbes de luminance (Figure 4-44a). La zone d'émission revient alors à son état initial dans le NPD, et seul le [Pt ttb] émet (Figure 4-46(iii)). Le dispositif, une fois dégradé, montre alors des performances optiques et électriques stables, avec une augmentation de  $L_e^S$  et de la luminance jusqu'à atteindre une valeur constante (Figure 4-47).

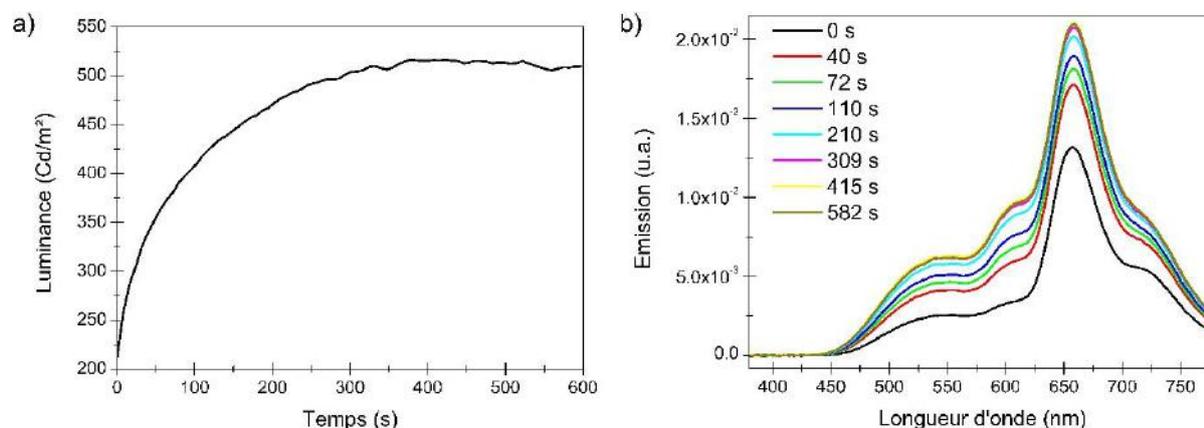


Figure 4-47 :Évolution de la luminance (a) et du spectre d'électroluminescence à 14 V (b) de **N(ttb)/A** après 10 minutes à 14 V (OLED rouge)

Cette dégradation peut aussi être observée pour les dispositifs non dopés (**N/A**), que ce soit au niveau des spectres d'électroluminescence (Figure 4-48) ou des mesures de luminances (Figure 4-49). Cependant, ce mécanisme s'avère beaucoup plus lent dans le cas d'une OLED dopée (côté NPD) que non dopée. De plus, dans les OLEDs non dopées, l'émission de l'Alq<sub>3</sub> se stabilise, alors que pour les OLEDs dopées cette émission semble disparaître. Cela pourrait s'expliquer par la présence du [Pt ttb] qui permet l'injection d'une plus grande quantité de trous dans l'Alq<sub>3</sub>, et donc une dégradation plus importante de ce dernier.

On constate que  $\mathbf{N}(\text{ttb})/\mathbf{A}$  semble plus stable à 8 V que  $\mathbf{N}/\mathbf{A}$ , une décroissance de la luminance énergétique spectrique étant clairement visible pour ce dernier (Figure 4-48a). La Figure 4-50a montre que le rapport  $L_e^S/L_{e0}^S$  décroît pour  $\mathbf{N}/\mathbf{A}$  alors qu'il semble stable pour  $\mathbf{N}(\text{ttb})/\mathbf{A}$ . Ce résultat complète celui développé dans la partie précédente (cf. 4.4 Stabilité des OLEDs) selon lequel le dopage de la couche d'Alq<sub>3</sub> par le [Pt ttb] stabiliserait l'OLED vis-à-vis d'un stress électrique à 8 V. Il semblerait alors que le dopage du NPD présente le même effet pour une tension identique (8 V). Cependant, pour des tensions supérieures, cela ne semble plus être le cas. Ainsi à 10 V, la comparaison des rapports  $L_e^S/L_{e0}^S$  montre que si le rapport  $L_e^S/L_{e0}^S$  est plus important pour  $\mathbf{N}(\text{ttb})/\mathbf{A}$ , l'allure des courbes des deux dispositifs est similaire (Figure 4-50a). Le même phénomène est observé à 12 V et 14 V (Figure 4-50b). Pour rappel, le niveau énergétique HOMO du [Pt ttb] se situe entre ceux du NPD et de l'Alq<sub>3</sub> (Figure d'aide 1). Le [Pt ttb] pourrait alors faciliter l'injection de trous dans l'Alq<sub>3</sub>, augmentant donc le nombre de recombinaisons de ce dernier. Ce mécanisme expliquerait que le rapport  $L_e^S/L_{e0}^S$  soit plus important pour  $\mathbf{N}(\text{ttb})/\mathbf{A}$ .

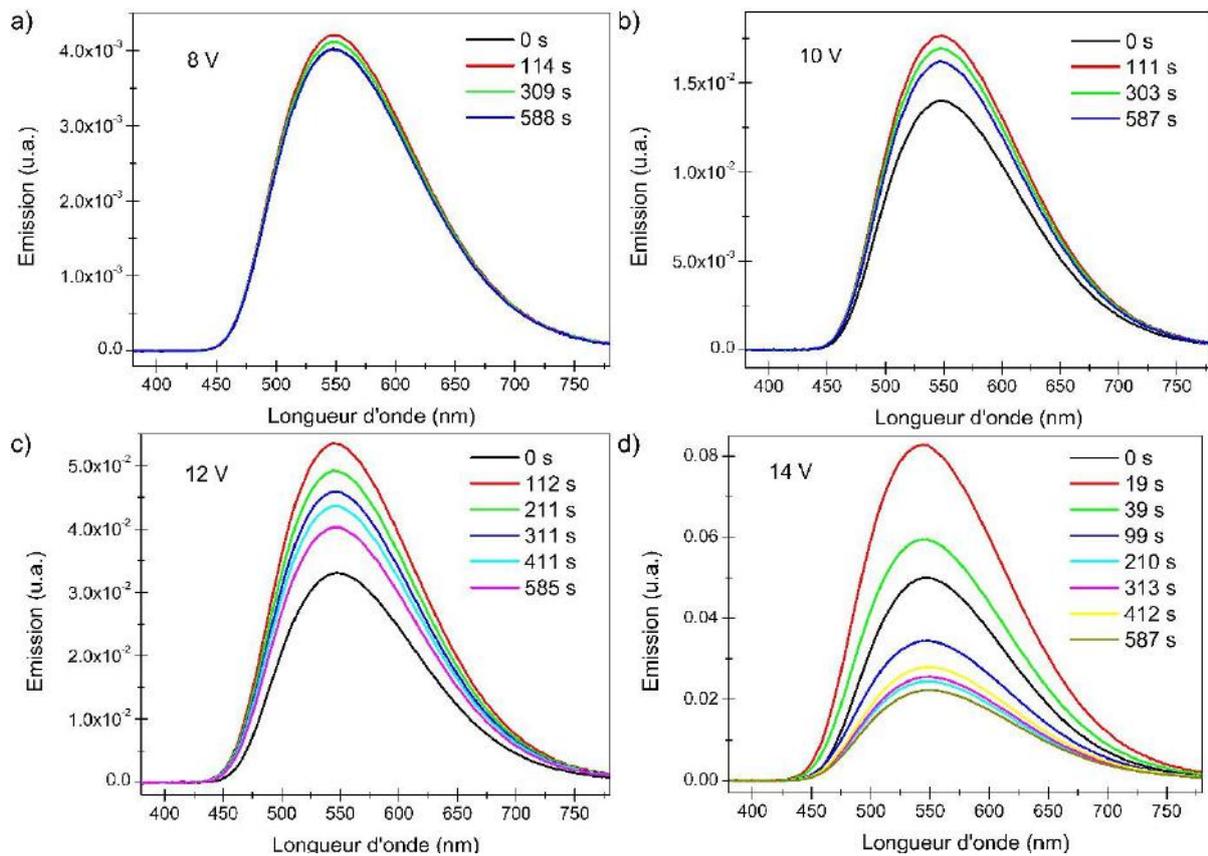


Figure 4-48 : Spectres d'électroluminescence de  $\mathbf{N}/\mathbf{A}$  dans le temps pour différentes tensions

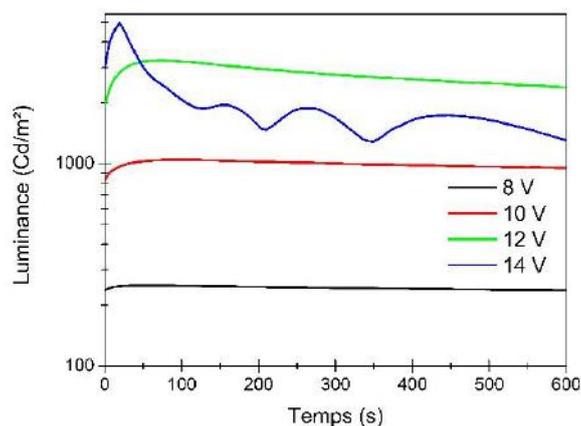


Figure 4-49 : Comparaison des courbes de luminance en fonction du temps à 8, 10 V, 12 et 14 V de **N/A**

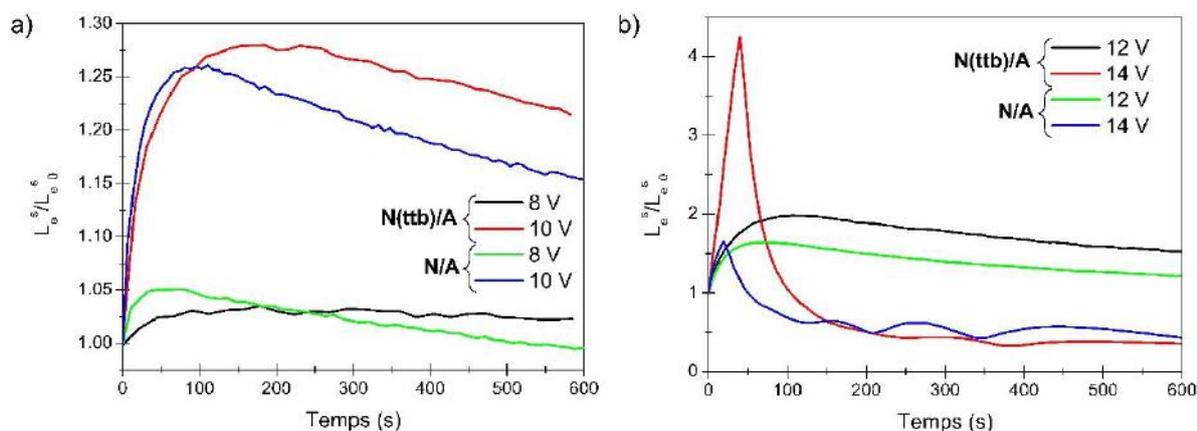


Figure 4-50 : Comparaison des d'intensités d'émission normalisées ( $L_e^s/L_{e,0}^s$ ) des composantes vertes de **N(ttB)/A** (552 nm) et de **N/A** (548 nm) à 8 V et 10 V (a) et à 12 V et 14 V (b)

Une autre explication pourrait être la présence de polarons chauds dus à la présence du [Pt ttb] dans le NPD. Pour rappel, un porteur de charge « chaud » (ou polarons à plus forte énergie) correspond à l'annihilation d'un exciton qui transfère son énergie à une charge libre ou piégée (cf. *Figure 1-24 page 56*). Un phénomène similaire a été démontré dans les OLEDs bleues où l'énergie des polarons chauds peut monter jusqu'à 6 eV, énergie suffisante pour rompre certaines liaisons dans les produits organiques [62,63]. Cela pourrait aussi expliquer la dégradation de l'Alq<sub>3</sub> à des tensions plus élevées ( $\geq 12$  V). Du fait de la présence de nombreux excitons à l'interface NPD/Alq<sub>3</sub>, leur interaction avec les charges portées par le [Pt ttb] entraînerait l'apparition de polarons chauds qui viendraient rompre les liaisons Al-N de Alq<sub>3</sub>, créant des sites d'extinction. En effet, l'énergie de l'état triplet du [Pt ttb] est proche de 2 eV alors que l'énergie de liaison Al-N avoisine 3 eV [64]. La création de polarons chauds à partir du [Pt ttb] pourrait alors conduire à des énergies suffisantes pour rompre cette liaison. L'énergie de liaison Al-O étant proche de 5 eV, il est peu probable que cette liaison puisse être rompue de cette façon.

L'effet électro-chromique observé sur **N(ttB)/A** pourrait être intéressant pour la réalisation de capteur de tension et/ou courant. En effet, dans cette étude, nous avons fait varier la tension,

mais des mesures à courants constants pourraient être envisagées. L'utilisation des dispositifs à courant fixe pourrait conduire à des capteurs plus stables et plus précis.

### 4.5.3. Résumé

Nous avons montré la possibilité de réaliser des OLEDs jaunes par le dopage du NPD au sein d'OLEDs bicouches. Si leurs performances électriques et optiques sont plus faibles que celles des OLEDs bicouches où la couche d'Alq<sub>3</sub> est dopée, elles présentent néanmoins un caractère électro-chromique. En effet, leur polarisation à 14 V durant quelques secondes conduit à un changement de la couleur d'émission, qui passe du jaune au rouge. Ce phénomène dépend de la tension de polarisation, qui doit être supérieure à 10 V pour commencer à s'amorcer, et proviendrait de la dégradation de l'Alq<sub>3</sub>. Cette dégradation serait causée soit par l'accumulation de trous dans la couche d'Alq<sub>3</sub> à proximité de l'interface NPD/Alq<sub>3</sub>, qui engendrait la formation d'Alq<sub>3</sub><sup>+</sup> (instable et non émissif), soit par la création de polarons chauds, qui rompraient la liaison Al-N de la molécule. Dans les deux cas, des sites d'extinction se formeraient dans la couche d'Alq<sub>3</sub>, expliquant ainsi que seule l'émission du [Pt ttb] est visible après la dégradation de l'Alq<sub>3</sub>. De plus, l'application d'un stress électrique, équivalent à celui décrit dans la partie précédente (8 V), montre que le dopage du NPD, comme celui de l'Alq<sub>3</sub>, conduirait à une dégradation plus lente du dispositif.

## 4.6. Bilan

Dans ce chapitre, nous avons analysé l'intégration de [Pt ttb] et de [Pt sal] au sein d'OLEDs. Nous avons pu constater que le dopage de l'Alq<sub>3</sub> par ces complexes conduit à des OLEDs présentant le spectre d'émission du complexe utilisé. Les luminances énergétiques spectrales mesurées sont plus importantes pour les dispositifs dopés, de même que les radiances. Les luminances mesurées pour les OLEDs dopées sont relativement faibles, mais suffisantes pour leur application dans le domaine de l'affichage. Les rendements sont néanmoins meilleurs pour les OLEDs dopées, ce qui est cohérent avec leurs propriétés luminescentes de phosphorescence pour les complexes et de fluorescence pour la matrice. Des émissions pures et stables en tension sont obtenues pour les dispositifs bicouches.

La comparaison de toutes les caractéristiques des OLEDs dopées montre que le [Pt ttb] conduit à de meilleurs dispositifs que le [Pt sal] : pour les dispositifs bicouches, la luminance énergétique spectrique est multipliée par 3 et la luminance par 6, la densité de courant est près de 4 fois supérieure et le rendement est 3 fois plus important pour **N/A(ttb)**. L'amélioration de ces performances provient des groupements *tert*-butyle du [Pt ttb]. Ils permettent une meilleure répartition du complexe dans la couche d'Alq<sub>3</sub>, conduisant à des distances intermoléculaires de [Pt ttb] plus grandes, et diminuant ainsi le phénomène d'autodésexcitations non radiatives. De plus,

l'émission pure et stable du [Pt ttb] à 660 nm (dans le rouge profond) est très intéressante. Pour ces raisons nous avons choisi d'étudier plus en détail les propriétés de **A(ttb)** et **N/A(ttb)**.

La position de la zone de recombinaison de **N/A(ttb)** a été déterminée à l'interface entre le NPD et l'Alq<sub>3</sub>. Elle mesure approximativement 5 nm et est localisée en plus grande partie du côté de l'Alq<sub>3</sub>. La zone d'émission, quant à elle, semble s'étendre sur plus de 30 nm avec environ 5 nm dans le NPD et plus de 25 nm dans l'Alq<sub>3</sub>. Une OLED optimisée selon ces critères reste néanmoins à réaliser pour confirmer la structure optimale. Sa comparaison avec **N/A(ttb)** confirmerait si le dopage de la couche d'Alq<sub>3</sub> dans sa globalité est nécessaire. De plus, cette étude a mis en avant que l'interface NPD/Alq<sub>3</sub> joue un rôle important sur les propriétés électriques des OLEDs, le dopage de la couche de NPD ou d'Alq<sub>3</sub> ne présentant pas les mêmes performances.

Un phénomène de NDR a été observé sur **A(ttb)**. Il est lié à l'accumulation de charge à l'interface entre le PEDOT:PSS et l'Alq<sub>3</sub>. La modulation de l'intensité de cette NDR est possible par l'insertion d'une couche de NPD entre ces deux couches. Cette modulation conduit à de meilleures luminances, mais diminue le ratio  $J_{ON}/J_{OFF}$  du phénomène de NDR. Ce ratio étant supérieur à 5 000 pour **A(ttb)**, la détermination d'un bon compromis entre une épaisseur de NPD suffisamment élevée pour augmenter la luminance, mais pas trop importante pour conserver un bon ratio  $J_{ON}/J_{OFF}$  ( $> 100$ , car limite de détection pour les mémoires), pourrait mener à des mémoires lumineuses performantes.

L'étude de la stabilité des OLEDs sous stress électrique et/ou thermique a mis en évidence que le dopage des dispositifs bicouches avec le [Pt ttb] conduit à des dispositifs plus stables. Il est ainsi possible de doubler la durée de vie des OLEDs en les dopant (500 h pour **N/A(ttb)** contre 240 h pour **N/A** sous stress électrique seul et 190 h et 100 h respectivement sous stress électrique et thermique). Cette augmentation de la stabilité est sans doute due à la présence de mécanismes réversibles de charge/décharge du [Pt ttb] dans ces dispositifs, par la création notamment de chemins de conduction privilégiés au sein de la couche dopée, comme pour le phénomène de NDR.

L'incorporation du [Pt ttb] au sein de la couche de NPD plutôt que d'Alq<sub>3</sub> dans les dispositifs bicouches a conduit à la réalisation d'OLEDs émettant dans le jaune. L'étude de l'évolution des spectres d'électroluminescence dans le temps à différentes tensions a démontré que ce type d'OLEDs (**N(ttb)/A**) est électro-chromique. Cette propriété est due à la dégradation de l'Alq<sub>3</sub> aux tensions plus élevée ( $\geq 12$  V), par accumulation de trous à l'interface NPD/Alq<sub>3</sub>, entraînant la formation d'espèces Alq<sub>3</sub><sup>+</sup> (oxydation), et/ou par la rupture de liaison Al-N. L'étude plus approfondie de ce type de dispositifs serait intéressante pour des applications telles que des capteurs de tension et/ou courant.

## Références

- [1] C.W. Lee, C. Renaud, P. Le Rendu, T.P. Nguyen, B. Seneclauze, R. Ziesel, H. Kanaan, P. Jolinat, Performance and defects in phosphorescent organic light-emitting diodes, *Solid State Sci.* 12 (2010) 1873–1876. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2010.01.025.
- [2] A.K. Asatkar, A. Bedi, S.S. Zade, Metallo-organic conjugated systems for organic electronics, *Isr. J. Chem.* 54 (2014) 467–495. doi:10.1002/ijch.201400023.
- [3] Z.Q. Gao, B.X. Mi, H.L. Tam, K.W. Cheah, C.H. Chen, M.S. Wong, S.T. Lee, C.S. Lee, High efficiency and small roll-off electrophosphorescence from a new iridium complex with well-matched energy levels, *Adv. Mater.* 20 (2008) 774–778. doi:10.1002/adma.200702343.
- [4] M.H. Lu, M.S. Weaver, T.X. Zhou, M. Rothman, R.C. Kwong, M. Hack, J.J. Brown, High-efficiency top-emitting organic light-emitting devices, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 3921–3923. doi:10.1063/1.1523150.
- [5] M.A. Baldo, S. Lamansky, P.E. Burrows, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 4–6. doi:10.1063/1.124258.
- [6] Y. Byun, Y.Y. Lyu, R.R. Das, O. Kwon, T.W. Lee, Y.J. Park, Highly efficient red electrophosphorescence from a solution-processed zwitterionic cyclometalated iridium(III) complex, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 1–4. doi:10.1063/1.2809375.
- [7] S.L. Lai, M.Y. Chan, C.S. Lee, S.T. Lee, Investigation of calcium as high performance cathode in small-molecule based organic light-emitting devices, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 7297–7299. doi:10.1063/1.1623326.
- [8] D. Liu, M. Fina, L. Ren, S.S. Mao, Enhanced luminance of organic light-emitting diodes with metal nanoparticle electron injection layer, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 96 (2009) 353–356. doi:10.1007/s00339-009-5199-x.
- [9] C. Che, C. Kwok, S.-W. Lai, A.F. Rausch, W.J. Finkenzeller, N. Zhu, H. Yersin, Photophysical Properties and OLED Applications of Phosphorescent Platinum(II) Schiff Base Complexes, *Chem. - A Eur. J.* 16 (2010) 233–247. doi:10.1002/chem.200902183.
- [10] L. Zhou, C.-L. Kwong, C.-C. Kwok, G. Cheng, H. Zhang, C.-M. Che, Efficient Red Electroluminescent Devices with Sterically Hindered Phosphorescent Platinum(II) Schiff Base Complexes and Iridium Complex Codopant., *Chem. - An Asian J.* 9 (2014) 2984–2994. doi:10.1002/asia.201402618.
- [11] N. Matsumoto, C. Adachi, Exciplex formations at the HTL/Alq3 interface in an organic light-emitting diode: Influence of the electron-hole recombination zone and electric field, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 4652–4658. doi:10.1021/jp9121062.
- [12] W.M. Su, W.L. Li, Q. Xin, Z.S. Su, B. Chu, D.F. Bi, H. He, J.H. Niu, Effect of acceptor on efficiencies of exciplex-type organic light emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 1–4. doi:10.1063/1.2762298.
- [13] F. Zhang, S. Zhao, D. Zhao, W. Jiang, Y. Li, G. Yuan, H. Zhu, Z. Xu, Exciplex emission from bi-layer blue emitting organic materials, *Phys. Scr.* 75 (2007) 407. doi:10.1088/0031-8949/75/4/004.
- [14] Y. Takehara, N. Ohta, S. Shiraishi, S. Asaoka, T. Wada, Y. Inoue, External electric field effects on exciplex formation of 1,1-diphenylpropene with chiral 1,4-naphthalenedicarboxylate in PMMA polymer films, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 145 (2001) 53–60. doi:10.1016/S1010-6030(01)00568-8.
- [15] L.M. Yee, W.M.M. Yunus, Z.A. Talib, A. Kassim, Effect of thickness of tris (8-hydroxyquinolino) aluminum on the photoluminescence and I-V characteristic of organic light emitting structure, *Am. J. Appl. Sci.* 7 (2010) 1215–1218. doi:10.3844/ajassp.2010.1215.1218.
- [16] F. Yan, R. Chen, H. Sun, X.W. Sun, Organic light-emitting diodes with a spacer enhanced exciplex emission, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014). doi:10.1063/1.4871690.
- [17] S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, Y. Yamaguchi, T. Tsutsui, Carrier transport properties of organic materials for EL device operation, *Synth. Met.* 111 (2000) 331–333. doi:10.1016/S0379-6779(99)00358-6.
- [18] S. Haneder, E. Da Como, J. Feldmann, M.M. Rothmann, P. Strohriegel, C. Lennartz, O. Molt, I. Münster, C. Schildknecht, G. Wagenblast, Effect of electric field on coulomb-stabilized excitons in host/guest systems for deep-blue electrophosphorescence, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 2416–2422. doi:10.1002/adfm.200900197.
- [19] H. Xiang, J. Cheng, X. Ma, X. Zhou, J.J. Chroma, Near-infrared phosphorescence: materials and applications, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 6128. doi:10.1039/c3cs60029g.
- [20] C. Pórez-bolívar, S. Takizawa, G. Nishimura, V.A. Montes, P. Anzenbacher, High-Efficiency Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq 3 ) Complexes for Organic White-Light-Emitting Diodes and Solid-State Lighting, *Chem. - A Eur. J.* 17 (2011) 9076–9082. doi:10.1002/chem.201100707.

