



**HAL**  
open science

# Etude de l'effet plasmonique des nanoparticules métalliques aléatoires sur les performances des diodes électroluminescences organiques.

Amadou Thierno Diallo

► **To cite this version:**

Amadou Thierno Diallo. Etude de l'effet plasmonique des nanoparticules métalliques aléatoires sur les performances des diodes électroluminescences organiques.. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Université Sorbonne Paris Cité, 2018. Français. NNT : 2018USPCD079 . tel-02613292

**HAL Id: tel-02613292**

**<https://theses.hal.science/tel-02613292>**

Submitted on 20 May 2020

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

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

# THESE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 13**

Discipline : Physique

OPTION : Physique des matériaux et composants

Présentée et soutenue publiquement

Par

**Amadou Thierno DIALLO**

## **Etude de l'effet plasmonique des nanoparticules métalliques aléatoires sur les performances des diodes électroluminescences organiques**

Soutenue le 17 Décembre 2018 devant le jury composé de :

Mme Béatrice Dagens, DR, Université Paris-Sud	Rapporteur
M. Renaud Bachelot, PR, Université de Troyes	Rapporteur
Mme Agnès Maître, PR, Université Paris 6	Examineur
M. Nordin Felidj, PR, Université Paris 7	Examineur
M. André Kanaev, DR, CNRS Université Paris 13	Examineur
Mme Nadia Djaker, MCF, Université Paris 13	Examineur
M. Azzedine Boudrioua, PR, Université Paris 13	Directeur de thèse
M. Mahmoud Chakaroun, MCF, Université Paris 13	Encadrant



# Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été effectué au Laboratoire de Physique des Lasers (LPL) au sein de l'équipe Photoniques Organiques et Nanostructures (PON). Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, M. Azzedine Boudrioua, de m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je lui suis reconnaissant pour son soutien et les moyens mis à ma disposition pour avancer dans de bonnes conditions, ainsi que la démarche scientifique qu'il m'a enseignée. J'associe à ces remerciements mon encadrant de thèse, M. Mahmoud Chakaroun, Maître de conférences, pour son aide de tout au long de la thèse, ses conseils et son accompagnement aussi bien dans la réalisation des travaux que l'interprétation des résultats et la rédaction de ce manuscrit

J'adresse des remerciements à M. Min Lee, Maître de conférences pour son soutien, Samira Khadir ancienne doctorante de l'équipe pour son aide. Je tiens aussi à remercier tout le personnel de la Centrale de Proximité en Nanotechnologie de Paris Nord (C(PN)2). Le responsable M. Alexis Fischer ainsi que Jeanne Solard et Dejan Kocic, ingénieurs et gestionnaires de la salle blanche, pour leur aide dans l'utilisation des outils de la salle blanche.

Je tiens également à remercier tous mes amis thésards, Lei Zeng, Sara Zaabat, Sarah Hamdad, Safia Ousaid-Mohand, Linda Dehbi, Amanie Ouirimi, Hocine Chikh-Touami et Alex Chimé ainsi que Nixson Loganathan ingénieur salle blanche. J'ai passé de très bons moments aussi bien en manip qu'en conférences avec eux. Leur soutien m'a été d'une grande aide.

Je remercie l'ensemble des membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce manuscrit : Monsieur Renaud Bachelot, Professeur à l'Université de technologie de Troyes, Madame Béatrice Dagens, Professeur à l'Université Paris-Sud, d'avoir rapporté ce travail, Madame Agnès Maître, Professeur à l'Université Paris 6, Monsieur Nordin Felidj, Professeur à l'Université Paris 7, Monsieur André Kanaev, Directeur de Recherche CNRS - l'Université Paris 13, et

Madame Nada Djaker, Maître de conférences à l'Université Paris 13 d'examiner ce manuscrit.

Je souhaite remercier toute ma famille pour leur soutien tout au long de mes années d'étude, mon frère Mamadou Saliou Diallo actuellement en 1<sup>ère</sup> année de thèse en médecine, mon oncle Mamadou Diallo et sa famille, mon cousin Souleymane Diallo économiste au Canada pour son soutien, mes amis, Mamadou Maphous Diallo élève ingénieur 2<sup>ème</sup> en télécommunication, Cheikh Savané,...et surtout ma chérie Mariama Sow étudiante en mathématique informatique sans qui je n'aurais pas trouvé les ressources nécessaires pour arriver au bout de cette thèse.

# Table des matières

REMERCIEMENTS.....	i
Liste des abréviations.....	vii
Introduction générale.....	1
<b>Chapitre 1      Rappels généraux.....</b>	<b>5</b>
1.1 Les diodes électroluminescence organiques.....	5
1.1.1 Les semi-conducteurs organiques.....	5
1.1.2 Diode électroluminescence organiques.....	7
1.1.3 Fonctionnement des OLED multicouches.....	8
1.1.3.1 Injection des charges électriques.....	8
1.1.3.2 Transport des charges électriques.....	9
1.1.3.3 Formation d'excitons.....	11
1.1.3.4 Formation d'exciplexes.....	12
1.1.3.5 Mécanisme de transfert d'énergie.....	12
1.1.3.6 Rendement quantique.....	16
1.1.3.7 Durée de vie radiative et rendement de fluorescence.....	17
1.2 Résonance Plasmon de Surface Localisé (LSPR) .....	18
1.2.1 Equations de Maxwell dans les milieux.....	18
1.2.2 Théorie de Drude.....	19
1.2.3 Au-delà du modèle de Drude.....	21
1.2.4 Réponse des nanoparticules.....	22
1.2.5 Plasmon de surface délocalisé.....	23
1.2.6 Plasmon de surface localisé.....	24
1.2.6.1 Théorie de Mie.....	25
1.2.6.2 Approximation dipolaire ou quasi-statique.....	28
1.2.7 Facteurs influençant la LSPR.....	31
1.3 Propriétés d'un émetteur sous l'effet d'une NP.....	35
1.3.1 Emission d'un fluorophore.....	35
1.3.2 Emission d'un fluorophore sous l'effet d'une NP.....	36
1.4 Conclusion.....	39

## **CHAPITRE 2 ETUDES DE L'EFFET PLASMONIQUE DE NPS D'AG SUR LES OLED.....40**

2.1	Etudes de l'uniformité et de la reproductibilité.....	40
2.2	Procédé expérimental de fabrication et caractérisation des OLED.....	42
2.2.1	Etapes technologique.....	42
2.2.2	Etapes de caractérisations des OLED.....	44
2.2.3	Analyse des résultats IVL et calcul d'incertitudes.....	45
2.3	Etudes de l'effet de la position des NPs d'Ag sur les propriétés optiques et électriques des OLED.....	50
2.3.1	Etat de l'art.....	50
2.3.2	NPs d'Ag placés à la même distance par rapport à l'émetteur du côté de l'anode et la cathode.....	52
2.3.3	NPs d'Ag à différentes positions par rapport à l'interface NPB / Alq3: DCM dans l'hétéro-structure OLED.....	57
2.4	Influences des NPs d'Ag sur un émetteur monocouche (émetteur vert).....	73
2.5	Influences des NPs d'Ag sur deux émetteurs non dopés.....	76
2.6	Conclusion.....	80

## **CHAPITRE 3 ETUDES DE L'EFFET PLASMONIQUE DE NPS D'AU SUR LES OLED.....81**

3.1	Etat de l'art.....	81
3.2	Etude de la distance DCM-NPs d'Au (EML 30 nm).....	82
3.2.1	Structure étudiée.....	82
3.2.2	Position LSPR des NPs d'Au par rapport l'émission DCM.....	84
3.2.3	Influence des NPs d'Au sur les propriétés IVL.....	84
3.3	Etude de l'effet de la distance DCM-NPs d'Au pour une couche EML de 50 nm.....	92
3.4	Effet de la concentration de dopage de l'émetteur.....	95
3.4.1	Structure de l'OLED plasmonique étudiée pour différentes taux de dopage.....	96
3.4.2	Résultats spectraux.....	97
3.4.3	Résultats IVL.....	99
3.5	Conclusion.....	103

## **CHAPITRE 4 ETUDES DE L'EFFET PLASMONIQUE DE NPS D'AL SUR LES OLED.....104**

4.1	Etat de l'art.....	104
4.2	Etude expérimentale des OLED.....	105

4.3	Morphologie et extinction des NPs d'Al.....	107
4.4	Electroluminescence des OLED soumis à l'émission d'exciplexes.....	109
4.5	Influences des NPs d'Al sur la durée de vie des excitons.....	111
4.6	Caractéristiques IVL des OLED bleues.....	112
4.7	Conclusion.....	116
	<b>Conclusion générale.....</b>	<b>117</b>





## Liste des abréviations

NPs : Nanoparticules  
SP : Surface Plasmon  
LSP : Localized Surface Plasmon  
LSPR : Localized Surface Plasmon Resonance  
OLED : Organic Light-Emitting Diode  
 $\mu$ -OLED: Micro-Organic Light-Emitting Diode  
DOS : Density Of States  
FRET : Fluorescence Resonance Energy Transfert  
VIM : Vocabulaire International de la métrologie  
RMN : Random Metallic Nanoparticles  
PMN : Periodic Metallic Nanoparticles  
ITO : Indium Tin Oxide  
HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital  
LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital  
HIL : Hole Injection Layer  
HTL : Hole Transport Layer  
ETL : Electron Transport Layer  
HBL : Hole Blocking Layer  
EML : Emitting Layer  
ZR : Zone de Recombinaison  
EL : Electroluminescence  
PL : Photoluminescence  
TCSPC : Time Correlated Single Photon Counting  
TRPL : Time Resolved Photoluminescence  
SSA : Excitons Singulet-Singulet  
HOD : Hole Only Device  
EOD : Electron Only Device  
MEB : Microscope Electronique à Balayage

# Introduction générale

Ce travail entre dans le cadre du projet actuellement développé par l'équipe Photonique Organique et Nanostructures (PON) du Laboratoire de Physique des Lasers (LPL) ayant pour objectif la démonstration du laser organique sous pompage électrique. C'est une continuité des travaux, récemment, effectués par Samira Khadir qui se sont surtout focalisés sur l'étude de l'effet de réseaux périodiques de NPs métalliques sur les propriétés des diodes électroluminescentes organiques (OLED). L'avantage de ce type de structure est la possibilité d'avoir une amplification élevée de l'émission de l'OLED grâce aux résonances de plasmons de surfaces localisés (LSPR, *Localized Surface Plasmon Resonance*) des NPs. De plus grâce à l'effet plasmonique collectif, il permet d'améliorer la directivité, la polarisation et la cohérence spectrale de la lumière émise.

Dans ce contexte, il est apparu opportun de se concentrer sur l'utilisation des nanoparticules métalliques aléatoires (RMN, *Random Metallic Nanoparticles*) dont la fabrication est beaucoup plus simple que les réseaux périodiques et de tirer profit de leur LSPR pour l'amélioration des performances optiques et électriques des OLED.

D'une manière générale, la plasmonique et notamment les effets LSPR continuent de susciter une intense activité de recherche afin d'explorer l'utilisation des propriétés du champ plasmonique généré dans diverses applications. Cette intense activité a été rendue possible grâce au développement des techniques de nano-fabrication et les techniques de microscopie en champ proche.

Les LSPR peuvent non seulement induire un champ local intense, mais peuvent agir de manière beaucoup plus drastique sur les propriétés optiques des systèmes. Lorsqu'un fluorophore est déposé à proximité d'une nanostructure LSPR, leur interaction peut engendrer des modifications surprenantes sur les performances de l'émetteur. Cependant, ce phénomène n'est observé que lorsque la longueur d'onde d'émission du fluorophore correspond à la position de la résonance plasmonique. Les modes LSPR générés peuvent changer la durée de vie de l'émetteur et son énergie de transition lorsque l'interaction est plus forte. L'exaltation de l'émission radiative est ainsi exploitée pour renforcer l'efficacité de composants optoélectroniques.