- [21] G. Gu, D.Z. Garbuzov, P.E. Burrows, S. Venkatesh, S.R. Forrest, High-external-quantum-efficiency organic light-emitting devices, *Opt. Lett.* 22 (1997) 396–398.
- [22] J. Chan, A.W. Lu, C.H. Cheung, A. Man, C. Ng, A.B. Djuriši, Y.T. Yeow, A.D. Raki, Cavity design and optimization for organic microcavity OLEDs, *Proc. SPIE.* 6038 (2006) 464–472. doi:10.1117/12.638368.
- [23] C.W. Tang, S.A. Vanslyke, C.H. Chen, Electroluminescence of doped organic thin films, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 3610–3616. doi:10.1063/1.343409.
- [24] O. V. Mikhnenko, P.W.M. Blom, T.-Q. Nguyen, Exciton diffusion in organic semiconductors, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 1867–1888. doi:10.1039/C5EE00925A.
- [25] B.H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic / Metal and Organic / Organic Interfaces, *Adv. Mater.* 11 (1999) 605–625. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199906)11:8<605::AID-ADMA605>3.0.CO;2-Q.
- [26] R.R. Lunt, N.C. Giebink, A.A. Belak, J.B. Benziger, S.R. Forrest, Exciton diffusion lengths of organic semiconductor thin films measured by spectrally resolved photoluminescence quenching, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 1–7. doi:10.1063/1.3079797.
- [27] A.L. Burin, M.A. Ratner, Exciton Migration and Cathode Quenching in Organic Light Emitting Diodes, *J. Phys. Chem. A.* 104 (2000) 4704–4710. doi:10.1021/jp994162x.
- [28] Y.C. Zhou, Y. Wu, L.L. Ma, J. Zhou, X.M. Ding, X.Y. Hou, Exciton migration in organic thin films, *J. Appl. Phys.* 100 (2006). doi:10.1063/1.2215196.
- [29] Y. Luo, H. Aziz, Probing triplet-triplet annihilation zone and determining triplet exciton diffusion length by using delayed electroluminescence, *J. Appl. Phys.* 107 (2010). doi:10.1063/1.3410678.
- [30] M.A. Baldo, C. Adachi, S.R. Forrest, Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 62 (2000) 10967–10977. doi:10.1103/PhysRevB.62.10967.
- [31] J. Chen, D. Ma, Performance improvement by charge trapping of doping fluorescent dyes in organic memory devices, *J. Appl. Phys.* 100 (2006). doi:10.1063/1.2234541.
- [32] Y. Yang, J. Ouyang, L. Ma, R.J.H. Tseng, C.W. Chu, Electrical switching and bistability in organic/polymeric thin films and memory devices, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 1001–1014. doi:10.1002/adfm.200500429.
- [33] M.A. Mohd Sarjidan, S.H. Basri, N.K. Za'aba, M.S. Zaini, W.H. Abd Majid, Electroluminescence and negative differential resistance studies of TPD : PBD : Alq3 blend organic-light emitting diodes, *Bull. Mater. Sci.* 38 (2015) 235.
- [34] D. Buso, S. Bhosle, Y. Liu, M. Ternisien, C. Renaud, Y. Chen, OLED electrical equivalent device for driver topology design, *IEEE Trans. Ind. Appl.* 50 (2014) 1459–1468. doi:10.1109/TIA.2013.2272432.
- [35] V. Shrotriya, Y. Yang, Capacitance – voltage characterization of polymer light-emitting diodes, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 54504. doi:10.1063/1.1857053.
- [36] C. Laurent, E. Kay, N. Souag, Dielectric breakdown of polymer films containing metal clusters, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 336–343. doi:10.1063/1.341433.
- [37] J. Lin, D. Ma, Origin of negative differential resistance and memory characteristics in organic devices based on tris(8-hydroxyquinoline) aluminum, *J. Appl. Phys.* 103 (2008). doi:10.1063/1.2942396.
- [38] L.D. Bozano, B.W. Kean, V.R. Deline, J.R. Salem, J.C. Scott, Mechanism for bistability in organic memory elements, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 607–609. doi:10.1063/1.1643547.
- [39] B. Cho, S. Song, Y. Ji, T.W. Kim, T. Lee, Organic resistive memory devices: Performance enhancement, integration, and advanced architectures, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 2806–2829. doi:10.1002/adfm.201100686.
- [40] S. Scholz, D. Kondakov, B. Lüssem, K. Leo, Degradation mechanisms and reactions in organic light-emitting devices, *Chem. Rev.* 115 (2015) 8449–8503. doi:10.1021/cr400704v.
- [41] M. Schaer, F. Nüesch, D. Berner, W. Leo, L. Zuppiroli, B.M. Schaer, Water Vapor and Oxygen Degradation Mechanisms in Organic Light Emitting Diodes, *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001) 116–121. doi:10.1002/1616-3028(200104)11:2<116::AID-ADFM116>3.0.CO;2-B.
- [42] S.H.K. Park, J. Oh, C.S. Hwang, J.L. Lee, Y.S. Yang, H.Y. Chu, K.Y. Kang, Ultra thin film encapsulation of organic light emitting diode on a plastic substrate, *ETRI J.* 27 (2005) 545–549. doi:10.4218/etrij.05.0905.0006.
- [43] E.K.M. Guenther, M.D.J. Auch, Encapsulation for OLED devices, WO 02/21557, 2002.
- [44] J.-S. Park, H. Chae, H.K. Chung, S.I. Lee, Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: a review, *Semicond. Sci. Technol.* 26 (2011) 34001. doi:10.1088/0268-1242/26/3/034001.
- [45] P.E. Burrows, V. Bulovic, S.R. Forrest, L.S. Sapochak, D.M. McCarty, M.E. Thompson, Reliability and degradation of organic light emitting devices, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 2922–2924. doi:10.1063/1.112532.

- [46] A. Rajagopal, A. Kahn, Photoemission spectroscopy investigation of magnesium–Alq<sub>3</sub> interfaces, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 355. doi:10.1063/1.368035.
- [47] P. He, F.C.K. Au, Y.M. Wang, L.F. Cheng, C.S. Lee, S.T. Lee, Direct evidence for interaction of magnesium with tris(8-hydroxy-quinoline) aluminum, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1422–1424. doi:10.1063/1.126051.
- [48] R. Seifert, S. Scholz, B. Lüssem, K. Leo, Comparison of ultraviolet- and charge-induced degradation phenomena in blue fluorescent organic light emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 1–4. doi:10.1063/1.3460285.
- [49] Y.-J. Lee, H. Lee, Y. Byun, S. Song, J.-E. Kim, D. Eom, W. Cha, S.-S. Park, J. Kim, H. Kim, Study of thermal degradation of organic light emitting device structures by X-ray scattering, *Thin Solid Films.* 515 (2007) 5674–5677. doi:10.1016/j.tsf.2006.12.018.
- [50] M.S. Xu, J.B. Xu, Real-time visualization of thermally activated degradation of the ITO/CuPC/NPB/Alq<sub>3</sub> stack used in one of the organic light-emitting diodes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 1603–1608. doi:10.1088/0022-3727/37/12/002.
- [51] S.T. Lee, Z.Q. Gao, L.S. Hung, Metal diffusion from electrodes in organic light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 1404–1406. doi:10.1063/1.124708.
- [52] H. Vestweber, W. Rieß, Highly efficient and stable organic light-emitting diodes, *Synth. Met.* 91 (1997) 181–185. doi:10.1016/S0379-6779(97)04014-9.
- [53] K. Davenport, T.K. Djidjou, S. Li, A. Rogachev, Characterization of charge accumulation on multiple interfaces in phosphorescent organic light-emitting diodes, *Org. Electron.* 46 (2017) 166–172. doi:10.1016/j.orgel.2017.04.018.
- [54] S.T. Lee, Z.Q.G.S. Hung, Metal diffusion from electrodes in organic light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 1404–1406. doi:10.1063/1.124708.
- [55] N. Kim, B. Domercq, S. Yoo, A. Christensen, B. Kippelen, S. Graham, Thermal transport properties of thin films of small molecule organic semiconductors, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 1–3. doi:10.1063/1.2140478.
- [56] G.C.M. Silvestre, M.T. Johnson, A. Giraldo, J.M. Shannon, Light degradation and voltage drift in polymer light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1619–1621. doi:10.1063/1.1355013.
- [57] K.C. Kao, New theory of electrical discharge and breakdown in low-mobility condensed insulators, *J. Appl. Phys.* 55 (1984) 752–755. doi:10.1063/1.333133.
- [58] Q. Wang, H. Aziz, Degradation of organic/organic interfaces in organic light-emitting devices due to polaron-exciton interactions, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 8733–8739. doi:10.1021/am402537j.
- [59] Y. Luo, H. Aziz, G. Xu, Z.D. Popovic, 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, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2079–2083. doi:10.1021/cm062621i.
- [60] Z.D. Popovic, H. Aziz, N. Hu, A. Hor, G. Xu, Long-term degradation mechanism of tris(8-hydroxyquinoline) / aluminum-based organic light-emitting devices, *Synth. Met.* (2000) 229–232. doi:10.1016/S0379-6779(99)00353-7.
- [61] V. V. Jarikov, D.Y. Kondakov, Studies of the degradation mechanism of organic light-emitting diodes based on tris(8-quinolinolate)aluminum Alq<sub>3</sub> and 2-tert-butyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene TBADN, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 34905. doi:10.1063/1.3072622.
- [62] J. Lee, C. Jeong, T. Batagoda, C. Coburn, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Hot excited state management for long-lived blue phosphorescent organic light-emitting diodes, *Nat. Commun.* 8 (2017) 15566. doi:10.1038/ncomms15566.
- [63] Y. Zhang, *Excited State Interactions and Management in Organic Light Emitting Diodes*, University of Michigan, 2014.
- [64] Zakarian Group, Properties of atoms, radicals, and bonds. <https://labs.chem.ucsb.edu/zakarian/armen/11---bonddissociationenergy.pdf>.





## Conclusions et perspectives

---

L'objectif de ce travail de recherche était l'intégration de complexes de platine(II) dans des OLEDs, dans le but d'obtenir une émission de qualité dans le rouge/rouge profond, utilisable en tant que dispositifs d'affichage. Pour cela, deux complexes ont été synthétisés : le [Pt(II) (tetra-*tert*-butylsalophen)] et le [Pt(II) salophen].

Les spectres d'émission de ces complexes présentent une émission dans le rouge profond pour le [Pt *ttb*], et une émission dans le domaine spectral rouge-orange pour le [Pt *sal*]. L'étude de stabilité thermique des complexes donne une température de dégradation de 390 °C pour le [Pt *ttb*] et de 375 °C pour le [Pt *sal*]. La détermination des différents niveaux énergétiques (HOMO et LUMO) a conduit au choix des différents matériaux entrant dans la fabrication des OLEDs. L'Alq<sub>3</sub> a ainsi été sélectionné en tant que matrice pour être dopé par 5% de complexes. La comparaison des spectres d'émission et des niveaux d'énergie a montré qu'un transfert de charge et/ou d'énergie de la matrice vers le dopant est possible. Pour une interprétation simplifiée de la caractérisation des OLEDs, une cathode en calcium fut choisie, entraînant un contact ohmique avec la couche d'Alq<sub>3</sub>, et des matériaux bien connus dans le domaine ont été sélectionnés. Deux types de structures furent élaborés : une structure monocouche ITO/PEDOT:PSS/Alq<sub>3</sub>/Ca, où la couche d'Alq<sub>3</sub> peut être dopée, et une structure bicouche ITO/PEDOT:PSS/NPD/Alq<sub>3</sub>/Ca, dans laquelle les couches de NPD ou d'Alq<sub>3</sub> peuvent être dopées. Le choix du design des OLEDs conduit à la réalisation de quatre OLEDs par substrat. La mise en place de méthodes de mesures a permis d'assurer une bonne reproductibilité des résultats obtenus.

L'analyse des OLEDs ainsi fabriquées montre que le dopage de la couche d'Alq<sub>3</sub> par le [Pt *ttb*] et le [Pt *sal*] conduit bien à un transfert de charge et d'énergie de l'Alq<sub>3</sub> vers les complexes. Les OLEDs émettent respectivement dans le rouge profond (660 nm) et le rouge-orangé (630 nm). L'émission des OLEDs est pure et stable sous tension. La comparaison des résultats obtenus pour le [Pt *ttb*] et le [Pt *sal*] démontre que le premier donne de meilleures performances que le second. La luminance énergétique spectrique est multipliée par 3 et la luminance par 6, la densité de courant est près de 4 fois supérieure et le rendement est 3 fois plus important pour les dispositifs dopés par du [Pt *ttb*], comparés à ceux dopés par le [Pt *sal*]. Cette amélioration est due aux groupements *tert*-butyle du [Pt *ttb*], qui assure sa bonne dispersion dans la couche d'Alq<sub>3</sub> grâce à la gêne stérique induite par ces groupements, réduisant ainsi les pertes d'émission par auto-désexcitations non radiatives. Par conséquent, les études ultérieures furent axées sur le [Pt *ttb*].

Bien que les performances électriques diminuent avec l'intégration du dopant ([Pt *ttb*]) (augmentation de la tension d'allumage et diminution du courant), les luminances énergétiques

( $L_e \leq 7,7 \text{ W/sr.m}^2$ ) et les rendements ( $\leq 3,5\%$ ) augmentent de façon conséquente. Une étude sur la zone de recombinaison des structures bicouches dopées avec le [Pt ttb] démontre qu'elle se situe à l'interface NPD/Alq<sub>3</sub>, et est de l'ordre de 30 nm. Elle s'étend de 5 nm dans la couche de NPD à plus de 25 nm dans la couche d'Alq<sub>3</sub>. Un affinement de cette valeur serait à effectuer. Le dopage intégral des couches de NPD et d'Alq<sub>3</sub> pourrait aussi être intéressant pour étudier l'influence du [Pt ttb] sur le transport des charges.

L'analyse de la structure monocouche dopée démontre la présence d'une résistance différentielle négative (NDR), qui est lié à la polarisation du complexe dans la couche d'Alq<sub>3</sub>. La caractérisation de cette NDR montre que le passage du courant dans la couche d'Alq<sub>3</sub> tend à créer des chemins de conduction préférentiels, conduisant à l'accumulation d'électrons à l'interface PEDOT:PSS/Alq<sub>3</sub>, qui engendre la NDR. La modulation de ce phénomène est possible par l'incorporation d'une couche de NPD à cette interface. La présence de cette couche mène à la diminution de la NDR, mais aussi à l'augmentation des performances électriques et optiques des dispositifs. Un compromis est donc à trouver entre performances et ratio  $J_{ON}/J_{OFF}$ . Sans ajout de NPD, le ratio  $J_{ON}/J_{OFF}$  est supérieur à 5 000, ce qui est amplement suffisant pour utiliser ce genre de dispositif en tant que mémoires lumineuses (la limite de détection pour les mémoires étant de 100). L'amélioration du passage d'un état à l'autre semble être envisageable par exposition à la lumière. Des tests supplémentaires par spectroscopie d'impédance pourraient conduire à une meilleure compréhension des mécanismes à l'origine du phénomène de NDR. L'étude de la cinétique de ces derniers permettrait d'optimiser le protocole expérimental nécessaire au changement d'état (ON/OFF).

La stabilité des OLEDs bicouches sous différents stress a été étudiée. Les dispositifs ont ainsi été placés sous stress électrique et/ou thermique. Les résultats montrent que le stress électrique dégrade les OLEDs de façon rapide pendant les dix premières heures jusqu'à atteindre un régime stable de dégradation lente. L'augmentation de la tension des stress électriques fait apparaître une augmentation du courant en fonction du temps, suggérant un phénomène de diffusion d'ions métalliques (In<sup>3+</sup>) et/ou un échauffement par effet Joule des couches. Dans le cas du stress thermique, les temps de demi-vie sont près de 2 fois plus élevés pour les dispositifs dopés (500 h) que pour les non dopés (240 h). L'ajout d'un stress thermique au stress électrique accélère la dégradation qui fait chuter les temps de demi-vie. Le dopage de l'Alq<sub>3</sub> mène aussi à un mécanisme de charge/décharge réversible, que l'on attribue comme précédemment à l'apparition de chemins de conduction préférentiels dans la couche émissive. Ce phénomène peut être à l'origine de l'augmentation de stabilité des dispositifs dopés. Lors de cette étude, la stabilité a été étudiée sur des durées limitées (moins de 100 heures en moyenne), des tests complémentaires sur des durées

plus longues seraient intéressants à réaliser, ainsi que des essais de dégradation sous des stress thermiques à différentes températures, ou sous stress électrique à courant constant.

Enfin, le NPD a également été testé en tant que matrice pour le [Pt ttb]. Les OLEDs bicouches ont mené à l'obtention d'OLEDs de couleur jaune électro-chromiques. Un tel dispositif pourrait servir de capteur de tension et/ou de courant. Des tests en courant seraient alors à réaliser afin de déterminer avec précision le seuil de détérioration des OLEDs.

De nombreux tests sur des OLEDs intégrant le [Pt ttb] sont encore nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes impliqués dans ces dispositifs. Une étude plus approfondie de la cinétique du phénomène responsable de la NDR et de la dégradation réversible par spectroscopie d'impédance ou/et par stress électrique, thermique, ou lumineux (UV) conduirait à une meilleure maîtrise des caractéristiques des OLEDs dopées par le [Pt ttb]. Des dispositifs plus performants seraient alors réalisables par ce biais ainsi que par la modification de la structure utilisée. L'étude au sein du groupe Lumière et Matière sur le changement de la couche de PEDOT:PSS par une couche de MoO<sub>3</sub> a en effet démontré l'amélioration des caractéristiques des OLEDs, la couche de MoO<sub>3</sub> étant déposée par évaporation thermique et éliminant les problèmes liés au spin coating lors du dépôt du PEDOT:PSS. L'optimisation des performances est également possible par l'utilisation des cathodes CsF/Ca et LiF/Al qui présentent de meilleurs résultats que le Ca seul.

L'intégration du [Pt ttb] dans une structure de type ITO/MoO<sub>3</sub>/NPD:[Pt ttb] (19:1)/BALq/Alq<sub>3</sub>/Ca est actuellement à l'étude. BALq (Bis(8-hydroxy-2-méthylquinoline)-(4-phenylphenoxy)aluminium) étant un émetteur bleu, l'objectif est d'obtenir des OLEDs blanches performantes et stables à l'aide du [Pt ttb]. L'amélioration de ces dispositifs sera ensuite effectuée, et leur réalisation sur substrats souples pourra être testée.







# Protocoles expérimentaux

---

Toutes les synthèses réalisées au cours de ces travaux de thèse ainsi que la caractérisation des différents produits chimiques ont été effectuées au Laboratoire de Chimie et de Coordination (LCC). La fabrication des OLEDs et leur caractérisation ont été réalisées au Laboratoire PLAsma et Conversion d'Énergie (LAPLACE).

## 1. Outils de caractérisations

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) sont enregistrés sur un Bruker Avance 400. Les microanalyses sont effectuées à l'aide d'un appareil PerkinElmer 2400 série II Instrument. Les spectres d'absorption et d'émission sont mesurés respectivement à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis et d'un spectrofluoromètre Horiba Fluoromax-4. Les Analyses ThermoGravimétriques (ATG) et ThermoDifférentielles (ATD) sont réalisées avec une Thermobalance PerkinElmer Diamond TG/DTA sous azote, et la Calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC pour Differential Scanning Calorimetry) grâce à un DSC 204 Phoenix Netzsch.