Cela concerne particulièrement le domaine des diodes électroluminescentes organiques en se servant des propriétés des plasmons de surface localisés. L'utilisation de ces modes LSPR pourrait apporter des solutions aux limitations rencontrées dans les OLED telles que la faible mobilité des charges et les différents mécanismes de pertes dans les

couches organiques. Leurs développements dans ce domaine pourraient donc favoriser l'exaltation de l'électroluminescence des OLED. Cependant, malgré les nombreux travaux disponibles dans la littérature, il subsiste plusieurs questions non totalement élucidées concernant, par exemple, les mécanismes d'interactions entre des structures plasmoniques et une hétéro-structure OLED.

Afin d'exposer les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse, ce manuscrit est organisé en quatre chapitres :

- Le Chapitre I comprend deux parties qui décrivent des rappels sur l'électroluminescence et sur la plasmonique. Dans la première partie nous avons commencé par une présentation des propriétés des matériaux organiques utilisés dans les OLED. Ensuite nous avons décrit le principe de fonctionnement d'une OLED ainsi que la durée de vie radiative et le rendement de fluorescence d'un émetteur. La seconde partie est consacrée à l'étude de l'effet plasmon de surface localisé des nanoparticules métalliques. Nous décrirons brièvement leurs principes fondamentaux et les conditions de résonance. Un rappel sur les paramètres influençant la LSPR tels que la taille, la forme, la nature et l'environnement des NPs métalliques est aussi présenté. Le chapitre sera conclu par une description de l'émission d'un fluorophore sous l'effet d'une NP métallique.
- Dans le deuxième chapitre, nous présentons, dans un premier temps, une étude sur la reproductibilité des résultats expérimentaux réalisés à l'issue de cette thèse et, dans un second temps, nous nous intéressons à l'étude de la position des NPs d'Ag dans une hétéro-structure OLED. Enfin, le chapitre se termine par l'étude de l'influence des NPs d'Ag sur les performances des OLED basées sur un émetteur et deux émetteurs non dopés.
- Nous consacrons le troisième chapitre à l'étude de l'effet plasmonique de NPs d'Au sur les propriétés optiques et électriques des OLED. Ce chapitre débute par une étude de la distance entre une fine couche de DCM utilisé comme une sonde et les NPs d'Au. La modification des propriétés de l'émetteur en interaction avec la LSPR sera aussi développée. Une étude de l'effet du taux de dopage d'un émetteur de type guest-host terminera ce chapitre.
- Le quatrième et dernier chapitre sera consacré à l'étude de l'influence des NPs plasmoniques d'Al sur les performances d'une OLED bleue soumise à l'émission d'exciplexes.

En fin, le manuscrit se terminera par une conclusion générale et quelques perspectives que ce travail pourrait susciter.





# Chapitre 1

## RAPPELS GÉNÉRAUX

### 1.1 Les diodes électroluminescentes organiques

#### 1.1.1 Les semi-conducteurs organiques

Les semi-conducteurs organiques se basent sur l'utilisation de configurations moléculaires qui contiennent des liaisons carbone - hydrogène (C - H), des liaisons simples carbone - carbone (C - C) et des liaisons doubles carbone - carbone (C = C). De plus, ils se révèlent sous forme de chaînes de molécules conjuguées, appelé polymères ou petites molécules (les molécules de faible masse molaire).

Les polymères conjugués sont, à l'heure actuelle, la force motrice du développement des semi-conducteurs organiques. Cependant, leur synthèse ne permet pas d'avoir un contrôle rigoureux de la longueur des chaînes qui suit une distribution gaussienne. Ainsi, pour obtenir un échantillon dont les chaînes possèdent la même longueur, des méthodes de purifications sont donc nécessaires. Dans le but de simplifier les purifications ainsi que les relations structure - propriété, des systèmes moléculaires finis ont été développés, et on les appelle « petites molécules » pour les différencier des polymères. Leur synthèse est très bien maîtrisée et leur purification est souvent plus aisée. L'agencement de ces systèmes permet de mieux les caractériser et d'en déduire des relations structure - propriété fiables.

Dans les semi-conducteurs organiques, l'apport d'énergie par absorption moléculaire d'un photon conduit à une nouvelle répartition énergétique des électrons. La molécule est alors dans un nouvel état électronique plus énergétique (état supérieur), et donc instable. La formation de l'état électronique excité par absorption d'un photon puis émission de la lumière s'effectue par différents processus comme indiqués dans le diagramme énergétique de Perrin-Jablonski sur la *figure 1.1*. Ce diagramme est adéquat pour visualiser l'ensemble des phénomènes photo-physiques existants dans les molécules organiques. Il représente les états électroniques fondamentaux et excités d'une molécule et la sous-structure vibrationnelle de chaque état électronique. Les états électroniques singulets et triplets sont

notés respectivement  $S_n$  et  $T_n$ . Le plus souvent dans les semi-conducteurs l'état fondamental est un état singulet, et il est noté  $S_0$ . L'état singulet correspond à la configuration dans laquelle l'électron excité est de spin opposé à l'électron apparié situé sur le niveau fondamental, généralement représenté par  $\uparrow\downarrow$ . Par contre, l'état triplet correspond à une configuration dans laquelle le spin de l'électron excité est parallèle à celui de l'électron avec lequel il était apparié à l'état fondamental ; il est schématisé par  $\uparrow\uparrow$ .

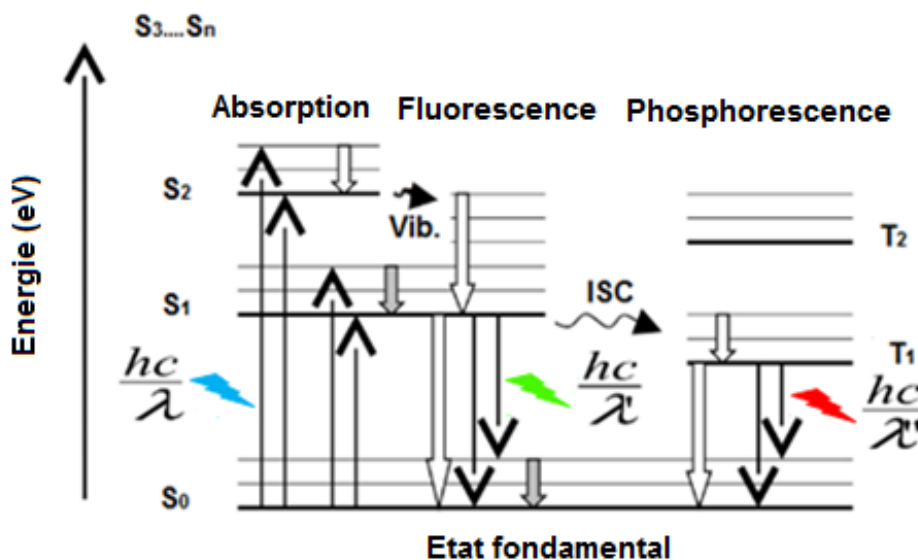


Figure 1.1 Diagramme de Jablonski avec les niveaux d'énergie excités singulets (S) et triplets (T).

L'absorption s'effectue du niveau fondamental  $S_0$  vers les différents niveaux vibrationnels  $S_n$  de chaque état singulet. C'est un phénomène de très courte durée de l'ordre  $10^{-15}$  s. Puis la molécule se relaxe très rapidement sur une durée de l'ordre  $10^{-12} - 10^{-10}$  s pour se placer dans le niveau vibrationnel le plus bas. Cette modification est en général induite par une succession de conversions internes et de relaxations vibrationnelles. La conversion interne est un processus non radiatif correspondant à une transition entre deux états singulets sans émission de photon. La fluorescence se produit entre  $10^{-10}$  et  $10^{-7}$  s et correspond à la transition radiative entre  $S_1$  et un des niveaux vibrationnels de l'état fondamental  $S_0$ . Cependant, la phosphorescence se différencie de la fluorescence par un temps caractéristique plus long, de l'ordre de  $10^{-6} - 1$  s. La transition entre l'état  $S_1$  et l'état  $T_1$  est un processus non radiatif, et est appelée croisement inter-système (ISC). Comme l'état  $T_1$  a une énergie plus basse que l'état  $S_1$ , alors le spectre de phosphorescence se situe dans une gamme de longueur d'onde plus grande que celle de la fluorescence. De plus, en raison



des pertes d'énergie dans le processus de relaxation vibrationnels, les spectres de fluorescence et de photoluminescence sont décalés vers les grandes longueurs d'onde par rapport au spectre d'absorption [1,2]. Cette différence de processus photophysiques est aussi appelée décalage de Stokes.

### 1.1.2 Diode électroluminescente organique (OLED)

Une diode électroluminescente organique est un dispositif basé sur les semi-conducteurs organiques qui produit de la lumière sous excitation électrique [3]. Dans les années 1980, Tang *et al.* ont réalisé pour la première fois un dispositif OLED efficace en utilisant une structure à double couches. La structure a été réalisée par la technique d'évaporation thermique, et elle est constituée d'une couche d'injection de trous à base de diamine et une couche émettrice le tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq3) servant en même temps de couche de transport d'électrons, comprises entre deux électrodes dont l'une est transparente. L'OLED verte réalisée affiche un rendement lumineux de 1,5 lm/W avec une luminance supérieure à 1000 Cd/m<sup>2</sup> lorsque la tension d'excitation est à 10 V [4].

Depuis, les performances des OLED ont évolué de façons considérables conduisant à de meilleurs résultats [5,6]. En effet, contrairement aux dispositifs avec une ou deux couches, l'OLED multicouches peut conduire à un dispositif plus efficace car chaque couche qui constitue la structure a un rôle bien défini pour mieux favoriser le fonctionnement de l'OLED (*figure 1.2*). La présence des couches d'injection des charges facilite l'introduction des électrons à partir de la cathode et les trous à partir de l'anode. De plus, les couches de transport d'électrons et de trous améliorent la mobilité des charges dans l'OLED. Et comme les électrons et les trous n'ont pas la même mobilité ( $\mu_e < \mu_h$ ), il est nécessaire de placer une couche de blocage de trous après le matériau émetteur afin de confiné les trous dans la couche émettrice. Ainsi, la recombinaison des charges et la formation des excitons se produisent dans la couche d'émission, et sa barrière d'énergie caractérise la longueur d'onde de la lumière émise.

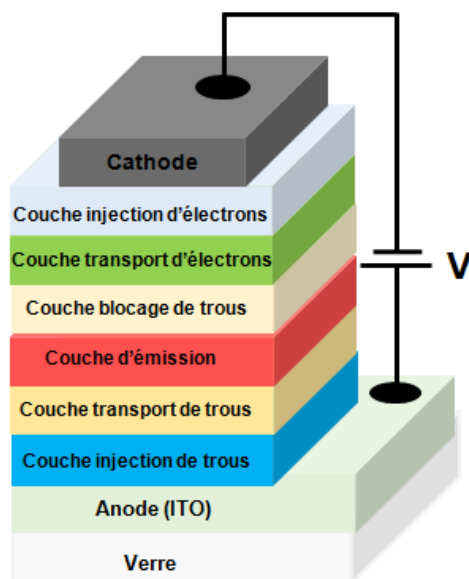


Figure 1.2 Structure typique d'une OLED multicouches avec l'ITO utilisé comme anode.

A noter que l'oxyde d'indium et d'étain (ITO - Indium Tin Oxyde) souvent utilisé comme anode dans les OLED, est un matériau conducteur, semi-transparent et possède un travail de sortie compatible avec le rôle d'injecteur de trous. Il présente une résistivité variant de 8 – 20  $\Omega$ /carré et il est le plus souvent déposé sur un substrat de verre sous forme de couche mince avec une épaisseur environ 140 nm. La *figure 1.2* montre une hétéro-structure optimale à multicouches possédant une anode de travail de sortie proche du niveau HOMO de la couche injection de trou et une cathode proche du niveau LUMO de la couche injection des électrons.

### 1.1.3 Fonctionnement des OLED multicouches

Comme expliqué précédemment, une OLED performante est composée de plusieurs matériaux organiques, tels que les couches d'injection et le transport de charges (électrons et trous), la couche de blocage de trous et la couche d'émission. Dans la suite, nous décrirons les différentes étapes du processus physique responsable de l'émission de la lumière ; à savoir, l'injection et le transport des charges, la formation des excitons et la recombinaison.

#### 1.1.3.1 Injection des charges électriques

L'étape fondamentale du phénomène d'électroluminescence des OLED est l'injection des électrons et trous dans les différentes couches organiques depuis la cathode et l'anode, respectivement. Ce processus d'injection des porteurs depuis les électrodes est possible grâce, notamment, à l'effet du champ électrique appliqué au dispositif qui réduit la barrière

de potentiel d'interface [7,8]. De plus, cette barrière énergétique dépend de l'alignement des niveaux HOMO et LUMO des couches d'injection de charges et des travaux d'extraction des deux électrodes. Il est donc important d'utiliser pour les trous une couche organique dont le niveau HOMO est proche du travail de sortie de l'anode, et pareillement pour la cathode.

Dans la littérature, plusieurs travaux ont démontré que l'insertion d'une couche très fine à l'interface électrode /matériau organique peut augmenter l'injection de charges en raison de la réduction de la barrière énergétique. Par exemple, les matériaux tels que : le 4,4',4'',tris-(3-methylphenylphenylamino)triphénylamine (m-MTDATA), le N,N-diphényl-N,N-bis(3-methylphenyl)-1,1biphényl-4,4-diamine (TPD), le phtalocyanine de cuivre (CuPc) [9], le N,N-diphényl-N,N-bis(3-methylphenyl)-1,1biphényl-4,4-diamine(TPD), N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphényl-(1,1'-biphényl)-4,4'-diamine (NPB), le tricarbizoletriamine (TCTA), et une famille de triphényl-amines, tels que le m-MTDATA et le 2-TNATA [10] sont utilisés dans les OLEDs pour l'injection de trous et les matériaux tels que : le Molybdenum (VI) oxide ( $\text{MoO}_3$ ), le Vanadium (V) oxide ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), LiF, le ZnO et le  $\text{CsCO}_3$  sont utilisés pour l'injection d'électron [11].

### 1.1.3.2 Transport des charges électriques

Après le franchissement de la barrière d'injection aux interfaces électrodes/couche organique, les porteurs de charges doivent se mouvoir dans les couches organiques pour atteindre la couche d'émission. Il est donc nécessaire d'introduire un matériau pour ramener ces charges provenant de la cathode et l'anode jusqu'à la zone de recombinaison. Cependant contrairement aux inorganiques, dans le cas des matériaux organiques, le transport de charges se fait par saut entre deux états localisés (deux molécules voisines) en raison du désordre énergétique dû au caractère amorphe des molécules [12]. Dans les dispositifs OLED, les matériaux utilisés pour le transport d'électrons (ETL, *Electron Transport Layer*) et le transport de trous (HTL, *Hole Transport Layer*) possèdent des propriétés particulières.

Dans le cas de la couche de transport de trous, le niveau LUMO du matériau doit être suffisamment élevé pour assurer le blocage des électrons dans la couche émettrice. De plus, il doit avoir une conductivité élevée pour les trous et un niveau HOMO approprié (niveau de profondeur autour de 5eV) pour faciliter le passage des trous de la couche d'injection à celle d'émission. Les matériaux organiques utilisés pour cette fonction sont : le N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphénylbenzidine (TPD), le N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphényl-(1,1'-biphényl)-4,4'-diamine(NPB) [13], et le Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl) amine (TCTA). En effet un bon transporteur de trous est caractérisé par un niveau HOMO relativement profond

(autour de 5,4 eV) et une mobilité de trous importante. La couche HTL est d'autant meilleure que son niveau HOMO est proche du niveau de Fermi de l'anode.

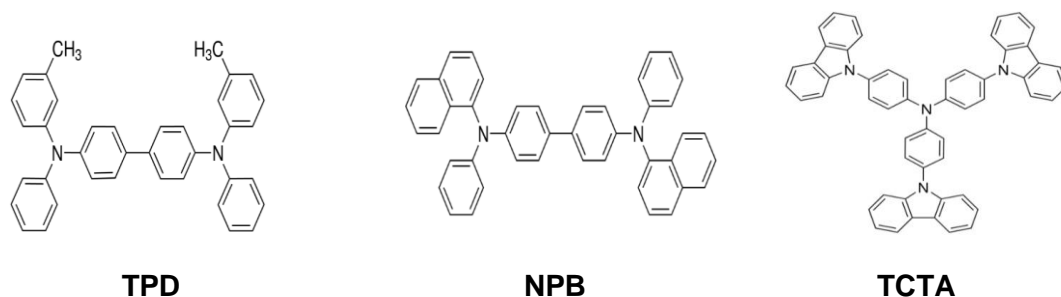


Figure 1.3 Structures moléculaires des matériaux de transport de trous (TPD, NPB et TCTA)

Dans le cas de la couche de transport d'électrons (ETL), elle doit remplir plusieurs fonctions en même temps, telles que: un niveau d'énergie LUMO adéquat pour faciliter l'injection des électrons, une mobilité élevée des électrons pour favoriser leur transport, un niveau HOMO élevé pour retenir les trous et les excitons dans la couche d'émission. Les matériaux souvent utilisés pour le transport d'électrons sont le tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq3) et le 4,7-diphényl-1,10-phenanthroline (Bphen). Ces deux matériaux présentent une stabilité thermique élevée et un mécanisme de transport d'électrons important [14]. D'autres matériaux comme le 2-(2-hydroxyphényl)-5-phényloxadiazole (ODZ), et le 2-biphényl-4-yl-5-(4-t-butylphényl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) [15] sont aussi utilisés pour le transport d'électrons dans les OLED.

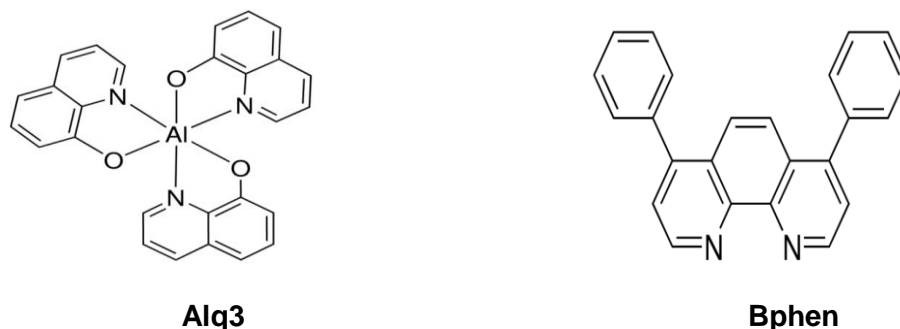


Figure 1.4 Structures moléculaires des matériaux de transport d'électrons (Alq3 et Bphen)

Comme expliqué précédemment, dans les organiques la mobilité des trous est plus élevée que celle des électrons, alors il est important d'introduire une couche de blocage de trous dans la structure OLED. La présence de cette couche permet d'éviter un déséquilibre de charges à l'intérieur de la couche émettrice. Les matériaux comme le 2,9-Diméthyl-4,7-diphényl-1,10-phenanthroline (BCP) et le 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phényl-1-H-

benzimidazole) (TPBi) possédant un niveau HOMO élevé sont généralement utilisés pour bloquer les trous (HBL pour *Hole Blocking Layer*) et les excitons au sein de la couche émettrice.

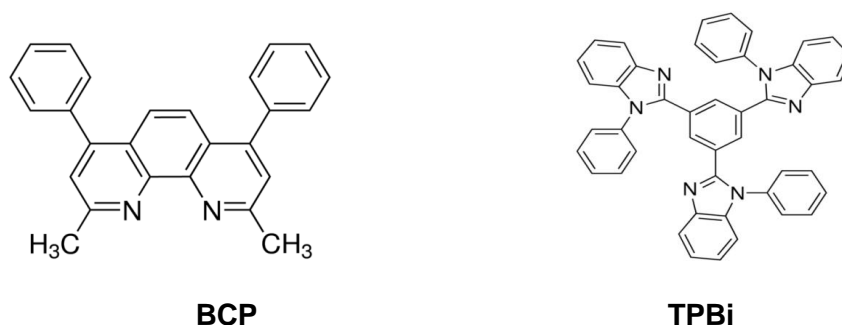


Figure 1.5 Structures moléculaires des matériaux de blocage de trous (BCP et TPBi).

### 1.1.3.3 Formation d'excitons

La luminescence des matériaux organiques est due à la recombinaison radiative d'excitons singulets (fluorescence) ou d'excitons triplets (phosphorescence). Un exciton est une quasi-particule non chargée formée d'une paire d'électron-trou dans un matériau luminescent (*figure 1.6 (a)*). Après la formation d'exciton, le retour à l'état fondamental se produit de façon radiative et/ou non radiative. Par conséquent, ce processus de désexcitation est suivi d'une émission de fluorescence ou phosphorescence.

Dans le phénomène de recombinaison, la probabilité de créer un exciton triplet est de 75% soit 3 fois celle de créer un singulet. Ainsi, l'efficacité quantique interne maximale des dispositifs à base des matériaux fluorescents est limitée théoriquement à 25%. Par ailleurs pour les matériaux phosphorescents, la probabilité de recombinaison radiative est proche de 100%, ce qui conduit à un rendement quantique élevé [16].

La recombinaison des porteurs de charge dans l'OLED est un processus intrinsèquement aléatoire. Après une injection et transport des charges dans la couche d'émission, la proximité des porteurs entraîne des interactions entre eux et cela conduit à la formation des paires d'électron-trou. Cette interaction a lieu grâce à la force coulombienne lorsque la distance des porteurs de charges est plus petite que le rayon de capture coulombienne ( $r$ ).

$$r_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (\text{eq.1.1})$$

$e$  est la charge électronique élémentaire,  $\varepsilon_r$  la constante diélectrique du matériau organique,  $\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

### 1.1.3.4 Formation d'exciplexes

La hauteur des barrières énergétique (HOMO et LUMO) des organiques est un paramètre important qui influence la mobilité et la recombinaison des électrons - trous. En effet, lorsqu'une paire électron-trou est formée à partir d'entités moléculaires différentes, la quasi-particule formée est appelée exciplexe. Cette dernière est souvent observée à l'interface de deux couches organiques dans des OLED multicouches [17,18]. La configuration d'une telle barrière est mise en évidence sur la *figure 1.6 (b)*. L'origine de la formation d'exciplexe est due à la grande différence d'énergie qui sépare les deux molécules voisines. Le complexe à transfert de charges est caractérisé par une longue durée de vie et son apparition sur le spectre d'émission est conséquence d'une large bande décalée vers les grandes longueurs d'ondes [19-21].

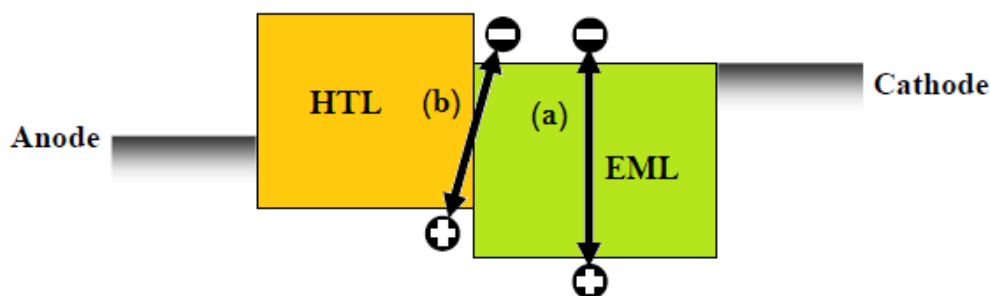


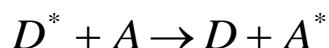
Figure 1.6 Représentation de deux types de recombinaison : (a) un exciton formé de la même molécule, et (b) un exciplexe formé par un complexe.

### 1.1.3.5 Mécanismes de transfert d'énergie

#### Mécanisme de Förster

Ce mécanisme d'échange (FRET pour *Fluorescence Resonance Energy Transfert en anglais*) est particulièrement intéressant sous forte excitation. Une molécule excitée dite « donneur » peut transmettre son énergie d'excitation à une molécule voisine dite « accepteur » de manière non radiative par couplage entre les orbitales électroniques des deux molécules. Ce phénomène est généralement utilisé dans le cas des dispositifs OLED pour améliorer les performances des émetteurs organiques en réalisant des systèmes « *guest-*

*host* ». L'excitation de la couche dopée, conduit à une extinction de la fluorescence du donneur (D) et une augmentation de l'émission fluorescente de l'accepteur (A).