Les mesures de voltampérométrie cyclique sont effectuées à l'aide d'un potentiostat Autolab PGSTAT100. Ces expériences se sont déroulées à température ambiante dans une cellule hermétique, spécialement conçue à cet effet, contenant trois électrodes, et reliée à une arrivée permettant la mise sous vide ou sous argon. L'électrode de référence est en calomel saturé (ECS) séparé de la solution par un compartiment-pont, la contre-électrode est constituée d'un fil de platine ayant une surface apparente et active de 1 cm<sup>2</sup>, et l'électrode de travail est un microdisque de platine (0,5 mm de diamètre). L'électrolyte support (nBu<sub>4</sub>N)[PF<sub>6</sub>] (Fluka, de pureté 99% « electrochemical grade »). Le dichlorométhane est purifié sous azote à l'aide d'un purificateur de solvants (Braun) avant utilisation. Le N,N-Diméthylformamide (DMF) est un solvant Puriss ACS (Aldrich) > 99,8%. Les solutions utilisées pour l'étude électrochimique sont typiquement de concentration 10<sup>-3</sup> M en complexe et de concentration 0,1 M en électrolyte support. Avant chaque mesure, les solutions sont dégazées par bullage à l'argon et l'électrode de travail est polie avec une machine de polissage (Presi P230).

Les données cristallographiques sont collectées à basse température (100(2) K) grâce à un diffractomètre Bruker Kappa Apex II. Il est équipé d'un refroidisseur à air 30 W microfocus, et utilise un MoK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ), ainsi qu'un refroidisseur Oxford Cryosystems Cryostream. Les scans Phi- et oméga- sont utilisés pour la récupération des données. La structure est déterminée par des méthodes directes avec SHELXS-97 [1].

La caractérisation des OLEDs est réalisée sous atmosphère inerte (azote), en boîte à gants. La conductivité de l'ITO est mesurée à l'aide d'une sonde quatre pointes Signatone's S-96MW Micropositioner. Les analyses en courant et en tension sont enregistrées à l'aide d'une source-mètre Keithley 2450. Les spectres d'électroluminescence, la luminance et les indices de rendu de couleurs (IRC) des OLEDs sont mesurés à l'aide d'un Spectroradiomètre JETI SpecBos 1201. Les mesures de spectroscopie d'impédance sont effectuées grâce à un Solarton Analytical ModuLab XM MTS modèle 2100A et d'une station sous pointe MPS150 Cascade Microtech Inc. Cette même station sous pointe permet les mesures de stress électrique couplé au stress thermique par l'utilisation d'un Linkam LTS 350.

## 2. Synthèse

**Généralités :** L'*o*-phénylènediamine (Aldrich), le 3,5-di-*tert*-butylsalicylaldéhyde (TCI) et le  $K_2PtCl_4$  (Strem Chemicals) sont utilisés sans purification supplémentaire, de même que les solvants sauf indication contraire. Les chromatographies sont effectuées avec de la silice 70-230 mesh (Aldrich).

Le [Pt(II) salophen] est synthétisé en suivant le protocole décrit par Che *et al.* [2]. Les spectres RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  obtenus sont similaires à ceux de la littérature [2]. Microanalyse ( $C_{20}H_{14}N_2O_2Pt$ ) : calculé C = 47,16 %, H = 2,77 %, N = 5,50 % ; trouvé : C = 46,60 %, H = 2,50 % et N = 5,48 %.

Le tetra-*tert*-butylsalophen (ou  $N,N''$ -bis-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene)-1,2-phenylenediamine) est synthétisé selon les conditions reportées par Wöltinger *et al.* [3]. Les spectres RMN  $^1H$  obtenus (*Figure annexe 1*) correspondent à ceux décrits par Wöltinger.

**[Pt(II)(tetra-*tert*-butylsalophen)] :** La synthèse du [Pt(II)(tetra-*tert*-butylsalophen)] est réalisée selon deux voies décrites ci-dessous, et en suivant la même méthode de purification.

Voie par micro-ondes : Dans un tube sont placés 216 mg (0,4 mmol) de tetra-*tert*-butylsalophen, 166 mg (0,4 mmol) de  $K_2PtCl_4$  et 66 mg (0,8 mmol) d'AcONa, auxquels est ajouté 4 ml de DMSO. Le tube est ensuite irradié avec des pulses de puissance de 200 W et de durée 30 secondes, selon un programme impliquant une contrainte de température devant rester entre 100 °C et 120 °C et un temps de manipulation d'une minute. Ce cycle est répété 5 fois. Le tube subit ce programme 4 fois au total en étant refroidi entre chaque passage. Un rendement d'environ 10% est obtenu.

Voie thermique : Dans un ballon sont placés 180 mg (0,33 mmol) de tetra-*tert*-butylsalophen, 138 mg (0,33 mmol) de  $K_2PtCl_4$  et 547 mg (0,66 mmol) d'AcONa. Le mélange est dissous dans 5

ml de DMSO. La solution est ensuite chauffée à 95 °C sous argon et sous agitation durant 48 heures.

**Purification :** Le produit ainsi obtenu est transvasé dans une ampoule à décanter à l'aide d'eau distillée (au moins 30 ml), puis récupéré à l'aide de dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) de façon totale. L'eau, qui était rouge du fait du produit, devient incolore une fois la totalité du produit récupéré. La solution de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est ensuite séchée sur du sulfate de magnésium ( $\text{MgSO}_4$ ) puis évaporée. Une colonne de gel de silice est alors réalisée. L'élution du tetra-*tert*-butylsalophen est réalisée à l'aide d'un mélange de 10% de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dans du pentane. Le complexe est élué avec un mélange de 20% de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dans du pentane avec un rendement de 40% pour la voie thermique.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  sont présentés respectivement en *Figure annexe 2* et *Figure annexe 3*.

### 3. Fabrication des OLEDs

**Généralités :** La fabrication des OLEDs commence par le nettoyage des substrats (verre recouvert d'ITO d'épaisseur 100 nm et de conductivité d'environ  $18 \Omega/\square$ , de taille 24 x 36 mm, Kintec), suivie d'un dépôt de PEDOT:PSS (CLEVIOS PJET HKV2 charge GSD) en salle blanche (ISO 4 classe 10 000). L'appareil UV ozone ( $\text{UVO}_3$ ) utilisé est un UVO-Cleaner® Model 42-220 Jelight Company Inc. Les couches organiques suivantes (NPD et  $\text{Alq}_3$  de qualité « sublimate grade », Kintec) sont déposées au sein d'un évaporateur Boc Edwards Auto 500, placé en boîte à gants sous azote, et contenant deux sources basses températures (Edwards) et des capteurs à quartz (Inficon, modèle 103220) de 6 MHz en or. Il en est de même pour le dépôt de la cathode (Ca de pureté 99,99%, Aldrich). Les densités et les impédances acoustiques utilisées sont respectivement 1,21 et 8,8 pour NDP, 1,45 et 8,8 pour  $\text{Alq}_3$ , et 1,55 et 2,6 pour Ca.

**Nettoyage des substrats :** Les substrats sont rincés avec de l'acétone. Un dégraissage manuel de la surface est ensuite effectué à l'aide d'un mélange d'eau désionisée et de liquide de nettoyage, chauffé à 50 °C. Les substrats sont rincés à l'eau désionisée, puis séchés à l'azote. Ils subissent un traitement  $\text{UVO}_3$  de 10 minutes.

**Dépôt du PEDOT:PSS :** Le PEDOT:PSS est filtré sur une membrane de porosité 1,2  $\mu\text{m}$ , lors de son dépôt par spin coating à une vitesse de 2500 trs/min, avec une accélération de 2000 trs/min, et de durée 30 secondes. Les substrats subissent un recuit de 10 minutes à 100 °C. Les plots d'ITO sont « dégagés » à l'aide d'eau désionisée et de « lingettes » spéciales salles blanches, puis les substrats sont séchés à l'azote. Les substrats sont placés en boîte à gants.

**Dépôt des couches organiques et de la cathode** : Avant le dépôt, un recuit de 5 à 10 minutes à 100 °C est réalisé. Le vide au sein de l'évaporateur lors des dépôts est inférieur à  $10^{-5}$  mbar. La vitesse de déposition des complexes se situe entre 0,02 et 0,05 nm/s, impliquant une vitesse de déposition de l' $\text{Alq}_3$  et du NPD comprise entre 0,4 et 1 nm/s. Lors de la réalisation d'OLEDs bicouches NPD/ $\text{Alq}_3$  non dopées, le vide n'est pas cassé entre les deux dépôts. Cependant, l'évaporateur est remis à la pression atmosphérique entre les dépôts lorsque l'une des couches est dopée.

Lors du dépôt de la cathode, les conditions de vide sont les mêmes que précédemment et le vide est systématiquement rompu entre le dépôt précédent et celui-ci. La vitesse de dépôt de la cathode se situe entre 0,05 et 0,1 nm/s.

---

## Références

- [1] G.M. Sheldrick, A short history of SHELX, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 64 (2008) 112–122. doi:10.1107/S0108767307043930.
- [2] C. Che, C. Kwok, S.-W. Lai, A.F. Rausch, W.J. Finkenzeller, N. Zhu, H. Yersin, Photophysical Properties and OLED Applications of Phosphorescent Platinum(II) Schiff Base Complexes, *Chem. - A Eur. J.* 16 (2010) 233–247. doi:10.1002/chem.200902183.
- [3] J. Woltinger, J. Woltinger, J.E. Backvall, J.E. Backvall, A. Zsigmond, A. Zsigmond, Zeolite-encapsulated cobalt salophen complexes as efficient oxygen-activating catalysts in palladium-catalyzed aerobic 1,4-oxidation of 1,3-dienes, *Chem. Eur. J.* 5 (1999) 1460–1467. doi:10.1002/(SICI)1521-3765(19990503)5:5<1460::AID-CHEM1460>3.0.CO;2-I.

## Annexe

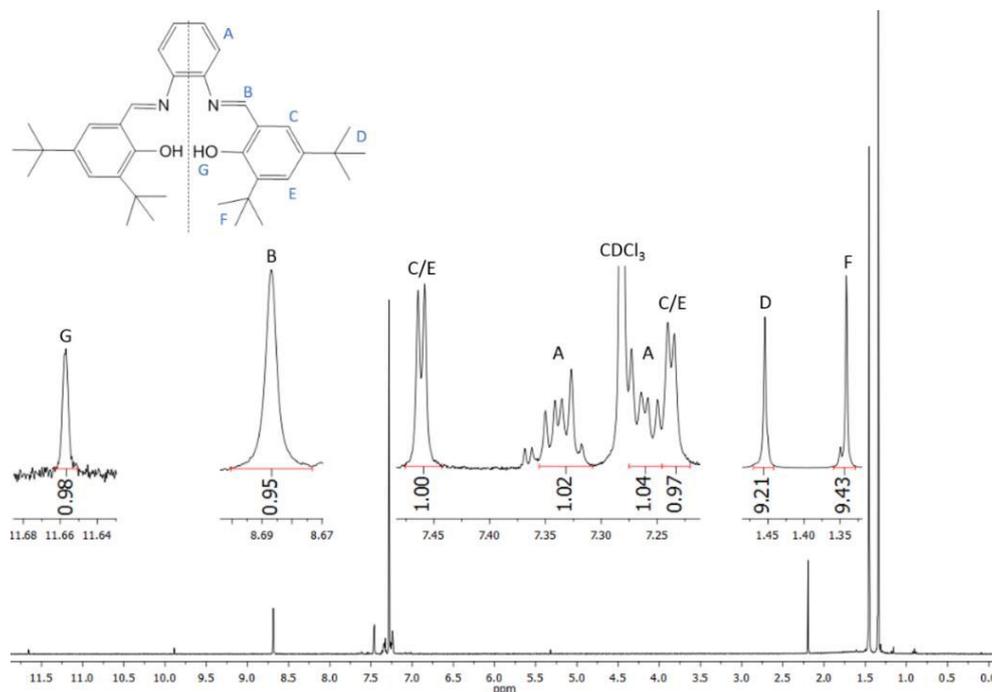


Figure annexe 1 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de la base de Schiff  $N,N''$ -bis-(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-1,2-phenylenediamine) (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C)

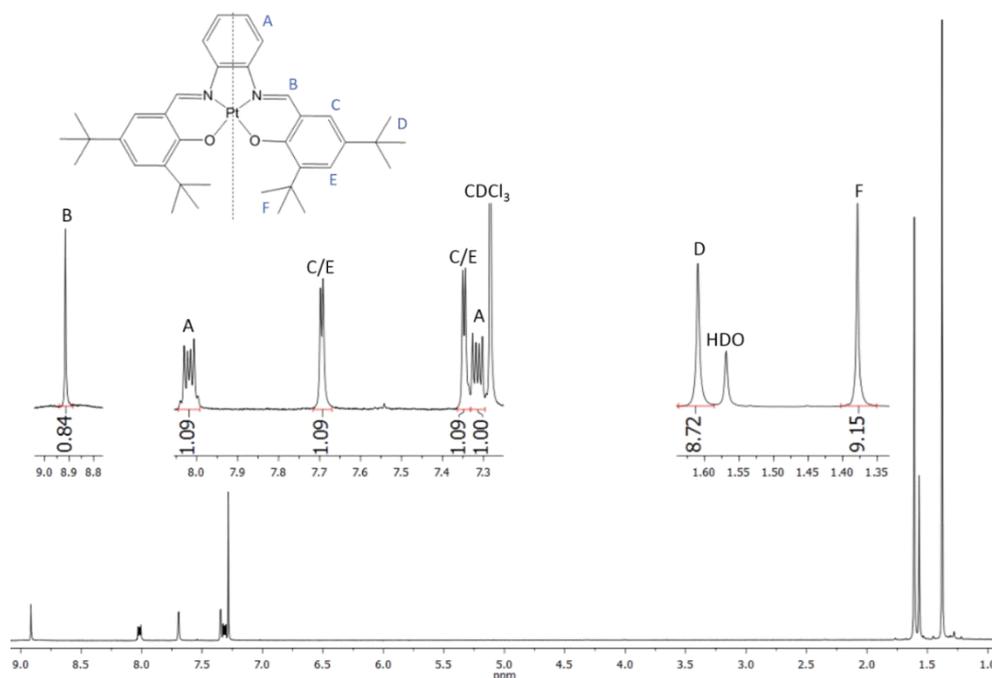


Figure annexe 2 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du  $[\text{Pt}(\text{II})(\text{tetra-tert-butylsalophen})]$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C)

RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta=8.92$  (s, 2H; HC=N), 8.03-8.01 (m, 2H), 7.69 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 7.35 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 7.32-7.30 (m, 2H), 1.61 (s, 18H; *tert*-Bu), 1.38 ppm (s, 18H; *tert*-Bu).

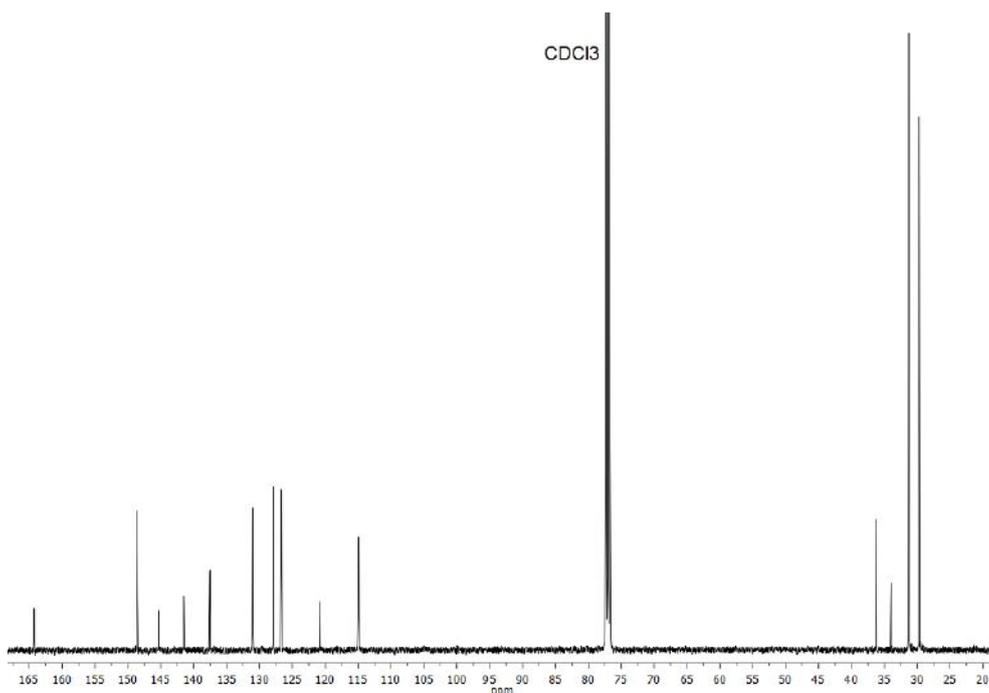


Figure annexe 3 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du  $[\text{Pt}(\text{II})(\text{tetra-tert-butylsalophen})]$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C)

RMN  $^{13}\text{C}$  RMN :  $\delta=164.3, 148.6, 145.3, 141.5, 137.5, 131.0, 127.9, 126.7, 120.8, 114.9, 36.2, 34.0, 31.3, 29.7$  ppm.

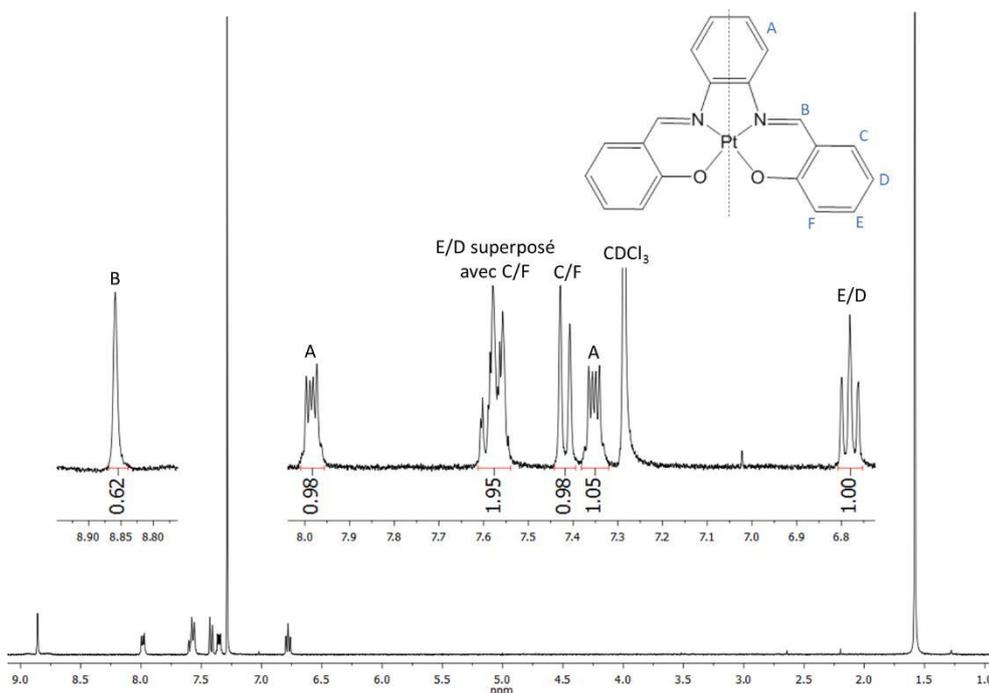


Figure annexe 4 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du  $[\text{Pt}(\text{II}) \text{salophen}]$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)

RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta=8.86$  (s, 2H; HC=N), 8.00-7.97 (m, 2H), 7.60-7.55 (t+d,  $J = 2.5$  Hz, 2H+2H), 7.42 (d,  $J = 2.5$  Hz, 2H), 7.36-7.34 (m, 2H), 6.79-6.76 (t, 2H).