Cette interdépendance se manifeste par une interaction dipôle - dipôle au cours de laquelle un électron initialement excité du donneur retourne dans son orbitale de l'état fondamental, tandis qu'un électron de l'état fondamental de l'accepteur passe simultanément dans l'état excité. Alors l'énergie d'excitation est transférée à travers l'espace, et par conséquent, ce type d'interaction dépend de la nature des fluorophores et a lieu sur des distances allant jusqu'à 100 Å [22]. Le mécanisme de Förster est schématisé sur la *figure 1.7*.

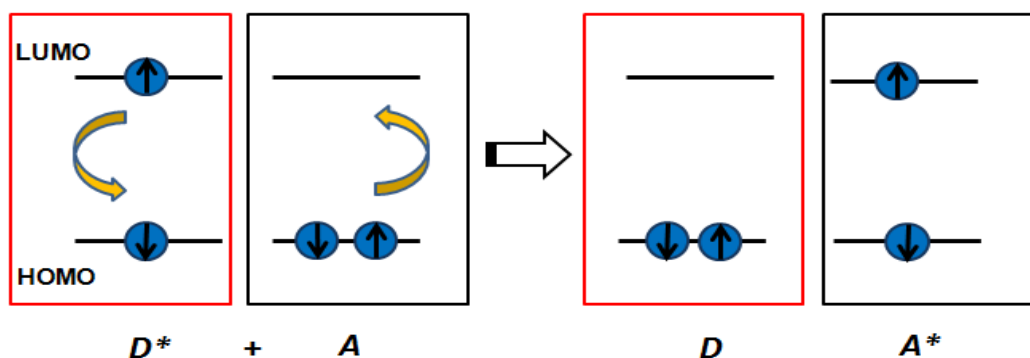


Figure 1.7 Représentation du mécanisme d'interaction coulombienne.

Par ailleurs, cette interaction nécessite que le spectre de fluorescence du donneur recouvre partiellement le spectre d'absorption de l'accepteur, afin qu'il y ait une correspondance en énergie entre des transitions vibrationnelles des deux molécules voisines. En prenant comme exemple le système *guest-host* Alq3:DCM, le spectre d'émission d'Alq3 est parfaitement superposé avec le spectre d'absorption de DCM. Il en résulte un transfert d'énergie très efficace entre le donneur Alq3 et l'accepteur DCM, comme le montre la *figure 1.8* ci-dessous.

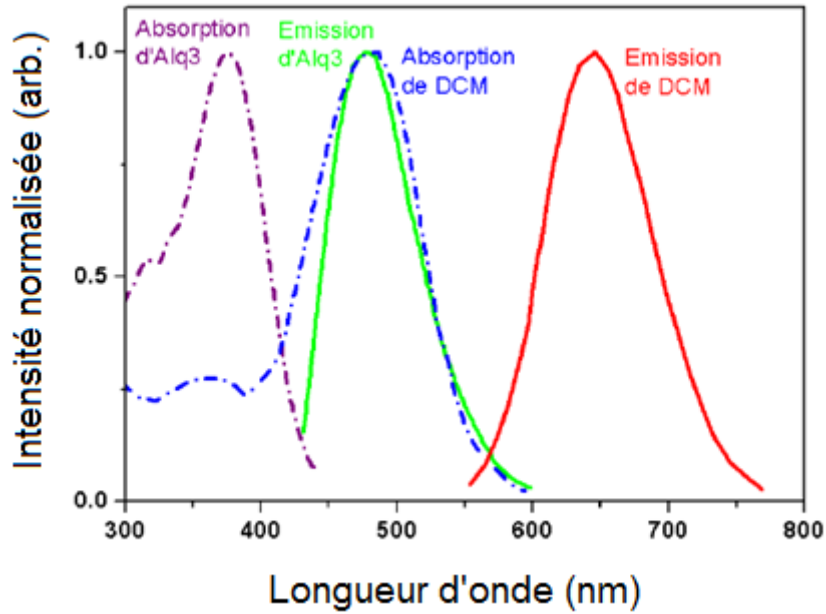


Figure 1.8 Spectres d'absorption (violet) et d'émission (vert) d'Alq3 [23], spectres d'absorption (bleu) et d'émission (rouge) de DCM [24].

Le recouvrement des spectres définit le taux de transfert des molécules ( $J_{D-A}$ ) [25], leur relation est donnée comme suit :

$$J_{D-A}(\lambda) = \int f_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (\text{eq.1.2})$$

Où  $f_D(\lambda)$  est le spectre de fluorescence normalisée du donneur,  $\lambda$  est la longueur d'onde,  $\varepsilon_A(\lambda)$  est le spectre d'absorption de l'accepteur (exprimé en terme de coefficient d'absorption molaire).

En évaluant les éléments de la matrice d'interaction et d'intégration sur les spectres des deux molécules voisines, un recouvrement très large favorise le transfert d'énergie de Förster. En effet, la constante cinétique du processus est proportionnelle à la distance à laquelle le transfert d'énergie et la désexcitation spontanée du donneur sont équiprobables.

$$\Gamma_{Förster} = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (\text{eq.1.3})$$



Où  $\tau_D$  est la durée de vie de l'état excité du donneur en l'absence d'accepteur,  $R$  est la distance séparant le donneur et l'accepteur et  $R_0$  est le rayon de Förster.

$R_0$  peut être calculé à partir de données expérimentales en appliquant la formule suivante :

$$R_0 = \left[ \frac{9000 \ln(10) \kappa^2 \eta_D J_{AD}}{128 \pi^5 \aleph n^4} \right] \quad (\text{eq.1.4})$$

Où  $\kappa$  est le facteur d'orientation des dipôles,  $\eta_D$  est le rendement quantique de fluorescence du donneur,  $\aleph$  est le nombre d'Avogadro, et  $n$  est l'indice de réfraction du milieu.

### **Mécanisme de Dexter**

Contrairement au mécanisme de Förster, le transfert de Dexter est un processus de transfert d'électrons entre deux molécules (donneur et l'accepteur) [26]. Cet échange d'électrons se produit simultanément, de sorte qu'aucun ion ne peut être détecté comme intermédiaire. Ce phénomène peut avoir lieu lorsque la distance entre le donneur et l'accepteur est de l'ordre de 1 nm. De plus, le taux de transfert ( $\Gamma_{Dexter}$ ) est également proportionnel au recouvrement des spectres ( $J_{AD}$ ):

$$\Gamma_{Dexter} \propto J_{AD} e^{-\frac{2R}{L}} \quad (\text{eq.1.5})$$

Où  $L$  est la somme des rayons de Van der Waals.

Le mécanisme de Dexter apparaît rarement dans les dispositifs OLED, car dans le cas des émetteurs de types *guest-host*, le taux de dopage utilisé est assez faible. Cette quantité du dopant allant de 1 à 2% dans la matrice conduit à des molécules de distance suffisamment éloignée pour éviter le phénomène de transfert de charges. Ce processus de Dexter est schématisé sur la figure 1.9.

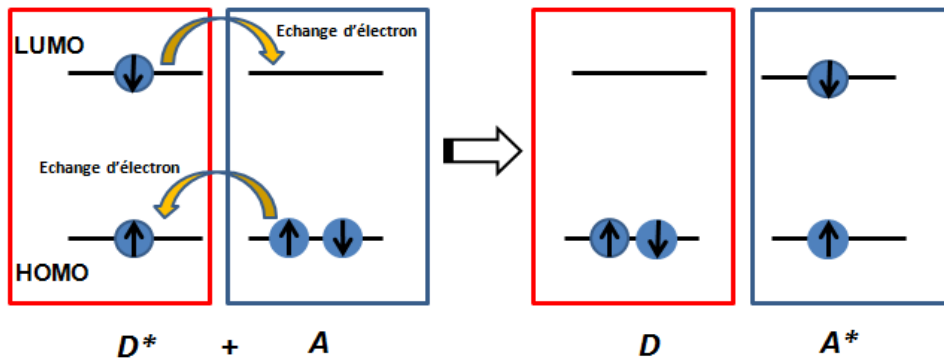


Figure 1.9 Représentation du mécanisme d'interaction d'échange.

### 1.1.3.6 Rendement quantique

Le rendement quantique rend compte de la compétition entre le phénomène de désexcitation radiatif et les différents phénomènes de désexcitation non radiatifs. En effet, pour évaluer les performances optiques d'une OLED, on doit déterminer son rendement quantique externe et interne.

#### Rendement quantique externe

L'efficacité quantique externe notée  $R_{ext}$  est définie comme étant le rapport entre le nombre de photons émis ( $n_p$ ) à l'extérieur de l'OLED et le nombre d'électrons injectés ( $n_e$ ).

Elle est exprimée en pourcentage et elle est donnée comme suit :

$$R_{ext} = \frac{n_p}{n_e} * 100\% = \frac{\iint \frac{2\pi E(\lambda, \theta)}{hc/\lambda} \sin \theta d\theta d\lambda}{I/e} * 100\% \quad (\text{eq.1.6})$$

Où,  $E(\lambda, \theta)$  exprimé en W.sr, est l'éclairement énergétique sous l'angle solide à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $h$  la constante de Planck,  $I$  le courant injecté,  $C$  la vitesse de la lumière dans le vide,  $e$  la charge élémentaire de l'électron.

## Rendement quantique interne

Concernant l'efficacité quantique interne  $R_{int}$ , elle est définie par le rapport entre le nombre de photons produits ( $n_p$ ) dans le dispositif et le nombre d'électrons injectés ( $n_e$ ). Elle est définie par la relation suivante :

$$R_{int} = \frac{n_p}{n_e} = \beta \cdot \rho \cdot R_{fluo} \quad (\text{eq.1.7})$$

Où  $\beta$  est le rendement de recombinaison, c'est-à-dire le rendement de formation des excitons,  $\rho$  est la proportion d'excitons susceptibles d'émettre de la lumière ( $\rho = 0.25$  pour les fluorescents et  $\rho = 1$  pour les phosphorescents) et  $R_{fluo}$  est le rendement quantique de la fluorescence.

### 1.1.3.7 Durée de vie radiative et rendement de fluorescence

La fluorescence d'un matériau est caractérisée par l'émission d'un photon de manière très rapide. La durée de vie  $\tau$  de l'état excité détermine le temps pendant laquelle l'exciton se désexcite sous forme de transitions radiatives et non radiatives. Ce phénomène se traduit par une décroissance exponentielle radiative de l'intensité de fluorescence. Cette intensité d'émission du fluorophore est exprimée comme suit:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{eq.1.8})$$

Où  $I_0$  est l'intensité de fluorescence initiale et  $\tau$  est la durée de vie.

La durée de vie de l'état excité correspond à l'inverse de la somme des probabilités de transitions radiatives et non radiatives. Ce processus de désexcitation est défini comme suit :

$$\tau_F = \frac{1}{k} = \frac{1}{k_{rad} + \sum k_{nrad}} \quad (\text{eq.1.9})$$

Où  $k_{rad} = \frac{1}{\tau_{rad}}$  est la fréquence de transition radiative, et le terme  $\sum k_{nrad}$  prend en compte toutes les voies de désactivation non radiatives (conversion interne  $S_1 \rightarrow S_0$ , passage inter-système  $S_1 \rightarrow T_1, \dots$ ).

Le rendement quantique du matériau émetteur est le rapport du nombre de photons émis par fluorescence sur le nombre de photons absorbés par l'échantillon. En d'autres termes, il représente la probabilité que l'état excité de notre système relaxe par fluorescence plutôt que par d'autres mécanismes non radiatifs. Il est déterminé par la relation ci-dessous :

$$R_{fluo} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_{rad}}{\tau_{nrad}}} \quad (\text{eq.1.10})$$

## 1.2 Résonance Plasmon de Surface Localisé (LSPR)

La réponse optique d'un métal noble peut être décrite par l'interaction entre sa fonction diélectrique et l'onde électromagnétique. Cette approche sera celle que nous utiliserons par la suite pour décrire le comportement d'une NP.

### 1.2.1 Equations de Maxwell dans les milieux

La diffusion et l'absorption des ondes électromagnétiques (EM) est un phénomène microscopique qui trouve un excellent cadre théorique dans l'électrodynamique classique. Celle-ci repose sur les équations de Maxwell dans les milieux matériels pour résoudre l'interaction lumière - matière. Les équations de Maxwell dans les milieux matériels s'écrivent comme suit :

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{ext} \quad (\text{eq.1.11})$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{eq.1.12})$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{eq.1.13})$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J}_{ext} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{eq.1.14})$$

Ces équations décrivent la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu donné et ils relient les champs macroscopiques électriques  $\vec{E}$  et magnétiques  $\vec{B}$  avec la densité de charges externes  $\rho_{ext}$  et les courants externes  $\vec{J}_{ext}$ .

Les champs macroscopiques  $\vec{E}$  et  $\vec{D}$  sont également liés par le vecteur polarisation  $\vec{P}$  et les champs  $\vec{H}$  et  $\vec{B}$  par l'aimantation  $\vec{M}$ . Ces relations sont données ci-dessous :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{eq.1.15})$$

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \quad (\text{eq.1.16})$$

Où  $\epsilon_0$ ,  $\mu_0$  sont respectivement la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique du vide.

Par ailleurs, à partir des équations de Maxwell dans les milieux matériels de fonction diélectrique  $\epsilon(\omega)$ , les équations de propagation des champs électromagnétiques de pulsation  $\omega$  sont écrites sous la forme suivante :

$$\Delta \vec{E} - \frac{\epsilon(\omega)\mu(\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{eq.1.17})$$

$$\Delta \vec{B} - \frac{\epsilon(\omega)\mu(\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{eq.1.18})$$

Où  $\mu(\omega)$  est la perméabilité magnétique du milieu.

## 1.2.2 Théorie de Drude

Le modèle de Paul Drude est une analyse formelle, effectuée en 1900, de la théorie cinétique des gaz aux électrons des métaux. Il permet de rendre compte de plusieurs propriétés des métaux comme leur conductivité électrique, l'effet Hall ou encore leur conductivité thermique. La constante diélectrique  $\epsilon(\omega)$  dite de Drude qui caractérise la

réponse d'un métal soumis à un champ exciteur uniforme est donnée par la relation ci-dessous :

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (\text{eq.1.19})$$

Où  $\gamma$  est le coefficient d'amortissement qui représente le taux de collisions des électrons libres avec le réseau cristallin (et les autres électrons),  $n$  est le nombre d'électrons libre par unité de volume,  $m$  et  $e$  sont respectivement leur masse effective et leur charge électrique. La contribution des ions positifs du réseau cristallin modifie en outre la dynamique des électrons libres sur le métal en ajoutant un terme constant  $\varepsilon_\infty$  ( $\varepsilon_\infty \geq 1$ ) :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (\text{eq.1.20})$$

Cette relation peut être exprimée sous la forme complexe, ainsi le matériau est alors défini par les deux composantes de sa constante diélectrique.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{réel}} + i\varepsilon_{\text{imaginaire}} = \varepsilon_\infty - \frac{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0} \gamma}{\omega(\omega^2 - \gamma^2)} \quad (\text{eq.1.21})$$

Il est aussi important de préciser que les parties réelle et imaginaire sont liées entre elles par les relations de Kramers-Kronig, et ne sont donc pas indépendantes [27].

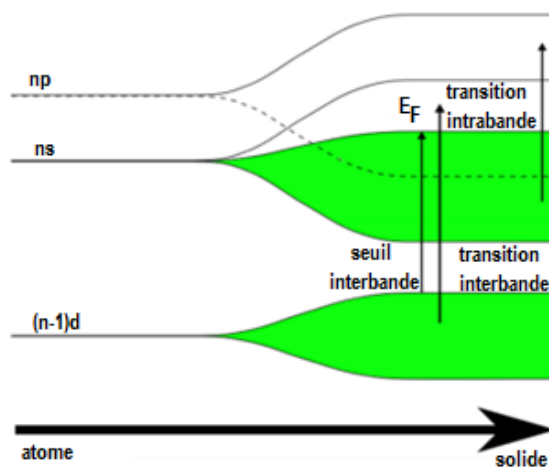
La fréquence de résonance plasma  $\omega_p$  correspondant à une oscillation collective du nuage électronique est donnée par l'expression suivante [28] :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}} \quad (\text{eq.1.22})$$

Les concepts de ce modèle sont limités, car ils ne prennent en considération que les transitions des électrons qui se trouvent dans la bande de conduction vers un niveau électronique supérieur dans cette même bande (transitions intra-bandes). Il décrit parfaitement le comportement des métaux alcalins dans le visible, mais ce n'est plus le cas pour les métaux nobles pour lesquels il est important de prendre en compte les électrons de la bande de valence. Les transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction sont appelées transitions inter-bandes. Pour rendre compte de ces transitions, une correction doit être apportée à la constante diélectrique de Drude.

### 1.2.3 Au-delà du modèle de Drude

Le modèle décrit ci-dessus pour les métaux nobles tels que l'or et l'argent, ne permet pas une analyse complète du comportement en énergie de la fonction diélectrique. Alors que, pour la réponse optique de ces métaux il est impératif de tenir compte des transitions intra-bandes et inter-bandes. En pratique, lors de l'interaction entre les photons incidents, d'énergie  $\eta\omega$ , et les électrons du métal, il se produit principalement des transitions entre la bande  $d$  et les bandes ( $sp$ ) comme le montre la *figure 1.10*.



*Figure 1.10 Schéma de l'évolution de la structure électronique atomique vers la structure électronique du solide pour les métaux nobles. Recouvrement de la bande  $d$  de valence et de la bande de conduction.*

L'énergie seuil  $E_{seuil}$  correspond au passage d'un électron du haut de la bande  $d$  vers le premier état non occupé de la bande ( $sp$ ), le niveau d'énergie de Fermi  $E_F$ . La contribution des transitions inter-bandes est ajoutée, et donne une constante diélectrique totale. Cette nouvelle composante diélectrique a été décrite par Lorentz, lorsqu'il considère que

l'oscillation des charges est forcée par le champ électrique appliqué [29]. La fonction diélectrique résultante s'exprime alors avec un terme complémentaire :

$$\varepsilon^{DL}(\omega) = \varepsilon^D(\omega) + \varepsilon^L(\omega) \quad (\text{eq.1.23})$$

## 1.2.4 Réponse des nanoparticules

La réduction de la taille d'un objet métallique à l'échelle nanométrique conduit à de fortes modifications de sa réponse dans le domaine optique, comparée à celle du massif. Dans le cas d'une NP sphérique de rayon  $R$ , lorsque sa dimension est plus faible que le libre parcours moyen des électrons, la fréquence de collisions avec les surfaces de la sphère est proportionnelle à  $v/R$ , où  $v$  est la vitesse de l'électron. Seuls les électrons proches du niveau de Fermi peuvent contribuer à ces collisions (principe d'exclusion de Pauli). Alors la vitesse  $v$  peut être considérée comme égale à la vitesse de Fermi  $v_F$ , et elle est exprimée comme suit :

$$v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m_{eff}}} \quad (\text{eq.1.24})$$

La vitesse de Fermi est dépendante du taux de collision électroniques. Par conséquent, l'interaction des électrons avec la surface de la NP modifie le coefficient d'amortissement de la permittivité diélectrique :

$$\gamma(R) = \gamma + g \frac{v_F}{R} \quad (\text{eq.1.25})$$

Où  $g$  est un paramètre caractérisant le mécanisme de collision supplémentaire introduit par la réduction de la taille de la NP liée à son environnement.

Les chocs inélastiques d'un électron au niveau de la surface de la NP sont pris en compte par un terme inversement proportionnel à la dimension de la NP qui s'ajoute au taux de collision électronique du métal. Ce phénomène optique se traduit par un élargissement et un amortissement de la bande de résonance plasmon suivant la loi en  $g/R$ . Pour une valeur de  $g$  petite, l'amplitude de la section efficace d'extinction des NPs est grande, cependant lorsque  $g$  augmente, cette amplitude diminue progressivement.



## 1.2.5 Plasmon de surface délocalisé

La résolution des équations de Maxwell pour une onde plane incidente sur une interface entre un métal et un diélectrique conduit à une solution qui montre l'existence d'ondes de surface. Ces ondes sont associées à des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal, on les appelle les plasmons de surface délocalisés. Elles résultent de l'oscillation quantifiée des électrons. Le champ maximal associé à ces ondes électroniques est confiné à l'interface métal-diélectrique. Il décroît exponentiellement dans les deux milieux suivant les directions perpendiculaires à l'interface.

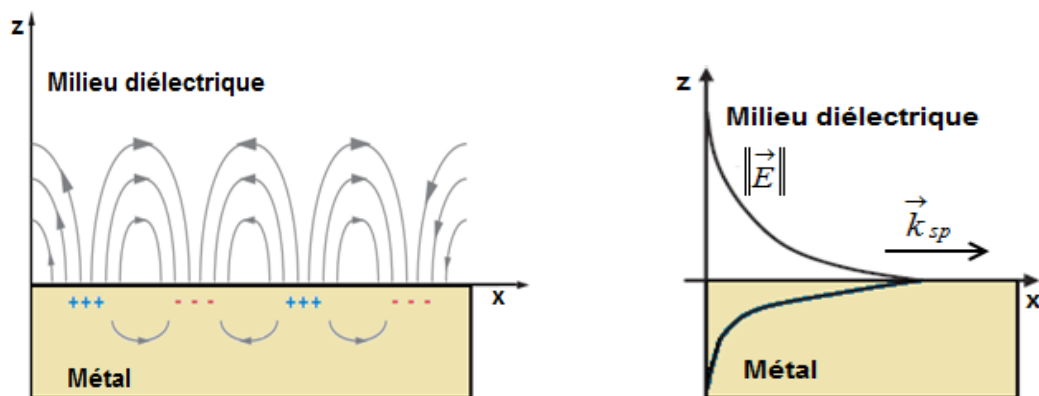


Figure 1.11 Représentation schématique d'un plasmon de surface délocalisé à gauche, Décroissance exponentielle du champ électromagnétique de part et d'autre de l'interface à droite.

En prenant en compte les conditions des milieux (milieux homogènes et non chargés) et les conditions aux limites à l'interface, et en résolvant l'équation d'onde du champ électrique, la relation de dispersion est alors exprimée suivant l'expression ci-dessous [30] :

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \quad (\text{eq.1.26})$$

Où  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide,  $\epsilon_m$  et  $\epsilon_d$  sont les constantes diélectriques du métal et diélectrique, respectivement.

La relation de dispersion des plasmons de surface apporte un certain nombre d'informations sur leurs conditions d'existence, et notamment comment faire pour les exciter. On peut tracer cette relation de dispersion dans le plan  $(k, \omega)$  comme le montre la *figure 1.12*.

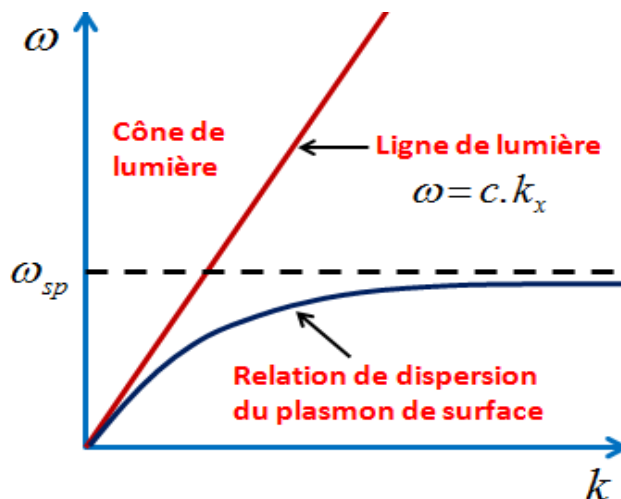


Figure 1.12 Courbe de dispersion de plasmons de surface et droite de lumière dans le vide.