## Microanalyse

- [Pt(II)(tetra-*tert*-butylsalophen)] (C<sub>36</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pt) : calculé C = 58,92%, H = 6,32% et N = 3,82% ; trouvé : C = 58,89%, H = 6,19% et N = 3,72%.
- [Pt(II) salophen] (C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pt) : calculé C = 47,16 %, H = 2,77 %, N = 5,50 % ; trouvé : C = 46,60 %, H = 2,50 % et N = 5,48 %

Tableau annexe 1 : Angles de contact d'une goutte d'eau en fonction sa taille sur une surface d'ITO traitée

Taille goutte (μm)	Angle (°)
100	22.9
75	21.9
50	22.2

Tableau annexe 2 : Angles de contact d'une goutte d'eau ou de PEDOT:PSS en fonction de sa taille sur une surface d'ITO traitée

Liquide	Taille goutte (μm)	Angle (°)
Eau	100	22.9
	75	21.9
Pedot	100	30.6
	75	30

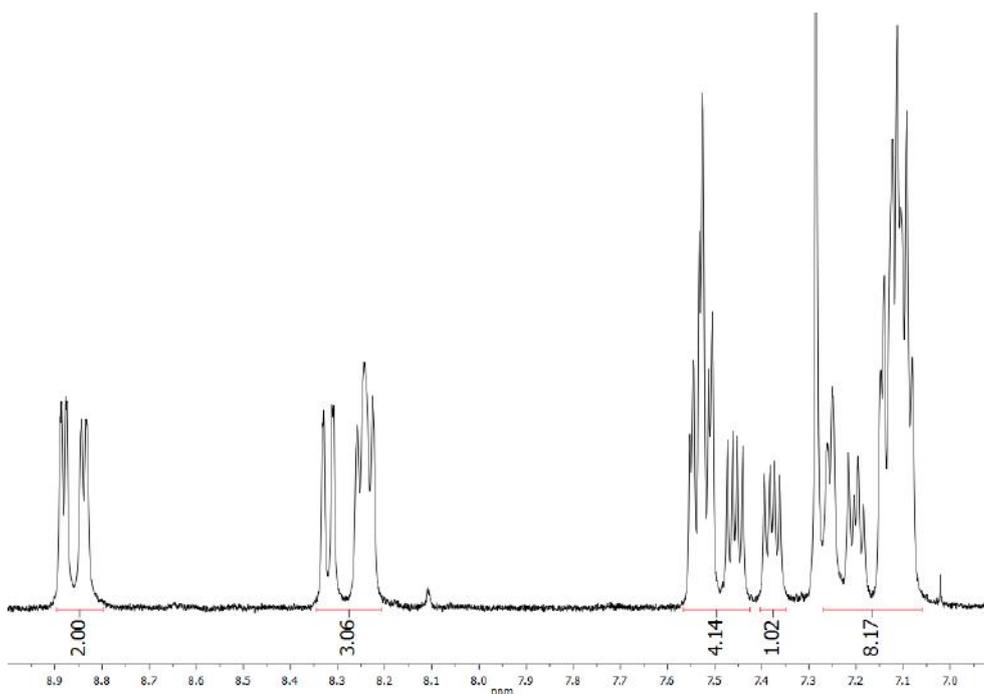


Figure annexe 5 : Spectre RMN <sup>1</sup>H de l'Alq<sub>3</sub> (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C)

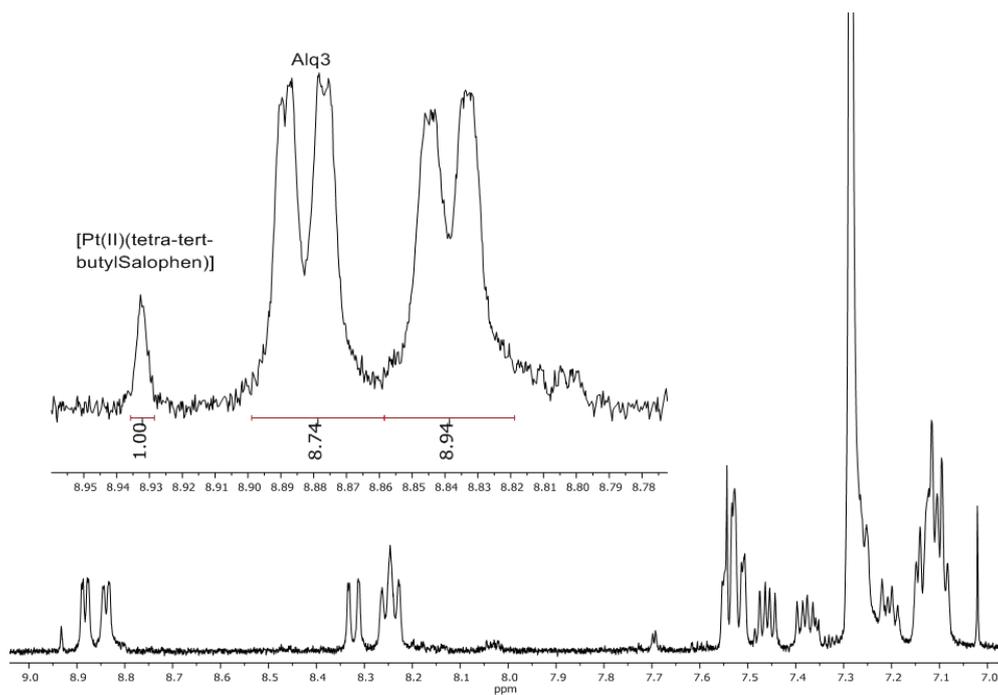


Figure annexe 6 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'un film solubilisé d' $\text{Alq}_3$ :[Pt dtb] (19:1) (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C)

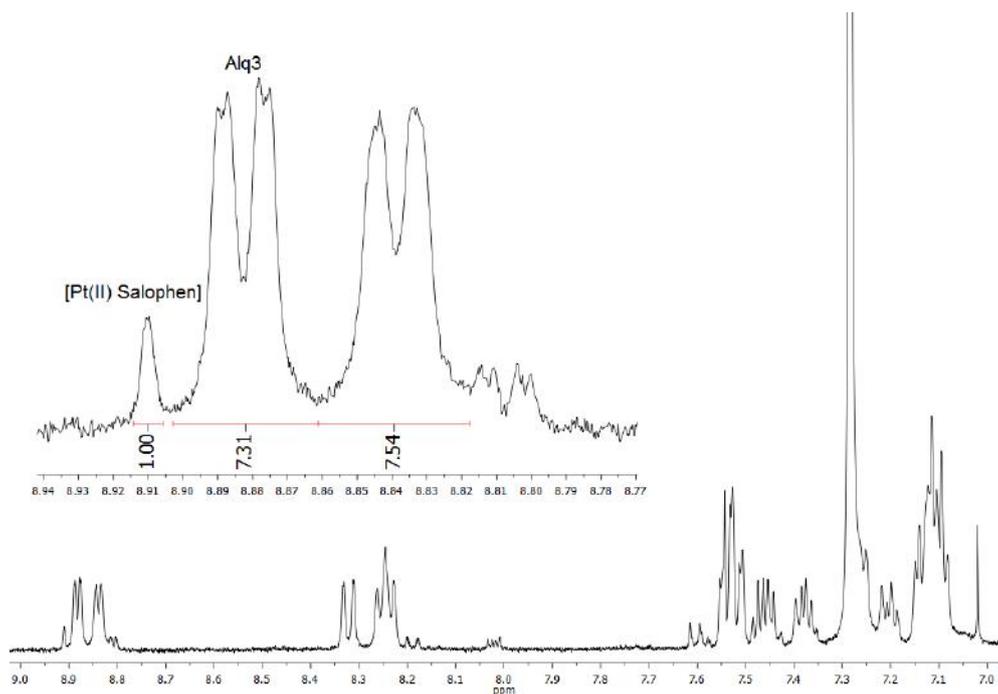


Figure annexe 7 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'un film solubilisé d' $\text{Alq}_3$ :[Pt sal] (19:1) (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C)

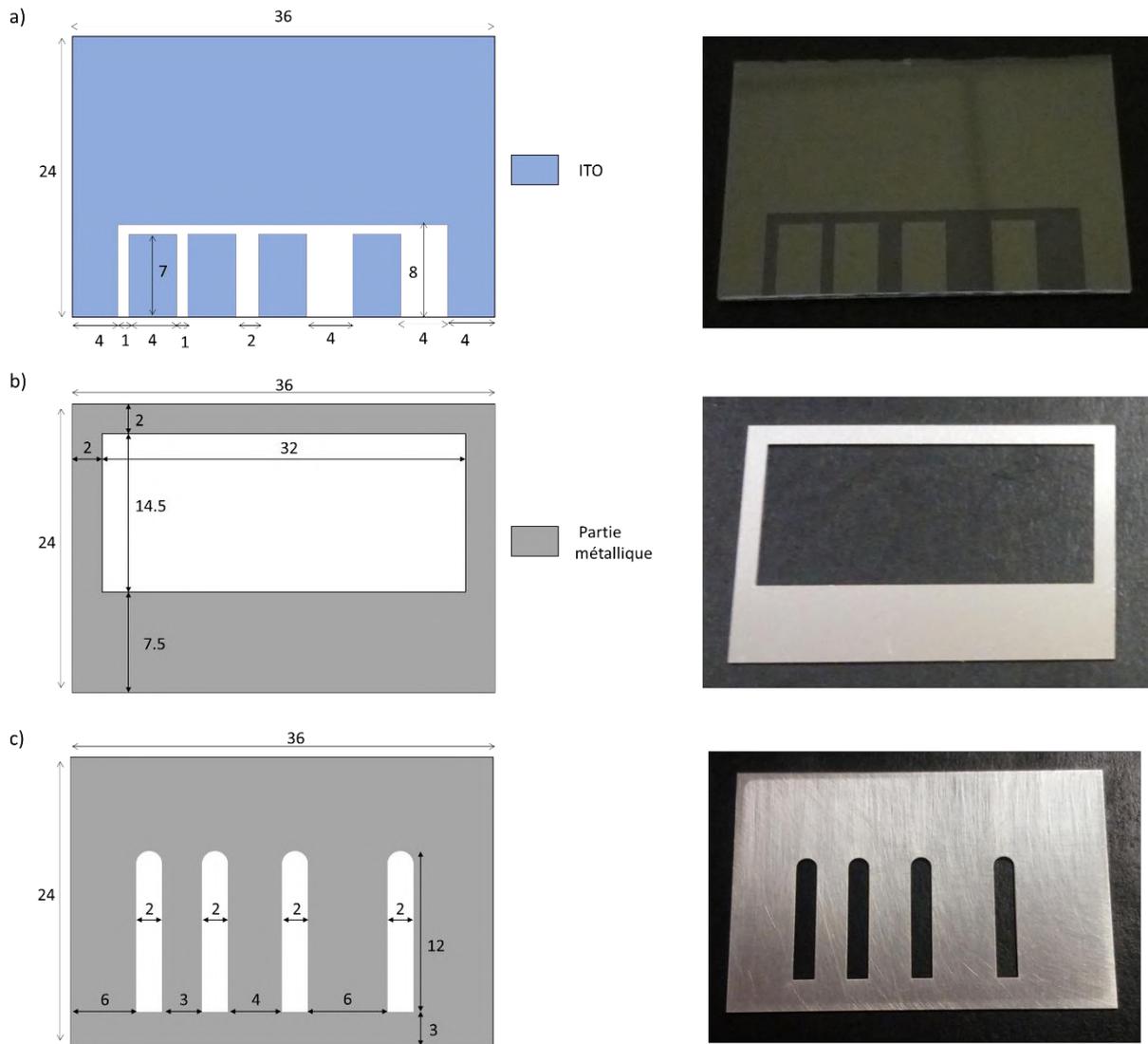


Figure annexe 8 : Dessin, avec les côtes en millimètres, et photos des substrats d'ITO (a) et des caches utilisés pour les dépôts de couches organiques (b) et de la cathode (c)

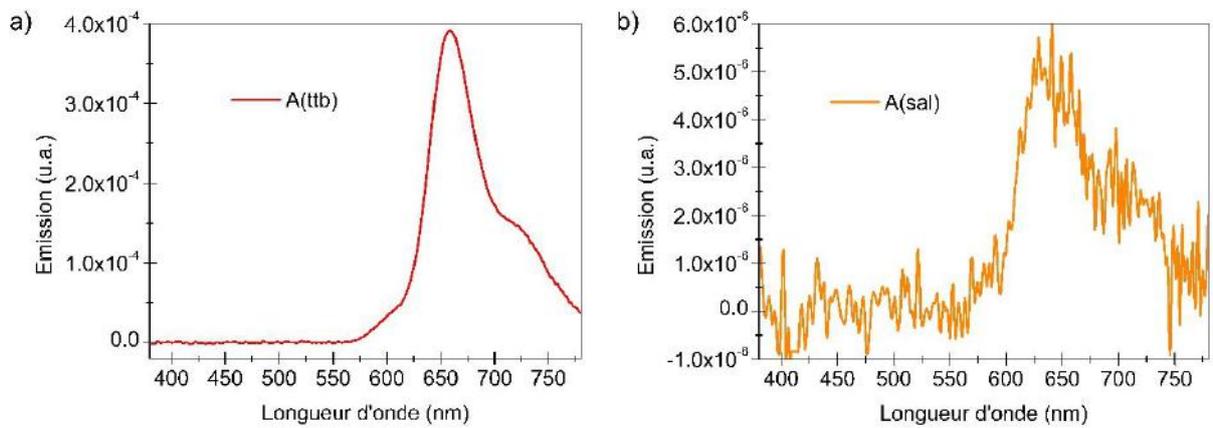


Figure annexe 9 : Spectres d'électroluminescence de **A(ttb)** (a) et de **A(sal)** (b) réalisés à 14 V

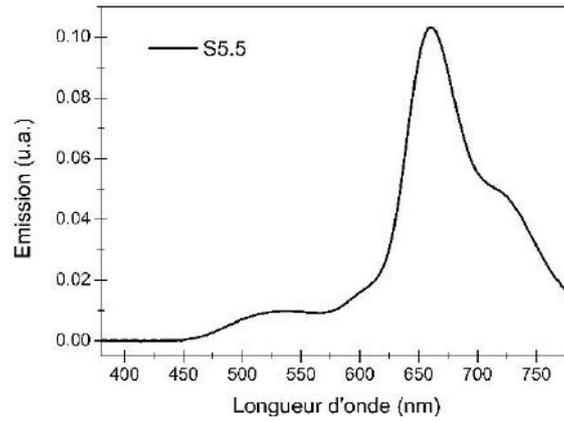


Figure annexe 10 : Spectre d'électroluminescence de **S5.5** réalisé à 14 V

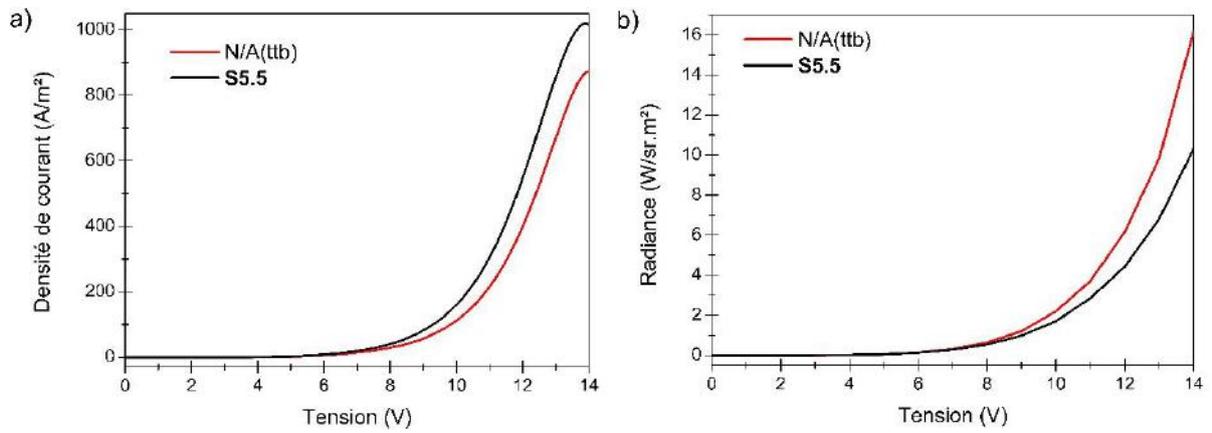


Figure annexe 11 : Comparaison des courbes  $J/V$  (a) et  $L_e/V$  (b) de **N/A(ttbb)** et **S5.5**

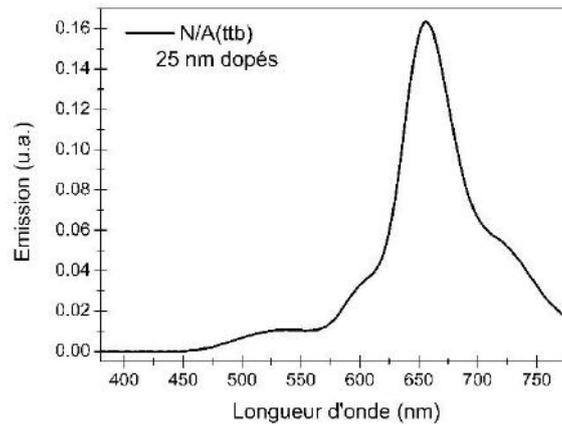


Figure annexe 12 : Spectres d'électroluminescence d'une OLED de structure ITO(100 nm)/MoO<sub>3</sub>(10 nm)/NPD(55 nm)/Alq<sub>3</sub>:[Pt ttbb](25 nm)/Alq<sub>3</sub>(60 nm)/Ca(100 nm)

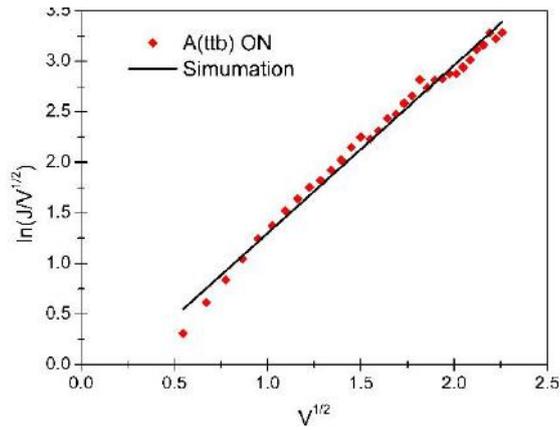


Figure annexe 13 : Courbe J/V expérimentale de **A(ttb)** à l'état ON dans la région 0-5 V qui fit le modèle de conduction de Poole-Frenkel ( $\ln(J/V^{1/2}) \propto V^{1/2}$ )

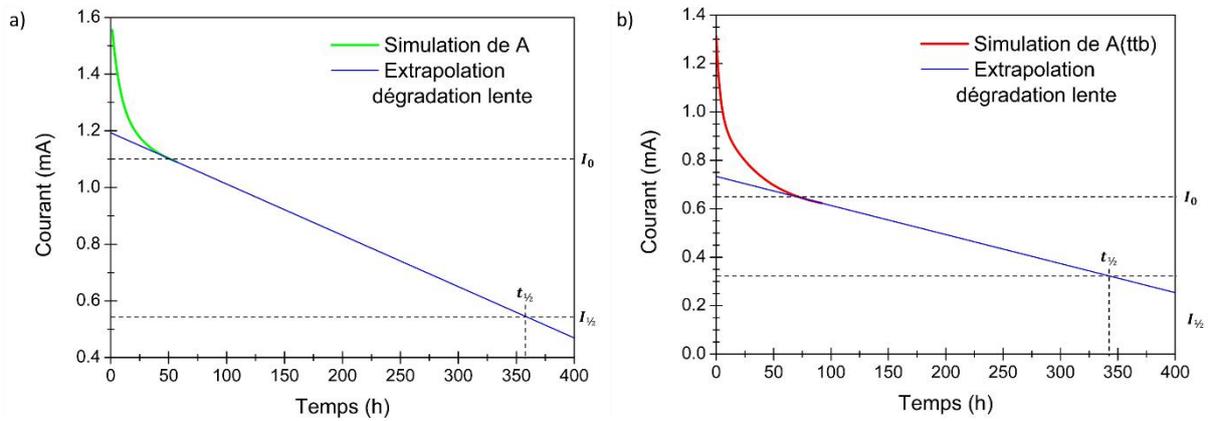


Figure annexe 14 : Extrapolation des courbes de tendance de dégradation lente de **A** (a) et **A(ttb)** (b) pour un stress électrique de 8 V afin de déterminer leur temps de demi-vie

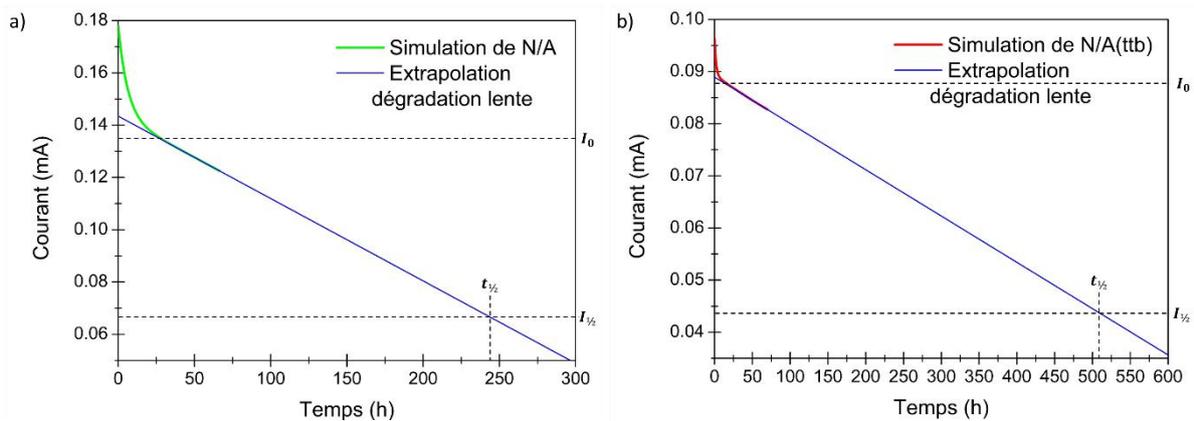


Figure annexe 15 : Extrapolation des courbes de tendance de dégradation lente de **N/A** (a) et **N/A(ttb)** (b) pour un stress électrique de 8 V afin de déterminer leur temps de demi-vie

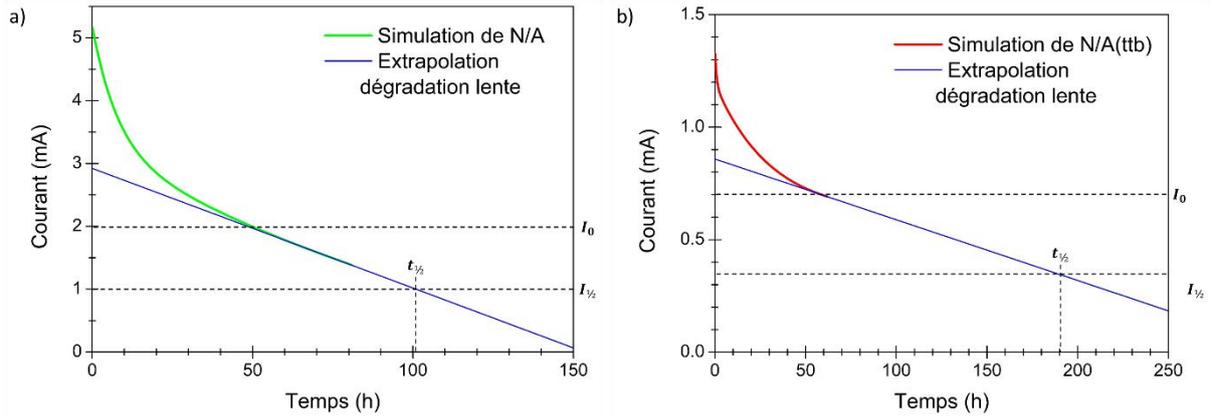
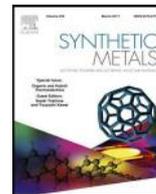


Figure annexe 16 : Extrapolation des courbes de tendance de dégradation lente de **N/A** (a) et **N/A(ttb)** (b) pour un stress électrique de 8 V et un stress thermique de 80 °C afin de déterminer leur temps de demi-vie



Contents lists available at ScienceDirect

## Synthetic Metals

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/synmet](http://www.elsevier.com/locate/synmet)

# Investigation of a sterically hindered Pt(II) complex to avoid aggregation-induced quenching: Applications in deep red electroluminescent and electrical switching devices



Benoît Blondel<sup>a,b,c,d</sup>, Florian Delarue<sup>a,b,c,d</sup>, Manuel Lopes<sup>a,b</sup>, Sonia Ladeira-Mallet<sup>c,d</sup>, Fabienne Alary<sup>e,\*\*\*</sup>, Cédric Renaud<sup>a,b,\*</sup>, Isabelle Sasaki<sup>c,d,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Université de Toulouse; UPS, INP; LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie), 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France

<sup>b</sup> CNRS; LAPLACE, F-31062 Toulouse, France

<sup>c</sup> CNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), 205 route de Narbonne, BP 44099, F-31077 Toulouse Cedex 4, France

<sup>d</sup> Université de Toulouse, UPS, INPT, F-31077 Toulouse Cedex 4, France

<sup>e</sup> Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, UMR5626, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 21 November 2016

Received in revised form 9 February 2017

Accepted 27 February 2017

Available online xxx

## Keywords:

Platinum(II) complexes

Schiff bases

Steric hindrance

DFT

Electroluminescence

Negative differential resistance

## ABSTRACT

Thanks to its deep-red emission, [Pt(II)(tetra-*tert*-butylSalophen)] **1** is used as a dopant in Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium (Alq<sub>3</sub>) for the fabrication of organic light-emitting diodes (OLEDs). This complex is compared to the alike [Pt(II) Salophen] **2**. Energy levels of HOMO and LUMO determined by cyclic voltammetry and DFT calculation are in good accordance for energy transfer from Alq<sub>3</sub> to **1** or **2**. A stable color (Commission Internationale de l'Energie (CIE) coordinates of (0.69, 0.3)) with performance (605 Cd/m<sup>2</sup> and 755 A/m<sup>2</sup> at 14 V) and an external quantum efficiency (EQE) of 21% were obtained when adding N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPD) as hole collector. Opto-electrical studies evidence an improvement of the electroluminescence performance due to the reduction of the aggregation-induced quenching in complex **1** based thin solid film. Furthermore, a negative differential resistance (NDR) characteristic is observed on monolayer based devices at low voltage region upon electrical driving stress, with an ON/OFF current ratio higher than 10<sup>3</sup>, suggesting a potential application in organic memory devices.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Phosphorescent metal complexes have attracted considerable attention in the development of high-performance electroluminescent devices [1–5]. Indeed coordination of heavy metals increases the rate of radiative decay from triplet states by enhancing intersystem crossing from singlet to triplet states thanks to spin–orbit coupling [6]. In particular, organic light emitting diodes (OLEDs) with 100% internal quantum yield could be theoretically achieved by using phosphorescent dyes in which

both singlet and triplet excited states participate [7]. Due to the broad variety of available ligands, metal–organic complexes are considered as promising materials for industrial and practical applications [3] such as OLEDs [8–11]. Increasing the rigidity of the ligands leads to complexes with less participation of non-radiative decay and therefore to more efficient devices [12,13]. Among the various ligands used in the metal complexes, Schiff base ligands were widely developed because they are easily obtained, and can be modified in different ways [14–16]. As a consequence, the physical and photophysical properties, such as color tunability of the corresponding complexes can be easily adjusted [15,17,18]. Moreover, increasing the rigidity of the ligands with tetradentate Schiff bases, provides Pt(II) complexes with high thermal stability [17,18]. In particular, Pt(II) Salophen-type complexes have shown interesting photophysical features: they absorb and emit in the red region, with high emissive quantum yields [19], which make them efficient materials in light emitting devices. In fact, Pt(II) complexes emitting in the deep red/NIR wavelength region have stimulated particular interest for practical applications such as

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author at: CNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), 205 route de Narbonne, BP 44099, F-31077 Toulouse Cedex 4, France.

\*\*\* Corresponding author at: Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, UMR5626, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France.

E-mail addresses: [fabienne.alary@irsamc.ups-tlse.fr](mailto:fabienne.alary@irsamc.ups-tlse.fr) (F. Alary), [cedric.renaud@laplace.univ-tlse.fr](mailto:cedric.renaud@laplace.univ-tlse.fr) (C. Renaud), [isabelle.sasaki@lcc-toulouse.fr](mailto:isabelle.sasaki@lcc-toulouse.fr) (I. Sasaki).

biomedical uses, security or telecommunications [20]. Due to their simple integration, possible cost-effective and potential miniaturization, deep red OLEDs are considered as a promising laptop sources for biosensors [21–23] and could be useful in phototherapy [24]. However, as compared to the other colors, the design of deep red emitters is more difficult in accordance with the energy gap law [25–27], since a loss in quantum efficiency in the saturated-red region by self-quenching and triplet-triplet annihilation (TTA) is often observed [28–33]. Nevertheless, the trade-off issue between efficiency and color purity of OLEDs especially within deep red/NIR region should still be solved [20].

Due to their high stability under ambient conditions (*i.e.* room temperature and atmospheric pressure), Pt(II) Schiff base complexes were used as dopants in electrophosphorescent materials for robust OLEDs emitting from yellow to red [17,34–37].

By promoting intermolecular ligand–ligand and/or metal–metal interactions [38] the planar geometry around the platinum atom favors aggregation and leads to quenching of emission. Thereby, the performance of Pt(II)-based OLEDs exhibits strong dependence on dopant concentration, limiting the optimized doping concentration below 5 wt.% [34,37,39]. We also have to keep in mind that some of reported Pt(II) complexes exhibit relatively long emission lifetimes, which might cause saturation of emissive sites, and be involved in TTA, particularly at high current density [40].

In this study, investigations based on materials design, photo-physical and electroluminescence properties of symmetric Pt(II) Schiff base complexes as deep red emitters, are reported. Herein, the impact of *tert*-butyl substitution on chemical and photo-physical properties of Pt(II) Salophen complexes is explored. *Tert*-butyl substituents are chosen in order to reduce excimer formation by precluding aggregation as already proposed by Che [34] and Wong [36]. In this work, [Pt(II) Salophen] **2** is also studied as a reference for comparison. Light emitting devices with an emission wavelength extended into the near IR spectral region have been fabricated by using Pt(II) complexes as dopants in Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium(III) (Alq<sub>3</sub>) which emits a green light with a maximum of emission centered between 520 nm and 550 nm [41]. As the emission band of Alq<sub>3</sub> (host) overlaps the visible absorption band of the platinum(II) Salophen type complexes (guest) an energy transfer from host to guest (Förster transfer [42]) is potentially allowed.

The paper is organized as follows: we first describe the experimental and theoretical frameworks used to characterize and to evaluate the performance of the two Pt(II) complexes **1** and **2** (Scheme 1) from a molecular level to a single emitting layer based device. Then, we discuss the absorption and emission spectra, assign the main electronic transitions by TD-DFT and characterize

the lowest triplet state by DFT. Electrochemical data complete the energy level diagram of the complexes. A comparative investigation on opto-electronical properties is carried out on electrophosphorescent OLEDs obtained by doping Alq<sub>3</sub> host matrix with Pt(II) complexes **1** and **2**. Finally, the electrical features of various devices of Pt(II) complexes are discussed in relation within the photo/electro-chemical analyses of the two complexes.

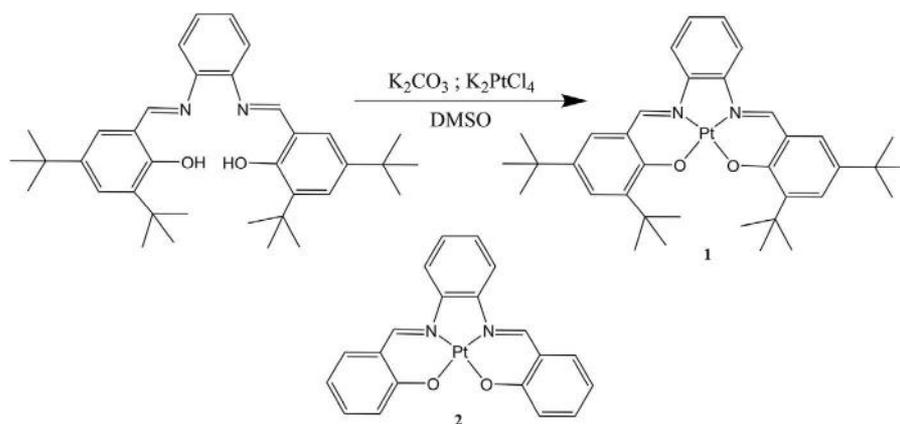
## 2. Experimental

### 2.1. Materials and measurements

Salicylaldehyde, 3,5-di-*tert*-butylsalicylaldehyde and 1,2-phenylenediamine were used as received from Aldrich or TCI. K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> was provided by Strem Chemicals. Tetra-*tert*-butyl-salophen (N, N''-bis-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene)-1,2-phenylenediamine) was synthesized as previously reported [43a]. All reactions were performed under Ar atmosphere. Chromatographies were carried out on silica gel 70-230 mesh from Aldrich. Solvents were used as received from commercial sources, unless otherwise stated.

Elemental analyses were performed with a Perkin Elmer 2400 serie II Instrument. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were obtained at 298 K in CDCl<sub>3</sub> or (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO taking as internal reference and were recorded on a Bruker Avance 400 (400 MHz for <sup>1</sup>H NMR and 100 MHz for <sup>13</sup>C NMR). Absorption and emission spectra were measured with a Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis spectrometer and a Horiba Fluoromax-4 spectrofluorometer respectively. Thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) were realized with a Thermobalance PerkinElmer Diamond TG/DTA under nitrogen atmosphere. Differential Scanning Calorimetry was performed with a DSC 204 Phoenix Netzsch.

Voltammetric measurements were carried out with a potentiostat Autolab PGSTAT100. Experiments were performed at room temperature in a homemade airtight three-electrode cell connected to a vacuum/argon line. The reference electrode consisted of a saturated calomel electrode (SCE) separated from the solution by a bridge compartment. The counter electrode was a platinum wire of *ca* 1 cm<sup>2</sup> apparent surface. The working electrode was a Pt microdisk (0.5 mm diameter). The supporting electrolyte (nBu<sub>4</sub>N) [PF<sub>6</sub>] (Fluka, 99% puriss electrochemical grade) was used as received and simply degassed under argon. Dichloromethane was purified under nitrogen atmosphere using solvent purification equipment (Braun) prior to use. N,N-Dimethylformamide (DMF) was Puriss ACS reagent (Aldrich) > 99.8%. The solutions used for the electrochemical studies were typically 10<sup>-3</sup> M in complex compound and 0.1 M in supporting electrolyte. Before each measurement, the solutions were degassed by bubbling Ar and the working electrode was polished with a polishing machine (Presi P230).



Scheme 1. Synthesis of [Pt(II)(tetra-*tert*-butylSalophen)] **1** and structure of [Pt(II) Salophen] **2**.

Crystallographic data were collected at low temperature (100 (2)K) on a Bruker Kappa Apex II diffractometer equipped with a 30 W air-cooled microfocus, using MoK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), and an Oxford Cryosystems Cryostream cooler device. Phi- and omega- scans were used for data collection. The structure was solved by direct methods with SHELXS-97 [44]. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically by means of least-squares procedures on F<sup>2</sup> with the aid of the program SHELXL-971. The H atoms were refined isotropically at calculated positions using a riding model.

## 2.2. Synthesis of platinum(II) complexes

[Pt(II)(tetra-*tert*-butylSalophen)], labeled **1**, was prepared by following the synthetic procedure described by Hasenknopf [43] [43b]. Under argon, 700 mg of N,N'-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene)-1,2-phenylenediamine (1.29 mmol, 1 eq), K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (536 mg, 1.29 mmol, 1 eq) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (535 mg, 3.87 mmol) were dissolved in anhydrous and previously degassed DMSO with a stream of argon for 30 min. After heating the mixture at 80 °C for 18 h, water was added and the precipitate was filtered off, thoroughly rinsed with water and dried in a desiccator. The crude product was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>: pentane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (70/30)) and yielded **1** as a red solid (400 mg, 39%). [Pt(II) Salophen], **2**, was synthesized as previously reported [34,37] (Scheme 1 and Supplementary Information Figures S1 and S2).

## 2.3. DFT calculations

Electronic structure calculations of the ground state and of the lowest triplet state were performed using the B3LYP functional as implemented in Orca 3.0 [45] together with Grimme's D3(BJ) [46,47] model to add molecular mechanics damped dispersion. Effective core potential and its associated TZVPP basis set [48] were used for the Pt atom and a triple- $\zeta$  quality basis set including one polarization function was attributed to the C, N, O atoms (TZVP) [48] while a double- $\zeta$  quality basis set also including one polarization function was used for H (SVP). In a first step, geometry optimizations were performed without any symmetry constraint in chloroform using the conductor like screening model (COSMO) [49] and the nature of the stationary point was checked by vibrational analysis. TD-DFT calculations were conducted, with the same density functional and basis set, to compute the first 20 transitions in chloroform. Plots of the intensity vs. excitation energy were obtained with the orca\_mapspc program that applies Gaussian-type lineshape function to the calculated transitions with a defined full-width-half-maximum of 1200 cm<sup>-1</sup>. The nature of the transitions was determined using natural transition orbitals [50,51]. U-DFT calculation of the lowest triplet state leads to an unsymmetrical spatial distribution of the molecular orbitals and therefore to a localized spin density. To check the validity of our calculation we have conducted calculation in C<sub>2v</sub> symmetry. Vibrational analysis of this optimized C<sub>2v</sub> triplet state clearly indicates that this structure is not a minimum on the triplet potential energy surface. The imaginary frequency ( $-250 \text{ cm}^{-1}$ ) corresponds to a deformation, which leads to the previously localized triplet state, confirming the unsymmetrical character of the lowest triplet state.

The  $\Delta$ SCF approach has been used to calculate the 0-0 transition energy ( $E_{0-0}$ ) and the vertical energy ( $E_{\text{vert}}$ ). The first one represents the energy difference between the ground state and the lowest triplet state at their respective optimized geometry.  $E_{\text{vert}}$  is obtained by calculating the difference between the energy of the optimized triplet state and the energy of the ground state at the optimized triplet geometry.

Although all the calculations were performed on both complexes, theoretical part focuses on [Pt(II)(tetra-*tert*-butylSalophen)] properties as calculation on [Pt(II)Salophen] has been previously reported [52].

## 2.4. Fabrication of devices

Patterned indium tin oxide (ITO) coated glass substrates from Kintec (100 nm and sheet resistivity about 18  $\Omega$ /sq at room temperature) was used as a transparent anode. The ITO glass substrates were cleaned sequentially with acetone, with soap in deionized water at 50 °C, then rinsed with deionized water and dried under flowing nitrogen followed by UV ozone-cleaning (UVO-Cleaner<sup>®</sup> Model 42-220 Jelight Company Inc.) for 10 min. All the cleaning was realized in a cleanroom.

A 20 nm thick poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate layer (PEDOT:PSS) (CLEVIOS PJET HKV2 charge GSD) was spin coated on top of ITO glass substrates and was annealed at 100 °C for 10 min.

Thin layers of N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPD) and tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium (Alq<sub>3</sub>) (sublimated grade purchased from Kintec) were used as the hole and electron transporting layers respectively. A 150-nm thick calcium layer (99.99% from Aldrich) was used as the cathode. NPD, Alq<sub>3</sub> and calcium were deposited by thermal evaporation under high vacuum ( $< 10^{-5}$  mbar), at respectively 9  $\text{\AA}/\text{s}$ , 1  $\text{\AA}/\text{s}$  and 0.5  $\text{\AA}/\text{s}$ . The doping of the emissive layer was performed by co-evaporation of Alq<sub>3</sub>-based host material and Pt(II) complexes. The doping rate is obtained by adjusting a constant speed ratio of about twenty between host and guest materials (close to 1  $\text{\AA}/\text{s}$  for Alq<sub>3</sub> and 0.055  $\text{\AA}/\text{s}$  for **1** or **2**). An *in situ* quartz crystal was used to monitor the thickness of the layer depositions with an accuracy of 5%. The effective surface of the tested OLEDs is 18.3 mm<sup>2</sup>.

Characterizations of the OLEDs were obtained under inert atmosphere. ITO sheet resistance was measured four probes instrument. Current-voltage measurements were carried out using current-voltage source. The electroluminescence (EL) spectra, the luminance and color rendering index (CRI) of the OLEDs were measured by using the Spectroradiometer (JETI SpecBos 1201).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Synthesis and thermal properties

Complexes **1** [34] and **2** [37] were obtained by reacting the platinum salt with the ligand in the presence of a base in DMSO under heating at 80 °C overnight. Incorporation of *tert*-butyl groups enhanced solubility of Pt(II) complexes in most common organic solvents [34,36].

Therefore, synthetic yield of the more soluble complex **1** decreases because it does not precipitate as soon as it is obtained and some ligand remains unreacted as confirmed by <sup>1</sup>H NMR of the crude product. Increasing the reaction time or the temperature does not improve the yield. Purification was carried out by chromatography.

As observed on the ligands (melting point (Mp) of tetra-*tert*-butylSalophen = 195 °C and of Salophen = 163 °C) the Pt(II) complex **1** is expected to be thermally stabilized with respect to complex **2** as established by thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA). Indeed, both complexes show high thermal stability with degradation temperature ( $T_d$ ) of 390 °C for **1** and 375 °C for **2** (see Supplementary Information Figures S3 and S4). No glass transition was observed in differential scanning calorimetric experiments (DSC) (see Supplementary Information Figure S5) up to 250 °C, highlighting that the glass-transition

temperatures ( $T_g$ ) of these platinum(II) complexes are above 250 °C.

The molecular structure of **1** was determined by X-ray crystallography and was reproduced by DFT calculation.

### 3.2. Crystal structure and DFT calculation

The complex **1** crystallizes in the monoclinic space group  $P21/c$  with  $a = 13.116(6)$  Å,  $b = 15.792(8)$  Å,  $c = 18.149(9)$  Å and  $\beta = 96.752$  (13)°. The platinum center adopts a square-planar geometry (N–Pt–N = 83.75(7)°, O–Pt–O = 85.15(6)°) (Fig. 1a). The Pt–N and Pt–O distances are comparable to those reported for platinum complexes (1.951(2)–1.955(2) Å and 1.989(1)–1.990(2) Å). In the crystal structure, the molecules are arranged in pairs in a head-to-tail fashion, with a distance between two molecular planes of 3.53 Å, which is greater than that described by Che et al. [34] for **2** (3.34 Å). In addition,  $\pi$ – $\pi$  interactions between phenylene and phenoxide groups are not observed (Fig. 1b). (Crystal packing diagram present in Supplementary Information Figures S6.) The optimized structures of **1** in its ground state ( $S_0$ ) and in its lowest triplet state ( $T_1$ ) are summarized in Table 1.

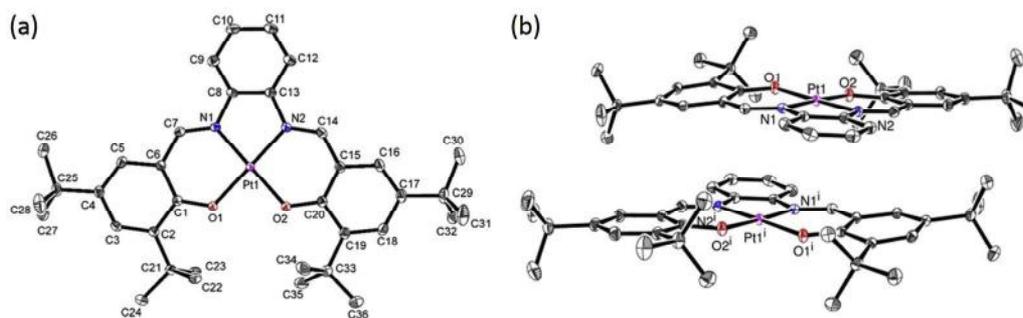
As shown in Table 1, computed geometrical parameters and the X-ray crystallography data structure compare well, with negligible differences (within <0.025 Å and within <1.5°). The nature of the

substituent has a slight effect on the MOs. Frontier orbitals are very similar for the two complexes, they have the same nature, only energies are slightly affected, which is consistent with results from electrochemistry experiments. As displayed in Fig. 2(left) the HOMO of **1** is mainly delocalized over the  $\pi$  system of the Salophen ligand and on the d(Pt) moieties. The spatial distribution of the LUMO involves predominantly the  $\pi$  system of the Salophen ligand. A slight contribution of the d orbitals of the metal appears from LUMO + 1 (L + 1).

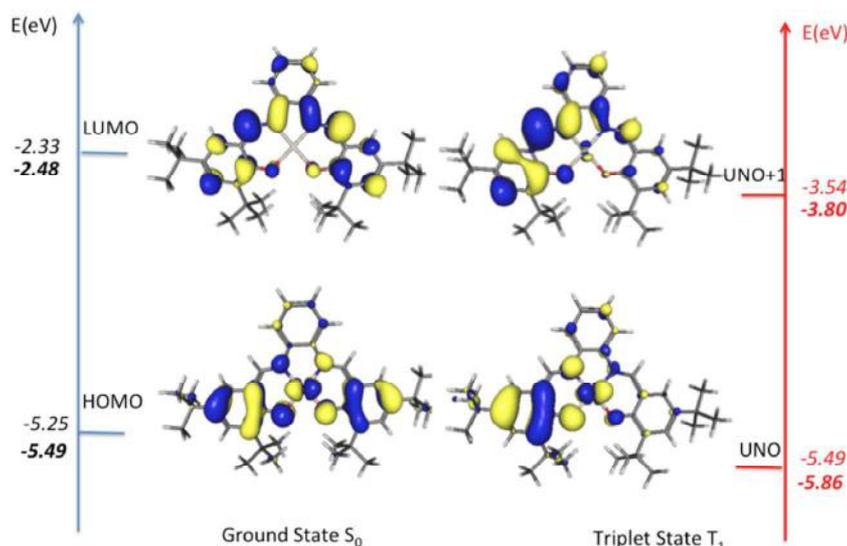
**Table 1**

Selected bond length (Å), angles (°) and dihedral angles (°) of **1** from X-ray data, and from DFT calculations in its ground state  $S_0$  and in its lowest triplet state  $T_1$ .