La courbe de dispersion des plasmons de surface se trouve ainsi toujours en dehors du « cône de lumière ». Cela montre qu'il n'y a pas d'intersection entre les deux courbes de dispersion, alors les plasmons de surface ne peuvent être excités par une simple onde plane progressive arrivant sur le métal. Il faut donc implémenter différents moyens afin de coupler l'onde incidente au plasmon de surface, c'est le rôle des systèmes de couplage. Le principe est d'augmenter le vecteur d'onde tangentiel de l'onde incidente pour arriver au couplage. Plusieurs techniques peuvent être utilisées comme le couplage par prisme ou le couplage par réseau [31].

## 1.2.6 Plasmon de surface localisé

Les modes électromagnétiques confinés au niveau d'une surface peuvent aussi exister dans le cas de système métalliques de dimensions très réduites. A l'inverse des plasmons de surface délocalisés, les modes plasmons surface localisés (LSP pour *Localized Surface Plasmon* en anglais) peuvent se coupler directement avec la lumière. En effet, ces LSPs sont des excitations localisées du plasma d'électrons à l'intérieur de petites structures d'une taille de quelques dizaines de nanomètres.

En raison de leur localisation importante, les LSPs supportés par les NPs sont également responsables d'une exaltation intense du champ électrique en certains points sur quelques

centaines de nanomètres autour de ces NPs. Pour étudier les effets de LSP, plusieurs procédés technologiques peuvent être utilisés parmi lesquels l'évaporation de NPs aléatoires qui a comme avantage la simplicité de mise en œuvre [32,33] et la technique de lithographie électronique qui permet de fabriquer des structures périodiques. Dans ce type de structures, grâce au couplage inter-particules qui conduit à des spectres de résonance très étroits [34], il est possible d'obtenir des exaltations plus intenses que les NPs individuelles ou aléatoires.

Afin de comprendre l'effet plasmonique mentionné plus haut, la modélisation de l'interaction lumière - NPs est nécessaire. Dans le cas où le champ externe est spatialement invariant, l'effet de la distribution de charges induites à la surface de la particule peut généralement être modélisé par un dipôle électrique. Pour un champ électrique temporellement constant, la situation décrite présente relativement peu d'intérêt. Par contre, si le champ électrique oscille dans le temps, comme dans le cas d'une onde électromagnétique incidente sur la particule, le dipôle induit oscille lui aussi dans le temps, à la même fréquence que le champ électrique (avec un possible retard de phase). Le comportement optique de tel dipôle est décrit de manière générale par la théorie de Mie et par l'approximation dipolaire ou quasi-statique.

### 1.2.6.1 Théorie de Mie

La réponse optique des NPs métalliques sous l'effet d'un champ incident est généralement déterminée par la section efficace d'extinction, d'absorption et de diffusion. La section efficace exprimée en unité de surface, est une grandeur physique reliée à la probabilité d'interaction d'un rayonnement avec une particule. Ces sections efficaces varient de façon importante, en fonction de la nature et de la vitesse des particules. Elles sont exprimées par les relations suivantes :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} \quad (\text{eq.1.27})$$

La section efficace d'absorption ou de diffusion est définie par le rapport entre la puissance de l'onde incidente absorbé ( $P_{abs}$ ) ou diffusé ( $P_{diff}$ ) et l'intensité d'excitation ( $I$ ). Elles sont déterminées par les relations ci-dessous :

$$\sigma_{abs} = \frac{P_{abs}}{I} \quad (\text{eq.1.28})$$

$$\sigma_{diff} = \frac{P_{diff}}{I} \quad (\text{eq.1.29})$$

Les propriétés optiques des NPs peuvent être déterminées par la résolution des équations d'ondes électromagnétiques en considérant les conditions aux limites adéquates. En 1908, G. Mie a formulé des équations d'ondes vectorielles pour une NP sphérique plongée dans un milieu optiquement homogène et non-absorbant éclairé par une onde plane incidente. Les solutions analytiques trouvées sont indépendantes de la taille de la particule. Par conséquent, l'apparition et la contribution des modes dipolaires et multipolaires sont prises en compte. Mie a décrit la réponse optique de la NP par des sections efficaces sous forme de séries de coefficients [35]. Sans détailler la résolution complète, nous donnerons simplement les expressions mathématiques requises pour le calcul des spectres d'absorption, de diffusion et d'extinction des NPs. Dans cette théorie, la section efficace d'extinction est calculée comme suit :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2L+1) \text{Re}[a_L + b_L] \quad (\text{eq.1.30})$$

Où  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  est le module du vecteur d'onde de l'onde électromagnétique dans la matrice,

$a_L$  et  $b_L$  sont les coefficients de Mie pour chaque ordre  $L$  :

$$a_L(x) = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi_L(x)\psi'_L(mx)}{m\psi_L(mx)\eta'_L(x) - \psi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad (\text{eq.1.31})$$

$$b_L(x) = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi_L(x)\psi'_L(mx)}{\psi_L(mx)\eta'_L(x) - m\psi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad (\text{eq.1.32})$$

Avec  $m$  l'indice de réfraction relatif et  $x$  le paramètre de taille de la NP :

$$x = k.R = \sqrt{\varepsilon_d} \frac{2\pi R}{\lambda} \quad (\text{eq.1.33})$$

$$m = \frac{n_m}{n_d} = \frac{\sqrt{\epsilon_m}}{\sqrt{\epsilon_d}} \quad (\text{eq.1.34})$$

$n_m$  et  $n_d$  sont respectivement l'indice de réfraction de la NP et du milieu environnant,  $R$  est le rayon de la NP. Enfin  $\psi_L$  et  $\eta_L$  sont les fonctions cylindriques de Riccati-Bessel définies par :

$$\psi_L(x) = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} J_{L+1/2}(x) \quad (\text{eq.1.35})$$

$$\eta_L(x) = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} (J_{L+1/2}(x) + Y_{L+1/2}(x)) \quad (\text{eq.1.36})$$

$J$  et  $Y$  sont les fonctions de Bessel de premier et second type. Ces équations sont généralement calculées numériquement.

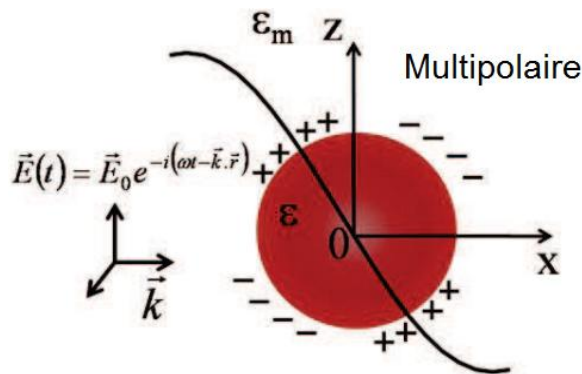


Figure 1.13 Schéma d'une onde électromagnétique en interaction avec une NP métallique de grande taille [36]

L'interaction de la lumière avec une particule métallique peut conduire à des effets d'interférences et de résonance plasmon. Ce phénomène est à l'origine de l'apparition de pics d'extinction maximale du champ électromagnétique. Cependant, la présence du nombre de pics dépend de la géométrie du système et de la longueur d'onde  $\lambda$  ou de l'énergie  $E$

de l'onde excitatrice. Ainsi pour chaque  $\lambda$ , il est possible de définir un paramètre, « l'ordre » prenant une valeur entière  $L = 1, 2, \dots, N$ .

On parle de mode dipolaire lorsque  $L = 1$ , quadripolaire pour  $L = 2$ , etc. Le premier terme est plus particulièrement exploité dans le cas des particules de taille sub-longueur d'onde en utilisant l'approximation quasi-statique ou dipolaire car son analogie avec un dipôle oscillant est très pertinente.

### 1.2.6.2 Approximation dipolaire ou quasi-statique

Cette approximation permet d'étudier le comportement optique d'une NP très petite devant une onde excitatrice. Dans cette approche, en considérant une NP ayant la forme sphérique, et de dimensions suffisamment petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente ( $\lambda \gg d$ ) comme le montre la *figure 1.14*, le champ de propagation électromagnétique est uniforme sur toute la NP. Ainsi, la distribution de charges surfaciques de la NP est supposée dipolaire, et les effets de retard du champ électrique induit sont négligeables.

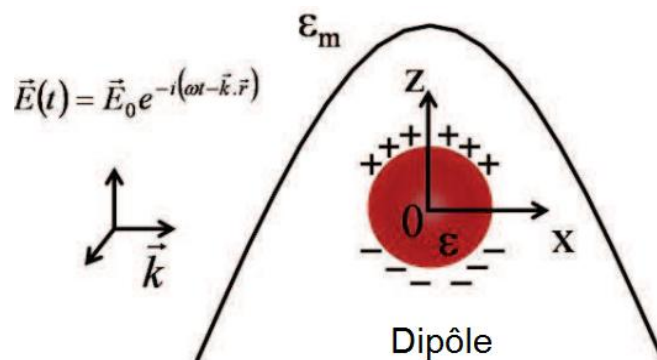


Figure 1.14 Schéma d'une onde électromagnétique en interaction avec une nanoparticule métallique de très petite taille [36].

L'effet du champ électrique extérieur  $\vec{E}_0$  sur la NP sphérique de rayon  $a$  et de permittivité relative  $\epsilon_m$  placée dans un environnement diélectrique de permittivité  $\epsilon_d$  induit par polarisation un champ électrique  $\vec{E}_1$  à l'intérieur de la NP. Comme le champ est pratiquement constant sur tout le volume de la particule, alors la polarisation apparaît homogène sur toute la surface de la particule. Dans ce cas, la distribution globale de charge est égale à zéro, alors on peut résoudre l'équation de Laplace en coordonnées sphériques

$\Delta\Phi(r, \theta, \phi) = 0$  pour déterminer le potentiel électrostatique à l'intérieur et à l'extérieur de la NP.

$$\frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[ \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \Phi(r, \theta, \phi) = 0 \quad (\text{eq.1.37})$$

En raison de la symétrie azimutale, la solution générale est indépendante de  $\phi$  et s'écrit par la relation suivante :

$$\begin{cases} \Phi_1(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta) \\ \Phi_2(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (B_l r^l + C_l r^{-l-1}) P_l(\cos \theta) \end{cases} \quad (\text{eq.1.38})$$

Où  $\Phi_1$  est le potentiel à l'intérieur de la sphère et  $\Phi_2 = \Phi_0 + \Phi_{\text{diffusion}}$ , le potentiel à l'extérieur de la sphère. Ce dernier est formé à partir du potentiel des champs incident et diffusé.  $P_l(\cos \theta)$  est le polynôme de Legendre d'ordre  $l$ , et  $\theta$  représente l'angle entre le vecteur position  $\vec{r}$  et l'axe z.