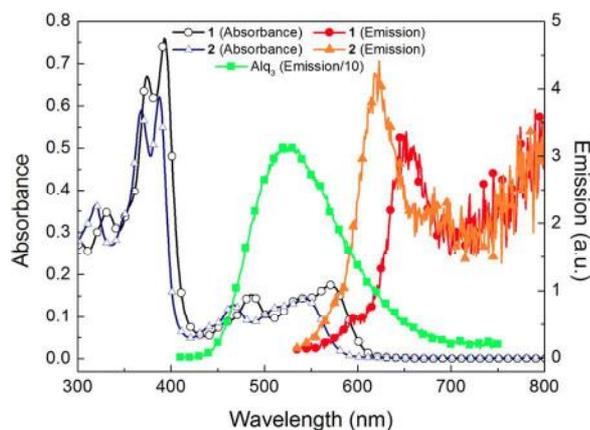
	X-ray	$S_0$	$T_1$
Pt–N <sub>1</sub> /Pt–N <sub>2</sub>	1.956/1.950	1.972/1.970	1.965/1.963
Pt–O <sub>1</sub> /Pt–O <sub>2</sub>	1.984/1.986	2.000/1.997	1.990/1.986
N <sub>1</sub> –Pt–O <sub>1</sub>	177.8	178.6	175.2
N <sub>1</sub> –Pt–N <sub>2</sub>	83.7	83.5	84.2
O <sub>1</sub> –Pt–O <sub>2</sub>	85.1	86.4	87.8
Pt–O <sub>1</sub> –C <sub>1</sub> –C <sub>2</sub>	176.6	177.7	175.8
Pt–N <sub>1</sub> –C <sub>8</sub> –C <sub>13</sub>	–0.7	–0.18	0.51



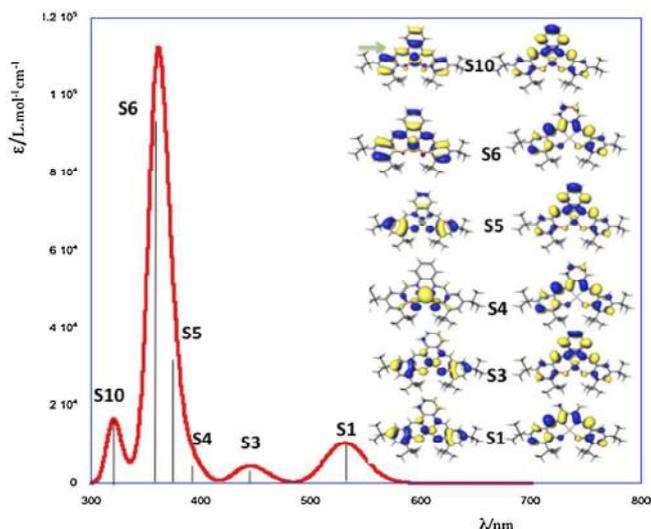
**Fig. 1.** (a) Molecular view of the platinum complex **1** with atom labeling scheme and ellipsoids drawn at the 50% probability level. Hydrogen atoms and the solvent molecule are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (°): Pt<sub>1</sub>–N<sub>1</sub> 1.951(2), Pt<sub>1</sub>–N<sub>2</sub> 1.955(2), Pt<sub>1</sub>–O<sub>1</sub> 1.989(1), Pt<sub>1</sub>–O<sub>2</sub> 1.990(2), N<sub>1</sub>–Pt<sub>1</sub>–N<sub>2</sub> 83.75(7), O<sub>1</sub>–Pt<sub>1</sub>–O<sub>2</sub> 85.15(6), N<sub>1</sub>–Pt<sub>1</sub>–O<sub>1</sub> 95.38(7), N<sub>2</sub>–Pt<sub>1</sub>–O<sub>2</sub> 95.80(7), N<sub>2</sub>–Pt<sub>1</sub>–O<sub>1</sub> 177.89(6), N<sub>1</sub>–Pt<sub>1</sub>–O<sub>2</sub> 177.78(6); (b) arrangement of a pair of molecules for complex **1**.



**Fig. 2.** Energy levels in black for HOMO and LUMO of  $S_0$  (left), in *italic* for **1** and in **bold** for **2** and UNO (hole) and UNO + 1 (particle) of the lowest triplet state  $T_1$ . Eigenvalues of corresponding SOMOs in red, in *italic* for **1** and in **bold** for **2**. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)



**Fig. 3.** Absorption and emission spectra ( $\lambda_{\text{ex}} = 520$  nm) in chloroform at  $2 \times 10^{-5}$  mol/L of **1** and **2** and emission spectrum in chloroform at  $2 \times 10^{-5}$  mol/L of Alq<sub>3</sub> after excitation at  $\lambda_{\text{ex}} = 390$  nm. In order to compare the spectra, the scale of the emission spectrum of Alq<sub>3</sub> was divided by 10.



**Fig. 4.** Simulated UV-vis spectra and the NTOs involved in transitions with an oscillator strength of more than 0.02.

**Table 2**  
Excitation energy, wavelength, oscillator strength ( $f > 0.02$ ) and transition character of [Pt(II)(tetra-*tert*-butylSalophen)].

Complex-state	$\lambda$ (nm)/E (eV)	$\lambda_{\text{exp}}$ (nm)	$F$	Transition	Character
1-S <sub>1</sub>	530.6/2.31	565–450	0.072	H $\rightarrow$ L	ML <sub>Oph</sub> L <sub>N<sub>2</sub>Ph</sub> CT
2-S <sub>1</sub>	520.3/2.38	535–435	0.065	H $\rightarrow$ L	ML <sub>Oph</sub> L <sub>N<sub>2</sub>Ph</sub> CT
1-S <sub>3</sub>	440.6/2.80	565–450	0.022	H $\rightarrow$ L + 1	ML <sub>Oph</sub> L <sub>N<sub>2</sub>Ph</sub> CT/MC
2-S <sub>3</sub>	425/2.91	535–435	0.026	H $\rightarrow$ L + 1	ML <sub>Oph</sub> L <sub>N<sub>2</sub>Ph</sub> CT/MC
1-S <sub>4</sub>	391.8/3.24	389–330	0.038	H-4 $\rightarrow$ L	ML <sub>sal</sub> CT
1-S <sub>5</sub>	372.8/3.34	389–330	0.194	H-1 $\rightarrow$ L + 1	ML <sub>Oph</sub> L <sub>N<sub>2</sub>Ph</sub> CT/MC
2-S <sub>5</sub>	351/3.53	385–320	0.20	H-1 $\rightarrow$ L + 1	ML <sub>Oph</sub> L <sub>N<sub>2</sub>Ph</sub> CT/MC
1-S <sub>6</sub>	360.0/3.45	389–330	0.706	H-2 $\rightarrow$ L	ML <sub>sal</sub> L <sub>Oph</sub> CT
2-S <sub>6</sub>	352/3.52	385–320	0.71	H-2 $\rightarrow$ L	ML <sub>sal</sub> L <sub>Oph</sub> CT
1-S <sub>10</sub>	320.5/3.83	389–330	0.113	H-2 $\rightarrow$ L + 1	ML <sub>sal</sub> L <sub>sal</sub> CT/MC
2-S <sub>10</sub>	312/3.97	385–320	0.09	H-2 $\rightarrow$ L + 1	ML <sub>sal</sub> L <sub>sal</sub> CT/MC

MLCT = metal-to-ligand charge transfer; MLLCT = metal-and-ligand to metal-and-ligand charge transfer; subscripts OPh (phenolate), N<sub>2</sub>Ph (phenyldiamine) denote the major contributing moiety, subscript sal design the entire Salophen ligand.

### 3.3. Photophysical properties

#### 3.3.1. Absorption

Intense peaks around 370 and 385 nm, and smaller ones between 420 and 570 nm were observed for both complexes with red shifts for **1** compared to **2** (Fig. 3). Furthermore, the overlap of Alq<sub>3</sub> emission centered at 525 nm with Pt(II) complexes absorption inferred an efficient energy transfer (ET) by Förster mechanism from Alq<sub>3</sub> singlet to Pt(II) complexes emitting triplet states [53]. This overlap renders **1** and **2** suitable dopants for Alq<sub>3</sub> based devices.

The TD-DFT method has been used to identify the nature of the lowest electronic transitions observed in the UV-vis spectrum of complexes **1** and **2**. Only the simulated absorption spectrum and the Natural Transition Orbitals (NTOs) of interest for **1** are displayed in Fig. 4 as similar results are obtained with **2**. Nevertheless, for the sake of comparisons, the excitation energies and transition characters for the singlet with oscillator strength ( $f > 0.02$ ) for both complexes are listed in Table 2, along with the experimental data. The experimental absorption spectra of the two complexes show a broad band at 410–600 nm following by absorption bands of strong intensity near the UV region. The predicted electronic transitions are slightly blue shifted relative to the experimental band maxima, but the experimental slight redshift (Fig. 3) is reproduced in the case of **1** with respect to **2**. The transitions, at 530 (520 for **2**) nm and 440 (425 for **2**) nm of the TD-DFT spectrum correspond to H  $\rightarrow$  L and H  $\rightarrow$  L + 1 excitations (H for HOMO and L for LUMO). They correspond to <sup>1</sup>MLLCT transitions, showing redistribution of the electronic density over the  $\pi$  system due to the close electronic coupling of the different parts of the Salophen ligand. More intense absorption bands are predicted at 372 nm ( $f = 0.195$ ) for **1** and 351 nm ( $f = 0.2$ ) for **2** involving deeper occupied MOs. It should be noted that the ten first lowest transitions only involve the two lowest LUMOs, and as mentioned by Hogan et al. [52] the resulting absorption bands at lower energy are associate with a greater contribution of MLCT.

The role of the *tert*-butyl substituents on the redshift observed for **1** may be discussed in term of electronic effects. It is well known that adding an inductively  $\sigma$ -donor group destabilizes both the HOMO and LUMO (Fig. 2). But here, the effect on absorption properties is slight. This is coherent with the absence of *tert*-butyl contribution in the orbitals involved in the lowest singlet states.

#### 3.3.2. Emission

In order to evaluate the efficiency of energy transfer between Alq<sub>3</sub> emission and MLLCT states of Pt(II) complexes,

photoluminescence spectra of **1** and **2** were measured under excitation wavelength of 520 nm corresponding to the maximum fluorescence emission of Alq<sub>3</sub>. After excitation at 520 nm, the shape of the emission band for both complexes are similar: a redshift in emission wavelengths is observed with a main peak centered at 650 nm for **1** and 620 nm for **2** and a trail in the infrared region for both complexes.

In order to gain a deeper insight into the properties of the emitting triplet state, DFT optimizations of the lowest triplet state for **1** and **2** have been carried out. Last column of Table 1 gathers main geometrical parameter of the lowest triplet for complex **1**. Calculations of emission energies, *i.e.*  $E_{0-0}$  = 659 nm (1.88 eV) and  $E_{\text{vert}}$  = 728 nm (1.70 eV), give emission wavelengths which are in agreement with the experimental one (650 nm, 1.90 eV).

The changes between the optimized S<sub>0</sub> geometry and the T<sub>1</sub> geometry are negligible. As shown in Table 1, the coordination sphere of the Pt(II) atom and the carbon skeleton of the molecule remain the same with variations within 0.02 Å for bond lengths and 2.3° for angles. The absence of geometrical reorganization upon the light excitation protects this system against non-radiative

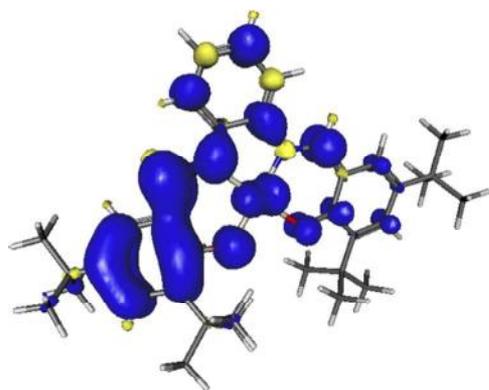


Fig. 5. Electron spin density distributions for the lowest triplet state in chloroform solvent.

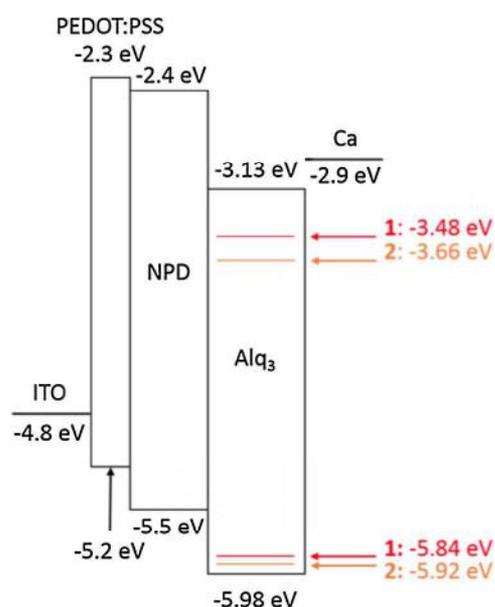


Fig. 6. Structure of device and energy level diagram of an OLED using **1** or **2** as emitting material.

decay and could explain the high phosphorescence quantum yield [38].

The nature of the lowest triplet state T<sub>1</sub> is assigned based on the UNOs presented in Fig. 2(right) and on the spin density distributions showed in Fig. 5. As mentioned in the computational details, the spin densities are mainly localized over a moiety of the Salophen ligand. The UNOs are the reminiscence of the frontier orbitals of the ground state. T<sub>1</sub> originates from a transition between the HOMO with a significant mixed character of d(Pt)-orbitals and OPh-based π orbitals and the LUMO with OPh and N<sub>2</sub>Ph-based π orbitals. It can be viewed as a <sup>3</sup>MLCT state or as a mixed MLCT/LLCT character state. Although inclusion of spin-orbit coupling would be required to accurately discuss the nature of the emitting state, our assignment is coherent with experimental characterization on similar platinum complexes [13].

### 3.4. Electrochemistry and DFT calculations

Cyclic voltammetry measurements (Table 3) show that oxidation and reduction of **2** are irreversible while for **1** oxidation is reversible and reduction become reversible with scan speeds higher than 0.2 V/s (see Supplementary Information Figure S7).

HOMO levels were obtained with the equation  $E_{\text{HOMO}} = -(E_{(\text{onset,ox vs. FC+}/\text{FC})} + 5.39)$  (eV) [54] and LUMO levels with  $E_{(\text{onset,red vs. FC+}/\text{FC})}$ . The values of HOMO levels for **1** and **2** are close (-5.84 eV and -5.92 eV respectively) and LUMO level of **2** is slightly lower than LUMO level of **1** (-3.66 eV and -3.48 eV respectively). The HOMO levels of both Pt(II) complexes are higher than the one of Alq<sub>3</sub> (-5.98 eV) and their LUMO levels are both lower than LUMO level of Alq<sub>3</sub> (-3.13 eV) (as shown in Fig. 6)

The frontier molecular orbitals of the oxidized and reduced species of **1** are displayed in Fig. 7. The two SOMOs indicate that electron abstraction and electron addition take place on the HOMO and LUMO of the ground state neutral species (Fig. 2(left)). The SOMO after the oxidized step is delocalized over the entire molecule, while the SOMO of the reduced species (**1**<sup>-</sup>) is localized on the Salophen ligand. Our calculations provide the correct relative order of the experimental redox potentials. The complex with the lowest HOMO (**2**, -5.49 eV), the weakest electron donor, is the most difficult to oxidize (**2**, 0.53 V), while the complex with the highest LUMO (**1**, -2.33 eV) the weakest electron acceptor, is the most difficult to reduce (**1**, -1.91 V). As previously pointed out, the raise of the HOMO/LUMO levels can be attributed to the σ-donor character of the *tert*-butyl substituents.

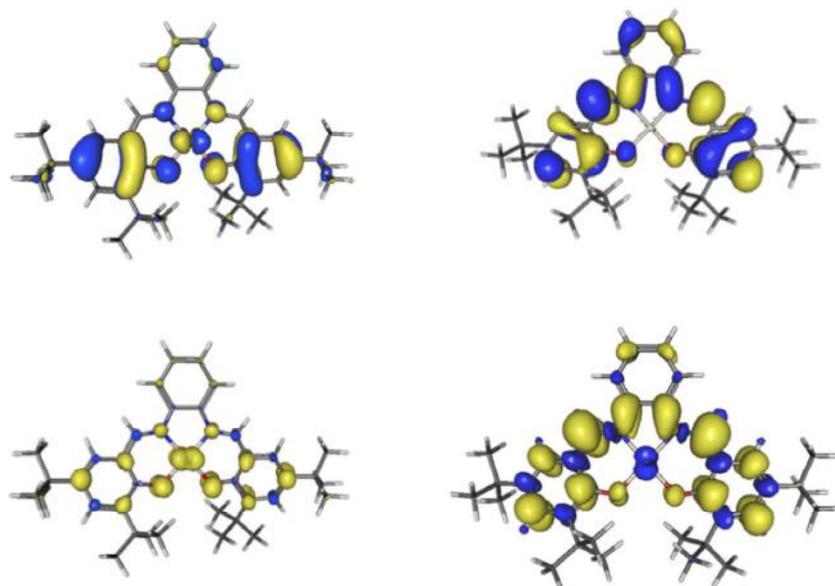
Compared to previous results obtained on very similar complexes, the presence of a phenyl bridge instead of a more flexible cyclohexyl one [36] provides complexes which absorb and emit in the red region. The presence of the extended conjugated phenyl group is responsible for the decrease of the LUMO level around 0.6 eV.

### 3.5. Electroluminescence characteristics of multilayer devices

Two types of OLEDs were realized based on ITO (100 nm) with PEDOT:PSS (20 nm) as the anode and calcium 99.99% (Ca) (150 nm) as the cathode. The first type of OLED includes Alq<sub>3</sub> as an emissive layer and NPD as the hole transport layer. It consists of three different structures in which the host (Alq<sub>3</sub>) was non-doped (**I** as the reference), doped with 5% of **1** (**II**), with 5% of **2** (**III**) (Table 4).

For OLEDs **I** to **III**, we chose a thickness of 55 nm for NPD and a thickness of 85 nm for Alq<sub>3</sub> layers according to Talib et al. results [55]. The complete structure of investigated device is described in Fig. 7. The band diagrams of Alq<sub>3</sub>/Pt(II) complexes layer are proposed from electrochemical analyses.

Che et al. [34] demonstrated that the device efficiency increased with a concentration of platinum(II) dopant up to 5 wt



**Fig. 7.** SOMOS and electron spin densities spatial distribution of the redox species of **1**. Top: SOMOs for  $1^+$  (left) and for  $1^-$  (right). Bottom: spin density for  $1^+$  (left) and for  $1^-$ .

%. With higher percentages, aggregate/excimer formation enlarged the quenching phenomena leading to lower efficiency of devices. The dopant ratio of 5 wt% was confirmed with  $^1\text{H}$  NMR by comparison of the integration of a characteristic signal of  $\text{Alq}_3$  with the integration of characteristic signals of **1** or **2** respectively (see Supplementary Information Figures S8, S9 and S10).

Current–luminance–voltage ( $I$ – $L$ – $V$ ) measurements were performed on OLEDs **I**, **II** and **III** (Fig. 8a). The turn-on voltage ( $V_{\text{TURN-ON}}$ ) of OLEDs is estimated at  $1 \text{ Cd/m}^2$ . For OLED **I**,  $V_{\text{TURN-ON}}$  is of 4 V and a brightness of  $6500 \text{ Cd/m}^2$  with a current density of  $3490 \text{ A/m}^2$  was achieved at 14 V. The turn-on voltages of OLEDs **II** and **III** were 5 V and 6 V respectively. At 14 V, OLED **II** displayed a luminance of  $605 \text{ Cd/m}^2$  with a current density of  $755 \text{ A/m}^2$  whereas  $175 \text{ Cd/m}^2$  and  $210 \text{ A/m}^2$  were obtained with OLED **III**. The EL spectrum of  $\text{Alq}_3$  based OLEDs showed a green light with a maximum of emission centered at 550 nm (Fig. 8b). The shape of EL spectrum was very similar to the PL spectrum (see Supplementary Information Figure S11). Furthermore, it was noticed that the EL spectrum was slightly broader and was slightly redshifted compared to the photoluminescence (PL) spectrum. As EL was obtained under external electrical bias, the broadening and redshift of the EL spectrum would be likely related to the Stark effect caused by the external field [56]. The EL spectrum of devices **II** and **III** displayed a deep red emission wavelength (660 nm) and a reddish orange emission wavelength (635 nm) respectively. The EL spectrum of device **II** included infrared component out of the measuring range of spectroradiometer. The Commission Internationale de l'Energie (CIE) coordinates are (0.690, 0.309) and (0.655, 0.343) for **II** and **III** respectively (see Supplementary Information Figure S12a). The CIE coordinates of OLEDs verify the requirement

of red emission sources for display applications, *i.e.*  $x > 0.6$  and  $y < 0.35$ . Furthermore, under variation of the bias voltage, the measurements of CIE coordinates show that the chrominance of devices **II** and **III** are stable (see Supplementary Information Figure S12b), which would be benefit for applications on displays.

The absence of  $\text{Alq}_3$  emission peak in EL spectra of **II** and **III** highlights that both efficient energy (ET) and charge transfers (CT) from the host to the phosphor is nearly complete. The trapping-like behavior of electronic states of Pt(II) complexes affect charge carrier mobility [57] by creating new trap levels in the band gap [58]. The increase in  $V_{\text{TURN-ON}}$  and decrease in current upon doping infer that Pt(II) complexes modify the distribution of electronic states of  $\text{Alq}_3$  layer by acting as traps within the layer. Moreover, within bilayer NPD/ $\text{Alq}_3$ -based OLED, the recombination region was located at the vicinity of NPD/ $\text{Alq}_3$  interface due to the well-balance of charge carriers [55]. The electron mobility is two order in magnitude higher than the hole mobility in  $\text{Alq}_3$  films [59]. Consequently, the decrease in the electron mobility induced by **1** and **2** should result in a shift of the exciton recombination zone from NPD/ $\text{Alq}_3$  interface toward  $\text{Alq}_3/\text{Ca}$  interface, hence increasing the exciton quenching rate by the electrode.