En appliquant les conditions de passage et les conditions aux limites, on peut déterminer les coefficients  $A_l$ ,  $B_l$  et  $C_l$ . Ainsi, sans rentrer dans les détails pour le calcul des coefficients, les potentiels  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  sont exprimés en fonction du champ appliqué sur la NP et sont donnés par les relations ci-dessous :

$$\begin{cases} \Phi_1(r, \theta) = -\frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} E_0 r \cos \theta \\ \Phi_2(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + E_0 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} a^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \end{cases} \quad (\text{eq.1.39})$$

Comme le champ électrique est lié au potentiel électrostatique par la relation  $E = -\text{grad}\Phi$ , alors on peut en déduire les relations du champ à l'intérieur et à l'extérieur de la NP.

$$\begin{cases} \vec{E}_1 = \frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} \vec{E}_0 \\ \vec{E}_2 = E_0 \left( \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} \right) \frac{a^3}{r^3} \left[ 2 \cos \theta \vec{u}_r - \sin \theta \vec{u}_\theta \right] \end{cases} \quad (\text{eq.1.40})$$

De plus l'effet du champ appliqué sur la NP conduit à la formation d'un dipôle oscillant de moment dipolaire  $\vec{p}$ . Ce dernier peut être déduit à partir du champ extérieur résultant de la somme du champ  $\vec{E}_0$  et du champ créé par la sphère polarisée. L'expression du moment dipolaire est donnée par la relation ci-dessous :

$$\vec{p} = 3V\varepsilon_0\varepsilon_d \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} \vec{E}_0 \quad \text{avec} \quad V = \frac{4}{3}\pi a^3 \quad (\text{eq.1.41})$$

Le moment dipolaire  $\vec{p}$  est aussi proportionnel à la polarisabilité  $\alpha$  donnée par l'expression de Clausius – Mossotti :

$$\alpha = 3V \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} \quad (\text{eq.1.42})$$

La polarisabilité est un paramètre principal du comportement collectif des charges de conduction de la NP. En effet pour qu'il y ait l'effet LSPR, c'est-à-dire le cas où  $\omega = \omega_{LSPR}$ , il faut que le dénominateur de la polarisabilité  $\varepsilon_m + 2\varepsilon_d$  soit égal à zéro. Alors, pour réduire les pertes optiques dans ce phénomène, il faut que la partie imaginaire de la permittivité du métal soit nulle ou très faiblement dispersée en fonction de la longueur d'onde. En se basant sur cette approche, on peut considérer que la fonction diélectrique du milieu comme un réel positif, et celle du métal comme un complexe de partie réelle  $\varepsilon_m'$  et de partie imaginaire  $\varepsilon_m''$ , dans ce cas, la condition de résonance se traduit par :

$$\varepsilon_m' \approx 2\varepsilon_d < 0 \quad \text{et} \quad \varepsilon_m'' \approx cste \quad (\text{eq.1.43})$$

La fréquence spécifique à laquelle  $\text{Re}[\varepsilon_m(\omega)] = -2\varepsilon_d$  est appelé fréquence de Frölich [37], et permet d'obtenir la pulsation de résonance du mode plasmon d'une NP métallique sphérique. Sans entrer dans les détails, l'extinction et la diffusion de la lumière par les NPs sont caractérisées par leurs sections efficaces [38], et elles sont définies comme suit :



$$\sigma_{ext} = \frac{18V\pi\epsilon_D^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_m''}{(\epsilon_m' + 2\epsilon_D)^2 + \epsilon_m''^2} \quad (\text{eq.1.44})$$

$$\sigma_{diff} = \frac{144V^2\pi^4\epsilon_D^2}{\lambda^4} \frac{(\epsilon_m' - \epsilon_D)^2 + \epsilon_m''^2}{(\epsilon_m' + 2\epsilon_D)^2 + \epsilon_m''^2} \quad (\text{eq.1.45})$$

La section efficace de diffusion ainsi définie évolue avec le carré du volume de la NP, sachant que celle de l'absorption dépend seulement du volume de la NP. Ces paramètres montrent que chaque NP possède des propriétés intrinsèques. Par ailleurs, en plaçant les NPs de très petites tailles dans le même milieu, l'absorption est largement supérieure à la diffusion.

L'approximation électrostatique permet donc de rendre compte de l'interaction d'une onde plane avec une particule. L'avantage de cette approche est sa simplicité comparée à celle de Mie, mais elle n'est valable seulement que pour les particules de très petites tailles. Cependant, l'utilisation des deux modèles théoriques permet de voir que la résonance plasmon est influencée par plusieurs paramètres, tels que la nature, la taille et la géométrie de la NP mais aussi de l'indice de la matrice hôte. Le but principal est de choisir ces paramètres pour réaliser une LSPR intense à une longueur d'onde souhaitable.

## 1.2.7 Facteurs influençant la LSPR

La résonance du plasmon de surface localisé d'une NP métallique apparaît à une fréquence caractéristique, et dépend fortement de la nature du métal, de la taille et géométrie de la particule ainsi que son milieu environnant. Il est possible de jouer sur ces différents paramètres pour faire varier la position de résonance plasmon des NPs dans tout le domaine du visible.

Afin d'analyser le comportement de la lumière en présence d'un ensemble de nanoparticules plasmoniques, il est primordial de bien comprendre comment les caractéristiques d'une nanoparticule isolée influencent les propriétés optiques.

### a. Influence de la nature du métal

La nature du métal est un paramètre important car les changements de l'indice de réfraction d'un matériau peuvent induire des modifications de la position de résonance pour une NP de même taille et de même forme. Ce phénomène peut être attribué aux propriétés optiques intrinsèques c'est-à-dire à la dépendance de la permittivité diélectrique de la

fréquence et à l'existence de l'énergie de seuil inter-bandes, propre à chaque matériau. La *figure 1.15* montre que les résonances induites par les NPs métalliques se produisent à des longueurs d'ondes différentes, celles-ci dépend sensiblement de la nature du matériau utilisé. Pour une NP de rayon 20 nm, la LSPR correspond à 400 nm pour l'argent, à 430 nm pour l'or et à 550 nm pour le cuivre. Il en suit, avec l'argent on peut avoir la résonance plasmon dans toute la gamme spectrale du visible, contrairement à l'or et le cuivre où la résonance couvre une partie du visible.

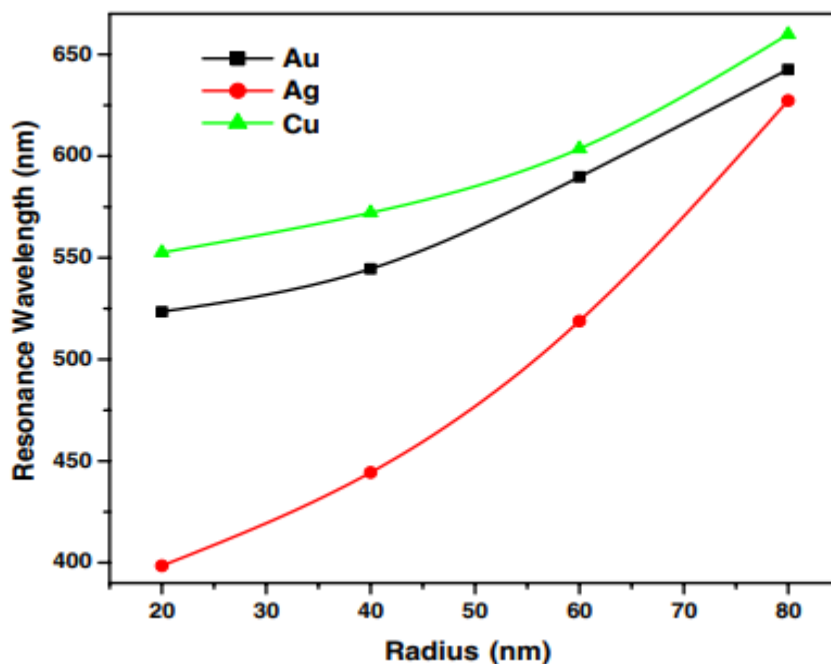


Figure 1.15 Calcul de section efficace d'extinction de nanoparticules sphériques, de métaux nobles avec un rayon de 20 à 80 nm par la théorie de Mie [39].

## b. Influence de la taille des NPs

La taille des NPs est également l'un des paramètres clé qui gouverne la condition de résonance plasmon. Pour des NPs très petites dont  $R \ll \lambda$ , une modification de leur taille n'implique pas une variation importante de la position de la LSPR. De plus, en raison du fort amortissement subit par les électrons, cela conduit à une faible longueur d'onde du mode plasmonique. Par contre dans le cas des NPs dont  $R \gg \lambda$ , l'approximation d'un champ spatialement constant par rapport à la NP ne peut être considérée. Par conséquent, les électrons sur la bande de conduction n'oscillent plus exactement en phase le long de la NP, ce qui conduit à une diminution du champ de dépolariation. Ces effets de retard entraînent une apparition des oscillations multipolaires et sont à l'origine des modifications spectrales

notables comme la largeur et le décalage de la LSPR vers les grandes longueurs d'onde. La *figure 1.16* présente la réponse optique des NPs d'or dans l'air en fonction de la taille qui varie de 9 nm à 99 nm. La position spectrale de la résonance plasmon est quasiment la même pour les NPs de tailles 9 nm et 22 nm. Cependant, elles présentent une intensité et une largeur de pic différentes. Lorsque la taille est trop grande, la position de la résonance plasmon se déplace vers les grandes longueurs d'onde (vers le rouge).

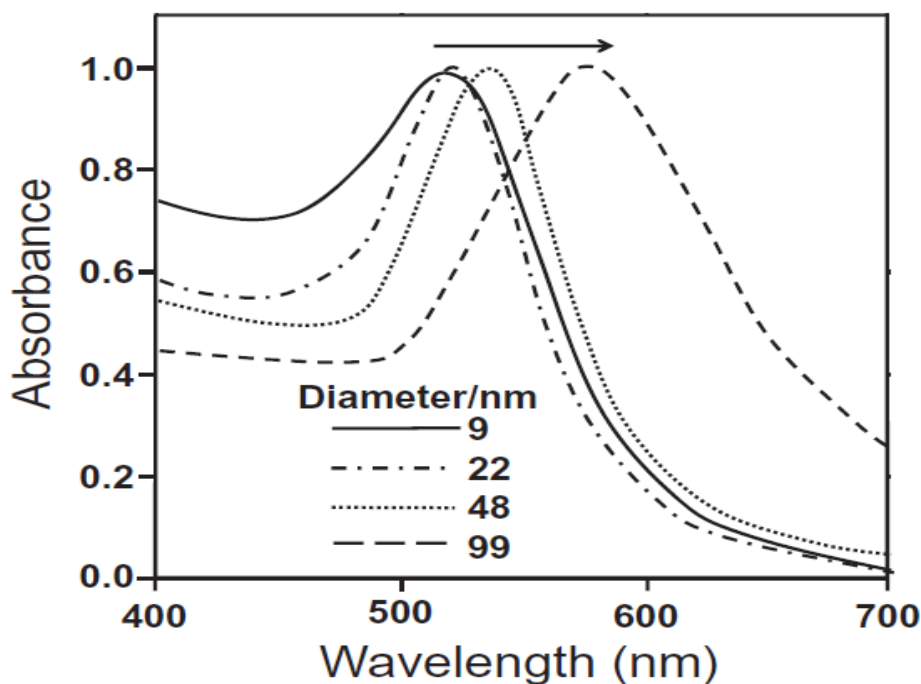


Figure 1.16 – Spectres d'absorption lumineuse de nanoparticules d'or sphériques de diamètres différents [40].

### c. Influence de la forme des NPs

La position de la LSPR dépend fortement de la géométrie des NPs. Par conséquent, à chaque géométrie correspond un mode d'oscillation des électrons de conduction. Le contrôle de la forme de la NP peut améliorer les propriétés optiques des dispositifs, car il est possible d'accorder la résonance plasmon à la longueur d'onde souhaitée en modifiant simplement la géométrie de la NP. Le passage d'une sphère à une structure de même volume plus complexe présente des angles de plus en plus aigus, qui se traduisent par des polarisations différentes ; conséquence d'un élargissement et un décalage de la LSPR vers le rouge. Pour certaines configurations, il peut même y avoir apparition de pics d'ordres multipolaires comme le montre la *figure 1.17* ci-dessous.

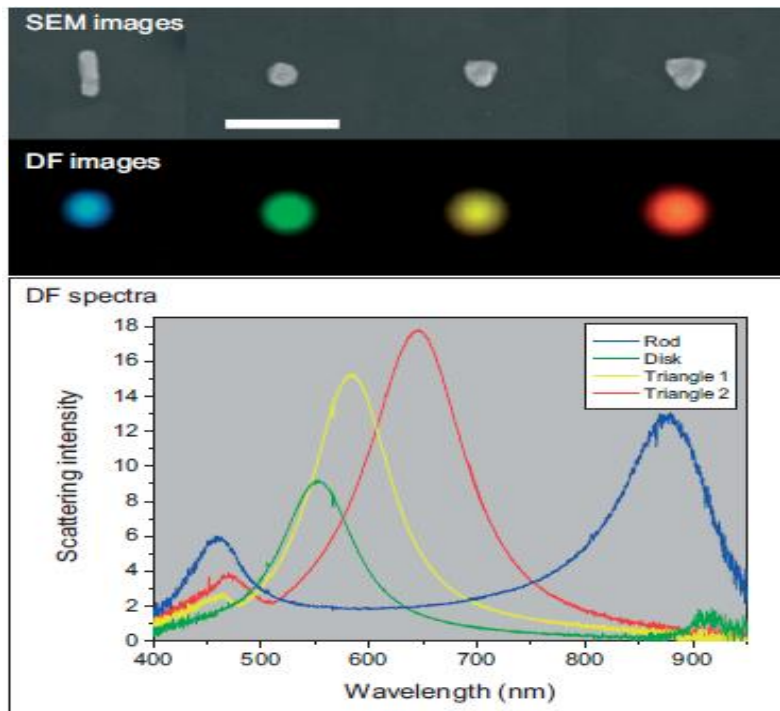


Figure 1.17 Spectres de diffusion lumineuse pour des NPs d'or de différente forme [41].