Device **III** showed lower performance compared to that of device **II** due to a highest exciton quenching rate within  $\text{Alq}_3/\text{2}$  layer. Within host/guest thin films, HOMO/LUMO levels of each compound play an important role in the quenching of excitons induced by the local electric field [60]. Electric fields (localized on defects and/or in the vicinity of the interface with the electrode) can lead to the quenching of excitons. This quenching, attributed to field-assisted dissociation, is closely related to the exciton binding energy. The exciton binding energy  $E_b$  is given by the difference

**Table 3**  
Electrochemical properties of  $\text{Alq}_3$ , **1** and **2**.

Compound	$E_{\text{onset ox vs. Fc}^+/\text{Fc}}$ (V)	$\text{HOMO}_{\text{exp}}$ (eV)	$\text{HOMO}_{\text{cal}}$ (eV)	$E_{\text{onset red vs. Fc}^+/\text{Fc}}$ (V)	$\text{LUMO}_{\text{exp}}$ (eV)	$\text{LUMO}_{\text{cal}}$ (eV)	$E_g^{\text{el}}$ (eV)
$\text{Alq}_3$	0.59	−5.98	−5.57	−2.26	−3.13	−1.95	2.85 <sup>a</sup>
<b>1</b>	0.45	−5.84	−5.25	−1.91	−3.48	−2.33	2.36 <sup>a</sup>
<b>2</b>	0.53	−5.92	−5.49	−1.73	−3.66	−2.48	2.26 <sup>a</sup>
<b>1</b>		−5.37			−2.93		2.44 <sup>b</sup>
<b>2</b>		−5.37			−2.89		2.48 <sup>b</sup>

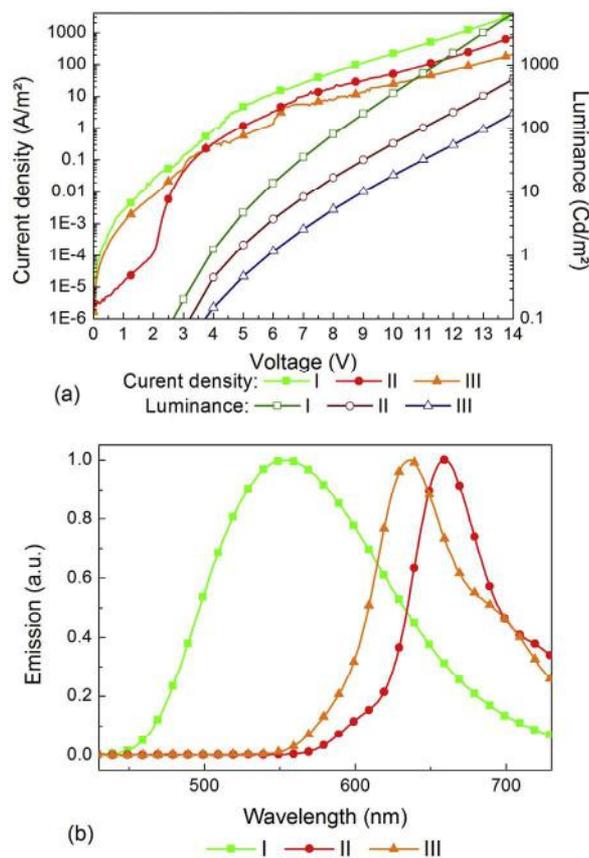
<sup>a</sup> In dichloromethane 0.1 M ( $\text{nBu}_4\text{N}$ )[ $\text{PF}_6$ ].

<sup>b</sup> Published by Che et al. [37] in DMF 0.1 M ( $\text{nBu}_4\text{N}$ )[ $\text{PF}_6$ ].

between the electronic band gap (Table 3) and the optical gap of emitting state (see Supplementary Information Figure S13). It is estimated around 0.35 eV for **1** and around 0.14 eV for **2**. The escape rate  $k_{diss}$  is dependent on the inverse exponential of binding energy ( $k_{diss} \sim e^{-E_b/kT}$ ) [60]. Consequently, the larger value of  $E_b$  for **1** suggests that in Alq<sub>3</sub>/**1** layer, the excitons are less affected by electric-field-induced dissociation. Moreover, interactions between adjacent excited Pt based emitters in aggregates result in triplet-triplet exciton annihilation [40] and leads to aggregation-induced quenching (AIQ) of luminescence.

The highest external quantum efficiency (EQE) observed was 8% for OLED **I**, which is among the highest observed for Alq<sub>3</sub>-type complexes [63]. The maximum EQE of 21% and 4% were achieved for OLEDs **II** and **III** respectively (see Supplementary Information Figure S14). The high EQE of OLED **II** is promoted by efficient charge balance and/or transfer of excitons to **1**. As the current densities are close in OLEDs **II** and **III**, we can assume that the charge balances are similar. Hence, the discrepancy in EQE values could be explained by a more efficient exciton transfer in OLED **II** due to a uniform dispersion of **1**. In contrast, the low EQE of OLED **III** (<5% photons/electrons) could be related to the presence of aggregates. A well-dispersed guest material within a host matrix based thin solid film is hence crucial to increase the efficiency of OLEDs. In fact, the hindered structure of **1** should reduce the AIQ of phosphorescence in thin solid film compared to **2**, which has a flat structure.

In order to corroborate the interpretation above, we propose to investigate optoelectrical properties of complexes based monolayer devices **IV**, **V** and **VI** that do not include a NPD layer (see Table 4).



**Fig. 8.** Performance of OLEDs **I**, **II**, and **III**: (a)  $L$ - $J$ - $V$  characteristics in semi-logarithmic scale; (b) normalized EL spectra measured at 14 V.

**Table 4**  
Structures of the studied OLEDs.

OLED	Structure
<b>I</b>	ITO/PEDOT:PSS/NPD (55 nm)/Alq <sub>3</sub> (85 nm)/Ca
<b>II</b>	ITO/PEDOT:PSS/NPD (55 nm)/Alq <sub>3</sub> : <b>1</b> (19:1) (85 nm)/Ca
<b>III</b>	ITO/PEDOT:PSS/NPD (55 nm)/Alq <sub>3</sub> : <b>2</b> (19:1) (85 nm)/Ca
<b>IV</b>	ITO/PEDOT:PSS/Alq <sub>3</sub> (150 nm)/Ca
<b>V</b>	ITO/PEDOT:PSS/Alq <sub>3</sub> : <b>1</b> (19:1) (150 nm)/Ca
<b>VI</b>	ITO/PEDOT:PSS/Alq <sub>3</sub> : <b>2</b> (19:1) (150 nm)/Ca

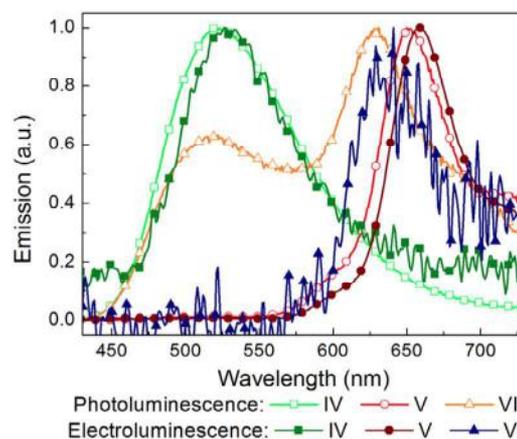
### 3.6. Optoelectronic properties of monolayer devices

#### 3.6.1. EL characteristics

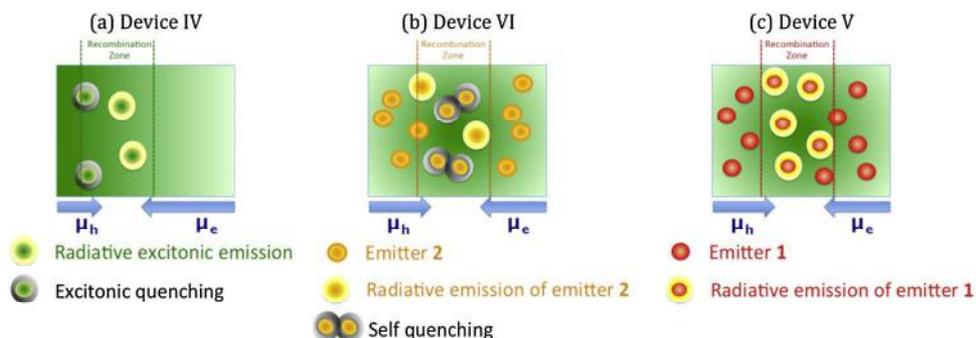
OLEDs **IV**, **V** and **VI** were optically characterized in order to investigate the importance of both ET and CT in exciton formation within Alq<sub>3</sub>/Pt(II) complexes based film. These mechanisms might be deduced by comparison of PL and EL properties of devices (Fig. 9). Upon excitation at 390 nm, the PL spectrum of device **V** showed only the emission of **1** suggesting that a recombination process occurred at dopants despite the matrix was optically excited. Consequently, Alq<sub>3</sub> PL was completely quenched by **1**, substantiating an efficient ET from Alq<sub>3</sub> to **1**. PL spectra of OLED **VI** displayed both emissions from Alq<sub>3</sub> and **2**. Furthermore, when comparing PL spectra measured in solution (Fig. 3) and in thin solid film (Fig. 9), a slight red-shift of **2** emission was noted for Alq<sub>3</sub>/Pt(II) complex **2** film, suggesting aggregate formation. The difference between PL and EL spectra observed for **2** could be due to the different mechanisms leading to exciton formation by ET and/or charge trapping processes [61,62].

The incomplete ET in **VI** would assume that the average distance from the photoexcited Alq<sub>3</sub> molecules and the **2** molecules would be too large although doping ratio was similar in both devices (confirmed with <sup>1</sup>H NMR measurements). Furthermore, the PL spectra of devices measured under an excitation of 520 nm (see Supplementary Information Figure S 15) show lower emission efficiency for **VI** compared to **V**, which is consistent with stronger self-quenching processes in **2**-based layer.

**V** displayed higher EL performance than **IV** and **VI** (see Supplementary Information Figure S16). **IV** exhibits a EQE of 0.11% at 14 V whereas Pt(II) complexes-based devices (**V** and **VI**) show EQE of 5.67% and 0.59% respectively. The higher efficiency of **V** could be explained by a higher charge balance in the active layer. According to the electrochemical investigations (Fig. 6), **2** introduces deeper electron traps within Alq<sub>3</sub> layer, hence a similar effect on the charge balance would lead to efficient device.



**Fig. 9.** Normalized electroluminescent (measured at 14 V) and photoluminescent spectra ( $\lambda_{ex} = 390$  nm) of devices **IV**, **V** and **VI**.



**Fig. 10.** Schematic illustration of the physical mechanisms limiting the efficiency during the operation of monolayer OLED.  $\mu_e$ : electron mobility,  $\mu_h$ : hole mobility. (a) Anode induced quenching process limiting luminance efficiency of **IV**. Unbalanced charges ( $\mu_e > \mu_h$ ) in Alq<sub>3</sub> monolayer leads to exciton formation at the vicinity of anode. **1** and **2** improve charge balance within Alq<sub>3</sub> layer by decreasing electron mobility. In **V** and **VI**, the exciton formation in the bulk of emissive layer is promoted. Excitonic quenching processes occurring at anode/emitting layer interface are diminished; (b) aggregate limited luminance efficiency of **VI**. The aggregates of **2** cause a strong self-quenching of **2** emission; (c) reduction of emitter aggregate formation in **V**. Steric hindrance induced by tert-butyl substituents favors an efficient dispersion of **1** within Alq<sub>3</sub> layer and results in a reduction of exciton self-quenching processes.

However, **VI** displayed a lower efficiency. This might be related to the incomplete energy transfer from Alq<sub>3</sub> and to the formation of aggregates of **2** inducing the quenching of emitting triplet states. In this case, quenching phenomena are dominant on charge balance. Fig. 10 illustrates the physical mechanisms limiting EQE during the operation of monolayer OLED.

The OLED performances are in line with the conclusion deduced from the photo/electro chemical analyses. Although the *tert*-butyl substituents have a weak effect on [Pt(II) Salophen] emission (e.g. triplet states) they perturb the molecular organization on the film formation by modifying the opto/electrical properties of the thin solid films. The steric hindrance due to the *tert*-butyl substituents promotes the dispersion of **1** within surrounding Alq<sub>3</sub> limiting the AIQ of phosphorescence and hence favoring an efficient energy transfer between the host and the guest emitter.

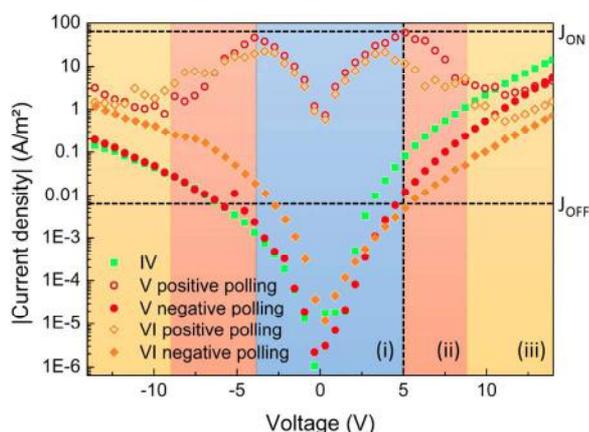
### 3.6.2. NDR characteristics

To investigate the effect of Pt(II) complexes on the charge transport in the devices,  $J$ - $V$  characteristics were studied. The devices show different shape in  $J$ - $V$  curves (plotted in semi-logarithmic scale in Fig. 11) at different sweeping conditions. At the beginning,  $J$ - $V$  characteristics of **IV** and **V** exhibited rectifying-like behavior (asymmetric  $J$ - $V$  characteristics due to the use of different electrodes), whereas  $J$ - $V$  characteristic of **VI** appeared symmetric for both polarities. This suggests that **2** influences charge injection/extraction at the interface with electrodes. A change in  $J$ - $V$  characteristics of **V** and **VI** is observed after ten successive

sweeping cycles of the voltage to positive value till 14 V (positive polling characteristic in Fig. 11).  $J$ - $V$  characteristics show a region where the current abruptly increases with the voltage and achieves a maximum value for an applied voltage of 5 V and then decreases when the applied voltage increases. This N-shape of  $J$ - $V$ , characteristic of a Negative differential resistance (NDR), is symmetric for both polarities and is specific of Pt(II) complexes based devices. Indeed,  $J$ - $V$  characteristics of **IV** were weakly affected by voltage sweeping cycles. These results suggest that the Pt(II) complexes play an important role in conduction mechanism of Alq<sub>3</sub>-based devices.

After sweeping the voltage to negative values until -14 V (negative polling characteristic in Fig. 11),  $J$ - $V$  characteristics of **V** and **VI** recover the initial shape suggesting a reversible mechanism. At low voltage (below 5 V), the current of **V** and **VI** are switched between two electrical states: low resistance (ON state) and high resistance (OFF state). The switching to each other state can be controlled by the polarity of the voltage-sweeping mode and a  $J_{ON}/J_{OFF}$  ratio higher than  $10^3$  could be achieved. Hence,  $J$ - $V$  characteristics could be divided in three operating regions: (i) the bi-stable region ( $0 < |V| < 5$  V), (ii) NDR region ( $5$  V  $< |V| < 8$  V) and mono-stable region ( $8$  V  $< |V|$ ). The  $L$ - $V$  measurements did not highlight significant modifications from sweep to sweep (see Supplementary Information Figure S17 and S18). Furthermore, EL spectra have not been affected by the electrical state (ON or OFF) of OLED. The  $J$ - $L$ - $V$  measurements have shown that luminescence of the devices is not altered by the NDR effect and hence that the NDR current contributes to the current, but not to the EL.

The origin of NDR features of Pt(II) complexes based devices could be assigned to the formation of electrically active defects introduced by the Pt(II) complexes within the Alq<sub>3</sub> layer. It was proposed that charge accumulation within the Alq<sub>3</sub> layer would play a key role in bi-stable and NDR properties [64]. In the OFF state, OLED **V** exhibited an asymmetrical  $J$ - $V$  characteristic for both polarities. This indicates that in the region of bi-stability (below 5 V), the low conduction state (OFF) should be limited by the charge injection due to the different nature of the electrodes. In the ON state, the symmetric characteristic of the  $J$ - $V$  curve for both polarities was consistent with the bulk limited conduction (such as Poole-Frenkel conduction) and the filling of electrically charged defects [65]. The linear relationship between  $\log(I/V)$  and  $V^{1/2}$  was observed (see Supplementary Information Figure S19) substantiating that Poole-Frenkel emission would be a dominant conduction mechanism in the high conductive state (ON). The switching conductance of the active layer could be interpreted in term of localized electronic states introduced by the Pt(II) complexes. The



**Fig. 11.**  $J$ - $V$  characteristics of OLEDs **VI**, **V** and **VI**. Electrical characteristics of devices **V** and **VI** showed similar dependence on electrical polling.

stored charges on these states would promote filamentary pathways and/or space charge field [66] and modify both the charge injection and the conduction. The NDR mechanism in organic devices is still ongoing discussion and depends on several parameters such as the doping of the organic layer, the device structures and/or the nature of the contacts [64,67,68]. Further investigations are required to elucidate the origin of the electrical switching and bi-stability in Alq<sub>3</sub>/Pt(II) complexes based devices. While their luminance performance should be improved, the reversible bi-stable behavior of this type of OLEDs open the way for the development of potential applications such as light memory or bias information sensors.

#### 4. Conclusion

[Pt(II)(tetra-*tert*-butylSalophen)] **1** and [Pt(II) Salophen] **2**, were used as dopants in Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium (Alq<sub>3</sub>) for the fabrication of organic light-emitting diodes (OLEDs). The crystal structure [Pt(II)(tetra-*tert*-butylSalophen)] shows that *tert*-butyl substituents limited complex stacking by introducing steric hindrance between adjacent molecules. Photo/electrochemical analysis supporting by TD-DFT calculations showed that although the *tert*-butyl substituents had a weak effect on the emitting <sup>3</sup>MLLCT states of [Pt(II) Salophen], a decrease in LUMO levels localized on Salophen ligand was revealed. [Pt(II)(tetra-*tert*-butylSalophen)] exhibits a high thermal stability (*T*<sub>d</sub> = 390 °C) and leads to OLEDs with a deep red emission ( $\lambda_{\text{max}}$  = 660 nm) extended to NIR region (>730 nm) and CIE of (0.69, 0.3). A luminance of 605 Cd/m<sup>2</sup> with a current density of 755 A/m<sup>2</sup> was achieved. The opto/electrical analysis highlights the role of *tert*-butyl substituents in the device performance by promoting both an efficient CT and a complete ET from Alq<sub>3</sub> (the host matrix) to the Pt (II) complex. The improvement in electroluminescence efficiency is assigned to the *tert*-butyl substituents, which reduce aggregation-induced phosphorescence quenching in Alq<sub>3</sub>/Pt(II) complex-based layer. The electrical characterizations highlight Negative differential resistance features specific to Alq<sub>3</sub>/Pt(II) complex monolayer. This conductance modulation of the active layer is attributed to the formation of electrically active defects within Alq<sub>3</sub> layer induced by Pt(II) complexes that participate to charge balance. An ON/OFF current ratio higher than 10<sup>3</sup> is achieved suggesting a potential application in organic based memories.

Investigations to obtain a better understanding of the transport properties of Alq<sub>3</sub> film containing Pt(II) complexes are in progress. Studies of the electrical switching and bi-stability in Alq<sub>3</sub>/Pt(II) complexes based devices are in hand. Solution process deposition will also be probed.

#### Supplementary data

Figures S1–S19 are available in the Supplementary Information. The structure of the [Pt(II)(tetra-*tert*-butylSalophen)] was deposited in Cambridge under the number CCDC 1447941.

#### Acknowledgements

Region Midi-Pyrénées and University Paul Sabatier are acknowledged for B.B.'s fellowship. The authors thank Dr. SOURNIA-SAQUET Alix and M. MOREAU Alain for the electrochemistry measurements, and Mrs. SEYRAC Stéphanie for the ATD/ATG measurements. M. SCHLEGEL Benoît is acknowledged for his contribution in the setting up of the cleaning part in the OLEDs making process. This work was performed using HPC resources from CALMIP (Grant n° 2011-P1133).

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.02.021>.

#### References

- [1] E. Holder, B.M.W. Langeveld, U.S. Schubert, New trends in the use of transition metal–ligand complexes for applications in electroluminescent devices, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1109–1121, doi:<http://dx.doi.org/10.1002/adma.200400284>.
- [2] V.W.-W. Yam, K.M.-C. Wong, Luminescent metal complexes of d6, d8 and d10 transition metal centres, *Chem. Commun.* 47 (2011) 11579–11592, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/c1cc13767k>.
- [3] H. Xu, R. Chen, Q. Sun, W. Lai, Q. Su, W. Huang, et al., Recent progress in metal–organic complexes for optoelectronic applications, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 3259–3302, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60449g>.
- [4] W.C.H. Choy, W.K. Chan, Y. Yuan, Recent advances in transition metal complexes and light-management engineering in organic optoelectronic devices, *Adv. Mater.* 26 (2014) 5368–5399, doi:<http://dx.doi.org/10.1002/adma.201306133>.
- [5] B. Minaev, G. Baryshnikov, H. Agren, Principles of phosphorescent organic light emitting devices, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 1719–1758, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/c3cp53806k>.
- [6] A.F. Rausch, H.H.H. Homeier, P.I. Djurovich, M.E. Thompson, H. Yersin, Spin-orbit coupling routes and OLED performance: studies of blue-light emitting Ir (III) and Pt(II) complexes, *Proc. SPIE* 6655, Org. Light Emit. Mater. Devices XI, 66550F (2007), doi:<http://dx.doi.org/10.1117/12.731225>.
- [7] Y.E. Al Baldo, M.A. O'Brien, D.F. You, Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices, *Nature* 395 (1998) 151–154, doi:<http://dx.doi.org/10.1038/25954>.
- [8] J. Kalinowski, V. Fattori, M. Cocchi, J.A.G. Williams, Light-emitting devices based on organometallic platinum complexes as emitters, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2401–2425, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2011.01.049>.
- [9] M. Hashimoto, S. Igawa, M. Yashima, I. Kawata, M. Hoshino, M. Osawa, Highly efficient green organic light-emitting diodes containing luminescent three-coordinate copper(I) complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 10348–10351, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/ja202965y>.
- [10] M.I. Andrés-Tomé, Synthesis and Characterisation of Phosphorescent Copper (I) Complexes for Light Emitting Devices, Brunel University, n.d.
- [11] M. Lepeltier, F. Dumur, G. Wantz, D. Bertin, D. Gignès, C.R. Mayer, White and saturated blue phosphorescent OLED based on the non-emissive homoleptic complex Ir(ppz)<sub>3</sub> as single active material, *Opt. Data Process. Storage* 1 (2014) 6–11, doi:<http://dx.doi.org/10.2478/odps-2014-0002>.
- [12] P.K. Chow, C. Ma, W.P. To, G.S.M. Tong, S.L. Lai, S.C.F. Kui, et al., Strongly phosphorescent palladium(II) complexes of tetradentate ligands with mixed oxygen, carbon, and nitrogen donor atoms: photophysics, photochemistry, and applications, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 11775–11779, doi:<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201305590>.
- [13] A.F. Rausch, L. Murphy, J.A.G. Williams, H. Yersin, Improving the performance of Pt(II) complexes for blue light emission by enhancing the molecular rigidity, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 312–319, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/ic201664v>.
- [14] A.C.W. Leung, M.J. MacLachlan, Schiff base complexes in macromolecules, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 17 (2007) 57–89, doi:<http://dx.doi.org/10.1007/s10904-006-9092-1>.
- [15] P.A. Vigato, S. Tamburini, The challenge of cyclic and acyclic schiff bases and related derivatives, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 1717–2128, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2003.09.003>.
- [16] M. Calligaris, L. Randaccio, Schiff Bases as Acyclic Polydentate Ligands, *Comprehensive Coordinate Chemistry*, Pergamon Press, 1987, pp. 715–738.
- [17] J. Zhang, G. Dai, F. Wu, D. Li, D. Gao, H. Jin, et al., Efficient and tunable phosphorescence of new platinum(II) complexes based on the donor– $\pi$ -acceptor Schiff bases, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 316 (2016) 12–18, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.09.018>.
- [18] W. Wu, J. Sun, S. Ji, W. Wu, J. Zhao, H. Guo, Tuning the emissive triplet excited states of platinum(II) Schiff base complexes with pyrene, and application for luminescent oxygen sensing and triplet–triplet-annihilation based upconversions, *Dalton Trans.* 40 (2011) 11550, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/c1dt11001b>.
- [19] K. Li, G.S. Ming Tong, Q. Wan, G. Cheng, W.-Y. Tong, W.-H. Ang, et al., Highly phosphorescent platinum(II) emitters: photophysics, materials and biological applications, *Chem. Sci.* (2016), doi:<http://dx.doi.org/10.1039/C5SC03766B>.
- [20] C.L. Ho, H. Li, W.Y. Wong, Red to near-infrared organometallic phosphorescent dyes for OLED applications, *J. Organomet. Chem.* 751 (2014) 261–285, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.09.035>.
- [21] A.K. Bansal, S. Hou, O. Kulyk, E.M. Bowman, I.D.W. Samuel, Wearable organic optoelectronic sensors for medicine, *Adv. Mater.* 27 (2015) 7638–7644, doi:<http://dx.doi.org/10.1002/adma.201403560>.
- [22] A. Steude, M. Jahnel, M. Thomschke, M. Schober, M.C. Gather, Controlling the behavior of single live cells with high density arrays of microscopic OLEDs, *Adv. Mater.* (2015), doi:<http://dx.doi.org/10.1002/adma.201503253>.
- [23] J. Shinar, R. Shinar, Organic light-emitting devices (OLEDs) and OLED-based chemical and biological sensors: an overview, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 133001, doi:<http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/41/13/133001>.

- [24] S.K. Attili, A. Lesar, A. McNeill, M. Camacho-Lopez, H. Moseley, S. Ibbotson, et al., An open pilot study of ambulatory photodynamic therapy using a wearable low-irradiance organic light-emitting diode light source in the treatment of nonmelanoma skin cancer, *Br. J. Dermatol.* 161 (2009) 170–173, doi:http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2133.2009.09096.x.
- [25] J.V. Caspar, E.M. Kober, B.P. Sullivan, T.J. Meyer, Application of the energy gap law to the decay of charge-transfer excited states, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 630–632.
- [26] S.D. Cummings, R. Eisenberg, Tuning the excited-state properties of platinum (II) diimine dithiolate complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 1949–1960, doi:http://dx.doi.org/10.1021/ja951345y.
- [27] C.H. Fan, P. Sun, T.H. Su, C.H. Cheng, Host and dopant materials for idealized deep-red organic electrophosphorescence devices, *Adv. Mater.* 23 (2011) 2981–2985, doi:http://dx.doi.org/10.1002/adma.201100610.
- [28] Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio, K. Shibata, Blue electroluminescence in thin films of azomethin-zinc complexes, *J. Appl. Phys.* 32 (1993) L511.
- [29] T. Sano, Y. Nishio, Y. Hamada, H. Takahashi, T. Usuki, K. Shibata, Design of conjugated molecular materials for optoelectronics, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 157–161, doi:http://dx.doi.org/10.1039/a903239h.
- [30] G. Yu, Y. Liu, Y. Song, X. Wu, D. Zhu, A new blue light-emitting material, *Synth. Met.* 117 (2001) 211–214.
- [31] J.L. Reddinger, J.R. Reynolds, Tunable redox and optical properties using transition metal-complexed polythiophenes, *Macromolecules* 30 (1997) 673–675, doi:http://dx.doi.org/10.1021/ma961689o.
- [32] O. Lavastre, I. Illitchev, G. Jegou, P.H. Dixneuf, Discovery of new fluorescent materials from fast synthesis and screening of conjugated polymers, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 5278–5279, doi:http://dx.doi.org/10.1021/ja025764o.
- [33] A.C.W. Leung, J.H. Chong, B.O. Patrick, M.J. MacLachlan, Poly(salphenyleneethynylene)s: a new class of soluble, conjugated, metal-containing polymers, *Macromolecules* 36 (2003) 5051–5054.
- [34] C. Che, C. Kwok, S.-W. Lai, A. Rausch, W. Finkenzeller, N. Zhu, et al., Photophysical properties and OLED applications of phosphorescent platinum (II) Schiff base complexes, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 233–247, doi:http://dx.doi.org/10.1002/chem.200902183.
- [35] C. Fan, C. Yang, Yellow/orange emissive heavy-metal complexes as phosphors in monochromatic and white organic light-emitting devices, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 6439–6469, doi:http://dx.doi.org/10.1039/C4CS00110A.
- [36] J. Zhang, F. Zhao, X. Zhu, W.-K. Wong, D. Ma, W.-Y. Wong, New phosphorescent platinum(II) Schiff base complexes for PHOLED applications, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 16448, doi:http://dx.doi.org/10.1039/c2jm32266h.
- [37] L. Zhou, C.-L. Kwong, C.-C. Kwok, G. Cheng, H. Zhang, C.-M. Che, Efficient red electroluminescent devices with sterically hindered phosphorescent platinum (II) Schiff base complexes and iridium complex codopant, *Chem. Asian J.* 9 (2014) 2984–2994, doi:http://dx.doi.org/10.1002/asia.201402618.
- [38] J.S. Wilson, N. Chawdhury, M.R.A. Al-Mandhary, M. Yunus, M.S. Khan, P.R. Raithby, et al., The energy gap law for triplet states in Pt-containing conjugated polymers and monomers, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 9412–9417, doi:http://dx.doi.org/10.1021/ja010986s.
- [39] C.-M. Che, S.-C. Chan, H.-F. Xiang, M.C.W. Chan, Y. Liu, Y. Wang, Tetradentate Schiff base platinum(II) complexes as new class of phosphorescent materials for high-efficiency and white-light electroluminescent devices, *Chem. Commun.* (2004) 1484–1485, doi:http://dx.doi.org/10.1039/b402318h.
- [40] D.F. O'Brien, M.a. Baldo, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Improved energy transfer in electrophosphorescent devices, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 442, doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.123055.
- [41] C.W. Tang, S.A. Vanslyke, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913–915, doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.98799.
- [42] T. Forster, 10th Spiers Memorial Lecture, *Discuss. Faraday Soc.* 27 (1959) 7–17, doi:http://dx.doi.org/10.1039/DF9592700007.
- [43] (a) J. Wöltinger, J.E. Bäckvall, A. Zsigmond, Zeolite-encapsulated cobalt salophen complexes as efficient oxygen-activating catalysts in palladium-catalyzed aerobic 1,4-oxidation of 1,3-dienes, *Chem. Eur. J.* 5 (1999) 1460–1467, doi:http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19990503)5:5<1460::AID-CHEM1460>3.0.CO;2-I; (b) B. Doistau, A. Tron, S.A. Denisov, G. Jonusauskas, N.D. McClenaghan, G. Gontard, et al., Tertiary(Pt-salphen) switchable luminescent molecular tweezers, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 15799–15807, doi:http://dx.doi.org/10.1002/chem.201404064.
- [44] G.M. Sheldrick, A short history of SHELX, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 64 (2008) 112–122, doi:http://dx.doi.org/10.1107/S0108767307043930.
- [45] F. Neese, An Ab Initio, DFT and Semiempirical SCF MO Package, (2012). <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:+An+ab+initio+,+DFT+and+semiempirical+SCF+MO+package+-#6>.
- [46] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory, *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 1456–1465, doi:http://dx.doi.org/10.1002/jcc.
- [47] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* 132 (2010), doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.3382344.
- [48] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3297–3305, doi:http://dx.doi.org/10.1039/b508541a.
- [49] A. Klamt, Conductor-like screening model for real solvents: a new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 2224–2235, doi:http://dx.doi.org/10.1021/j100007a062.
- [50] R.L. Martin, Natural transition orbitals, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 4775–4777, doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.1558471.
- [51] A. Dreuw, M. Head-Gordon, Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules, *Chem. Rev.* (Washington, DC, United States) 105 (2005) 4009–4037, doi:http://dx.doi.org/10.1021/cr0505627.
- [52] E.F. Reid, V.C. Cook, D.J.D. Wilson, C.F. Hogan, Facile tuning of luminescent platinum(II) Schiff base complexes from yellow to near-infrared: photophysics, electrochemistry, electrochemiluminescence and theoretical calculations, *Chem. Eur. J.* 19 (2013) 15907–15917, doi:http://dx.doi.org/10.1002/chem.201302339.
- [53] S. Forget, S. Chenais, D. Tondelier, B. Geffroy, I. Gozyhk, M. Lebental, et al., Red-emitting fluorescent organic light emitting diodes with low sensitivity to self-quenching, *J. Appl. Phys.* 108 (2010), doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.3481460.
- [54] C.M. Cardona, W. Li, A.E. Kaifer, D. Stockdale, G.C. Bazan, Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications, *Adv. Mater.* 23 (2011) 2367–2371, doi:http://dx.doi.org/10.1002/adma.201004554.
- [55] L.M. Yee, W.M.M. Yunus, Z.A. Talib, A. Kassim, Effect of thickness of tris(8-hydroxyquinolino) aluminum on the photoluminescence and I–V characteristic of organic light emitting structure, *Am. J. Appl. Sci.* 7 (2010) 1215–1218, doi:http://dx.doi.org/10.3844/ajassp.2010.1215.1218.
- [56] Y. Takehara, N. Ohta, S. Shiraishi, S. Asaoka, T. Wada, Y. Inoue, External electric field effects on exciplex formation of 1,1-diphenylpropene with chiral 1,4-naphthalenedicarboxylate in PMMA polymer films, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 145 (2001) 53–60, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00568-8.
- [57] X. Luo, H. Gu, B. Ding, L. Wang, X. Zhang, W. Zhu, et al., Red organic light-emitting devices based on a pentacene derivative, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 844–848, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2010.12.007.
- [58] C.W. Lee, C. Renaud, P. Le Rendu, T.P. Nguyen, B. Seneclauze, R. Ziesel, et al., Performance and defects in phosphorescent organic light-emitting diodes, *Solid State Sci.* 12 (2010) 1873–1876, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.01.025.
- [59] S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, Y. Yamaguchi, T. Tsutsui, Carrier transport properties of organic materials for EL device operation, *Synth. Met.* 111 (2000) 331–333, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00358-6.
- [60] S. Haneder, E. Da Como, J. Feldmann, M.M. Rothmann, P. Stroehriegel, C. Lennartz, et al., Effect of electric field on coulomb-stabilized excitons in host/guest systems for deep-blue electrophosphorescence, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 2416–2422, doi:http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200900197.
- [61] H. Yersin, Triplet emitters for OLED application. Mechanisms of exciton trapping and control of emission properties, *Top. Curr. Chem.* (2004) 1–26, doi:http://dx.doi.org/10.1007/b96858.
- [62] M.D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A.P. Saab, M.B. O'Regan, G.C. Bazan, et al., Narrow bandwidth luminescence from blends with energy transfer from semiconducting conjugated polymers to europium complexes, *Adv. Mater.* 11 (1999) 1349–1354, doi:http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199911)11:16<1349::AID-ADMA1349>3.0.CO;2-W.
- [63] S.-H. Liao, J.-R. Shiu, S.-W. Liu, S.-J. Yeh, Y.-H. Chen, C.-T. Chen, T.J. Chow, C.-I. Wu, Hydroxynaphthridine-derived group III metal chelates: wide band gap and deep blue analogues of green Alq3 (tris(8-hydroxyquinolate)aluminum) and their versatile applications for organic light-emitting diodes, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 763–777, doi:http://dx.doi.org/10.1021/ja807284e.
- [64] J. Lin, D. Ma, Origin of negative differential resistance and memory characteristics in organic devices based on tris(8-hydroxyquinoline) aluminum, *J. Appl. Phys.* 103 (2008), doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.2942396.
- [65] C. Laurent, E. Kay, N. Souag, Dielectric breakdown of polymer films containing metal clusters, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 336–343, doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.341433.
- [66] G. Dearnale, A.M. Stoneham, D.V. Morgan, Electrical phenomena in amorphous oxide films, *Rep. Prog. Phys.* 33 (1970) 1129–1191, doi:http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/33/3/306.
- [67] L.D. Bozano, B.W. Kean, V.R. Deline, J.R. Salem, J.C. Scott, Mechanism for bistability in organic memory elements, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 607–609, doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.1643547.
- [68] B. Cho, S. Song, Y. Ji, T.W. Kim, T. Lee, Organic resistive memory devices: performance enhancement, integration, and advanced architectures, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 2806–2829, doi:http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201100686.

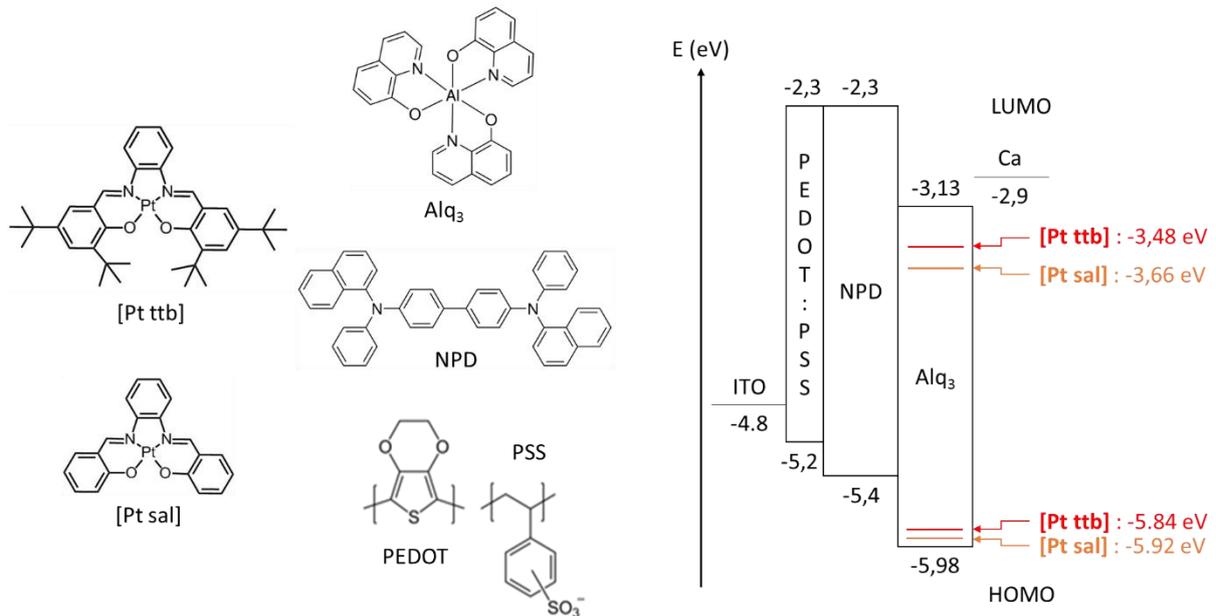


Figure d'aide 1 : Schéma des molécules de [Pt ttb] et de [Pt sal], ainsi que des différentes molécules composant les OLEDs réalisées (à gauche) et diagramme énergétique de la structure générale des OLEDs réalisées (à droite)

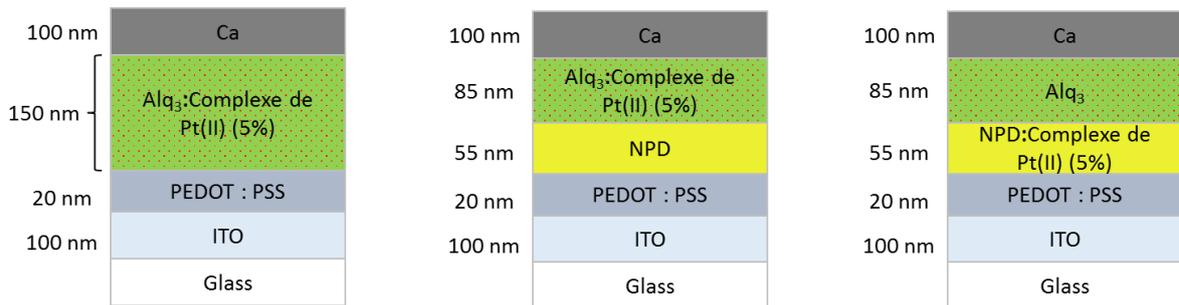


Figure d'aide 2 : Épaisseurs et structures des différentes OLEDs créées : monocouche (à gauche) et bicouches (à droite)

Figure d'aide 3 : Liste des structures d'OLEDs réalisées et de leurs abréviations

Abréviations	Structures
<b>A</b>	ITO/PEDOT:PSS/Alq <sub>3</sub> /Ca
<b>A(ttb)</b>	ITO/PEDOT:PSS/Alq <sub>3</sub> : [Pt ttb] (19:1)/Ca
<b>A(sal)</b>	ITO/PEDOT:PSS/Alq <sub>3</sub> : [Pt sal] (19:1)/Ca
<b>N/A</b>	ITO/PEDOT:PSS/NPD/Alq <sub>3</sub> /Ca
<b>N/A(ttb)</b>	ITO/PEDOT:PSS/NPD/Alq <sub>3</sub> : [Pt ttb] (19:1)/Ca
<b>N/A(sal)</b>	ITO/PEDOT:PSS/NPD/Alq <sub>3</sub> : [Pt sal] (19:1)/Ca
<b>N(ttb)</b>	ITO/PEDOT:PSS/NPD: [Pt ttb] (19:1)/Ca
<b>N(ttb)/A</b>	ITO/PEDOT:PSS/NPD: [Pt ttb] (19:1)/Alq <sub>3</sub> /Ca



# Complexes de platine(II) pour des diodes organiques électroluminescentes (OLEDs) rouges et bistables

## Résumé

Ce travail de thèse décrit l'utilisation de complexes de platine(II) dans les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs). Ces complexes ([Pt(II) (tetra-*tert*-butylSalophen)] et [Pt(II) Salophen]) ont été caractérisés par les méthodes usuelles (<sup>1</sup>H RMN, spectroscopie UV-visible, électrochimie, diffraction des rayons X pour le [Pt(II) (tetra-*tert*-butylSalophen)]). Des calculs DFT ont corroboré les données expérimentales qui ont guidé le choix du Tris(8-hydroxyquinolinato) aluminum (Alq<sub>3</sub>) en tant que matrice. Des dispositifs bistables, susceptibles d'être utilisés en tant que mémoires, ont été obtenus lors du dopage, à 5%, d'OLEDs monocouches. La modulation de ce phénomène par l'ajout d'une couche de N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPD) d'épaisseur contrôlée, a été mis en évidence. Des OLEDs bicouches (NPD/Alq<sub>3</sub>:Pt) émettant dans la gamme spectrale 640-750 nm (rouge profond), et présentant des rendements supérieurs à 20 %, ont ainsi été réalisées. En dopant la couche de NPD, des OLED jaunes présentant un comportement électro-chromatique ont été élaborées. Sous l'effet du dopage par ces complexes, l'augmentation de la durée de vie des OLEDs a aussi été démontrée.

**Mots clés :** Complexes de platine(II), OLED, Phosphorescent, Bistable

## Abstract

This thesis describes the integration of platinum(II) complexes within organic light emitting diodes (OLEDs). These complexes ([Pt(II) (tetra-*tert*-butylSalophen)] and [Pt(II) Salophen]) were characterized by the usual methods (<sup>1</sup>H NMR, UV-Vis spectroscopy, electrochemistry and X-ray diffraction for [Pt(II) (tetra-*tert*-butylSalophen)]). DFT calculations support the experimental data which guided the selection of Tris(8-hydroxyquinolinato) aluminum (Alq<sub>3</sub>) as host. 5% doping in monolayer OLEDs gave bistable devices which may be used as memory. Modulation of this phenomenon was allowed by adding a controlled layer of N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPD). Bilayer OLEDs (NPD/Alq<sub>3</sub>:Pt) were shown to emit in the deep-red range between 640-750nm with efficiencies higher than 20%. Upon doping with complexes, an enhancement in the lifetime of OLEDs was highlighted.

**Key words :** Platinum(II) complexes, OLED, Phosphorescent, Bistable