#### d. Influence du milieu environnant des NPs

La réponse optique d'une NP est extrêmement sensible à son environnement local puisque l'interaction entre les NPs a lieu principalement au voisinage de l'interface métal/diélectrique. La *figure 1.18* montre que le milieu environnant a une influence directe sur la position de la résonance plasmon, plus l'indice du milieu diélectrique dans lequel est placée la NP est grand, plus la LSPR est décalée vers le rouge. L'intensité de la résonance augmente également avec la croissance de la fonction diélectrique du milieu. Cependant, cette dernière a un effet limité sur la largeur spectrale. L'origine de ce phénomène vient du fait que lorsque les modes plasmons sont excités, l'accumulation de charges au niveau de la surface de la NP entraîne une polarisation du milieu diélectrique environnant. Cette polarisation a pour effet de compenser partiellement l'accumulation de charges due au mouvement d'oscillation des électrons de conduction au niveau de l'interface métal/diélectrique ; cela a pour conséquence une réduction de la force de rappel d'où un décalage vers les faibles fréquences.

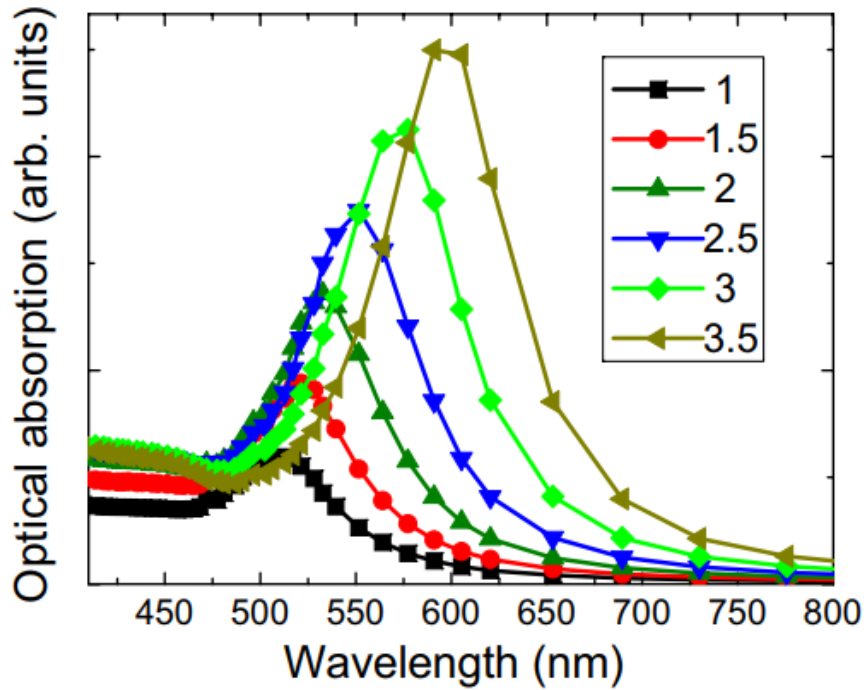


Figure 1.18 Calcul des spectres d'absorption pour des nanoparticules d'or, de diamètre de 10 nm pour différentes milieu environnant [42].

## 1.3 Propriétés d'un émetteur sous l'effet d'une NP

### 1.3.1 Emission d'un fluorophore

Lorsqu'un émetteur optique est excité, il peut perdre son énergie en émettant de la lumière. Ce phénomène est dit émission spontanée car il ne fait intervenir aucun processus externe sur l'émetteur. Cette émission de photon est quantifiée grâce au rendement radiatif. En effet si  $\Gamma_{rad}$  est le taux de recombinaison radiative et  $\Gamma_{nrad}$  le taux de recombinaison non radiative alors le rendement quantique est défini comme suit :

$$\eta = \frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{nrad}} = \frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma} \quad (\text{eq.1.46})$$

Où  $\Gamma$  est le taux d'émission spontanée (somme du taux de recombinaison radiative et non radiative).

Il est aussi connu que si un émetteur est couplé avec un résonateur, son taux d'émission spontanée peut être modifié [43-45]. La résonance plasmonique d'une NP fait partie des objets permettant de modifier l'environnement électromagnétique d'un émetteur. Cette modification de propriétés de l'émission dépend de la distance qui sépare l'émetteur et le

résonateur car celle-ci peut être engendrée par un couplage en champ proche ou par un couplage en champ lointain.

### 1.3.2 Emission d'un fluorophore sous l'effet d'une NP

La NP plasmonique se comporte comme un résonateur et offre la possibilité de réaliser un couplage efficace en champ proche et en champ lointain entre la LSPR et les excitons. Ces deux phénomènes optiques sont obtenus selon la distance séparant l'émetteur et la NP. Le couplage de type champ proche est généralement observé quand la distance est petite [46], par contre pour une grande distance, les interactions dipolaires de type champ lointain dominant [47,48]. Par ailleurs, les NPs ne doivent pas être ni trop rapprochées de l'émetteur pour éviter l'inhibition de fluorescence, imposant une diminution de l'intensité de la fluorescence, ni trop éloignées pour avoir un changement notable de la fluorescence du dipôle. Par conséquent, la distance entre l'émetteur et les NPs est un paramètre fondamental pour une augmentation de luminescence d'un fluorophore car la modification de la densité d'états (DOS) provoquée par la résonance plasmonique doit se situer au niveau des canaux de désexcitation déjà existants. Ainsi, grâce à l'effet LSPR qui aboutit à la formation d'un champ électromagnétique très intense et confiné à l'extrémité de la NP métallique, les phénomènes de couplage sont très importants pour exalter le rendement quantique d'un émetteur fluorescent.

#### Modification de l'électroluminescence

Le phénomène d'exaltation de l'électroluminescence en présence de NPs métalliques a fait l'objet de plusieurs études expérimentales dont le but principal est de démontrer des améliorations des performances des diodes électroluminescentes [49,50]. En absence du métal, la molécule possède un taux de décroissance radiative  $1/\tau_{rad}$  et un taux de décroissance non radiative  $1/\tau_{nrad}$ , et son efficacité radiative (ou rendement quantique) est donnée par :

$$\eta_{rad} = \frac{\tau_{rad}^{-1}}{\tau_{rad}^{-1} + \tau_{nrad}^{-1}} \quad (\text{eq.1.47})$$

D'après la règle d'or de Fermi [51] l'énergie rayonnée par cette molécule à une fréquence  $\omega_{EL}$  (une longueur d'onde  $\lambda_{EL}$ ) est proportionnelle à la densité d'état électromagnétique (DOS) de l'espace libre donnée par [52] :

$$\rho_{rad}(\omega_{EL}) = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2\pi}{\lambda_{EL}} \right)^3 \frac{1}{\omega_{EL}} \quad (\text{eq.1.48})$$

La présence de la NP modifie la DOS et forme un autre canal de désexcitation pour la molécule. Comme la NP supporte des modes plasmon sur un faible volume effectif, la DOS augmente par rapport à celle de l'espace libre par un facteur connu sous le nom de facteur de Purcell [53]. La DOS pour le  $l$ -ième mode à une distance  $d$  par rapport à la NP est donnée, dans ce cas, par [48] :

$$\rho_l(\omega, d) = \frac{L_l(\omega)}{V_{eff,l}} \left( 1 + \frac{d}{a} \right)^{-2l-4} \quad (\text{eq.1.49.})$$

Avec  $L_l(\omega)$  et  $V_{eff,l}$  sont la distribution lorentzienne normalisée et le volume effectif du  $l$ -ième mode, respectivement.

Le facteur de Purcell est donné donc par le rapport entre les deux DOS :

$$F_{p,l}(\omega) = \frac{\rho_l(\omega, d)}{\rho_{rad}(\omega)} = \frac{3\pi\epsilon_D (l+1)^2 \omega L_l(\omega)}{4\chi^3} \left( \frac{\chi}{\chi + \chi_d} \right)^{2l+4} \quad (\text{eq.1.50.})$$

Le phénomène d'exaltation de l'électroluminescence par la présence de la NP peut être décrit comme un processus à deux étapes comme le montre le schéma de la figure 1.19 : dans un premier temps, la molécule excitée électriquement se désexcite avec un taux de décroissance radiatif  $\tau_{rad}^{-1}$ , augmenté par le facteur de Purcell  $F_{p,l}$ . Cette désexcitation, comme souligné précédemment, est accompagnée par un taux de décroissance non radiatif  $\tau_{nrad}^{-1}$  intrinsèque à la molécule. La seconde étape consiste en un couplage des modes plasmon de la NP avec le mode propagatif de la molécule. Notons que seul le mode d'ordre 1 se couple à l'extérieur de la NP d'une manière radiative avec une efficacité de couplage  $\eta_{dp}$ , les modes d'ordres supérieurs ( $l > 1$ ) sont des modes non radiatifs. A partir de cette description, l'efficacité radiative ou le rendement quantique de la molécule en présence de la NP peut s'écrire :

$$\eta_{sp} = \frac{\tau_{rad}^{-1} + F_{p,1} \tau_{rad}^{-1} \eta_{dp}}{\tau_{nrad}^{-1} + \tau_{rad}^{-1} + \sum_{l=1}^{\infty} F_{p,l} \tau_{rad}^{-1}} \quad (\text{eq.1.51})$$

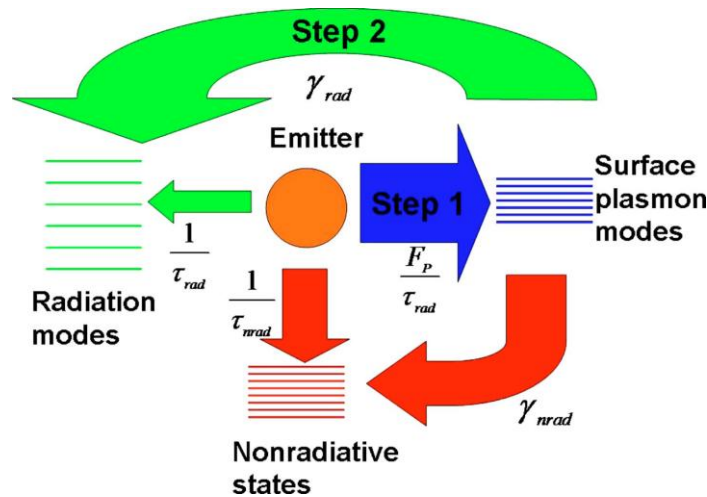


Figure 1.19 Schéma descriptif du phénomène d'exaltation de l'électroluminescence par effet plasmonique [72].

Le facteur d'exaltation défini par le rapport entre l'efficacité radiative en présence de la NP et celle en absence de la NP est égale à :

$$F = \frac{\eta_{sp}}{\eta_{rad}} = \frac{1 + F_{p,1}\eta_{dp}}{1 + F_{p,1}\eta_{rad}} \quad (\text{eq.1.52})$$

La première conclusion qu'on peut tirer de cette description est que l'efficacité de couplage  $\eta_{dp}$  du mode dipolaire doit être supérieure à l'efficacité radiative originale de la molécule pour pouvoir exalter la luminance de cette dernière. Autrement dit, l'exaltation de l'électroluminescence n'est possible que pour les molécules ayant un faible rendement quantique à l'origine. La *figure 1.20* montre la dépendance de ce facteur d'exaltation du rayon de la NP et de sa distance par rapport à la molécule ayant un rendement quantique de 0.01 placée au voisinage d'une NP d'or. Le facteur d'exaltation dépend à la fois de la taille de la NP et de sa distance par rapport la molécule. La taille optimale de la NP doit être assez petite pour avoir une forte résonance et donc un faible volume effectif, mais assez grande pour favoriser le couplage radiatif du mode dipolaire vers l'extérieur (effet antenne). De la même manière, le facteur d'exaltation présente un maximum pour une distance de séparation  $d$  optimale qui n'est pas très grande pour tirer avantage du facteur de Purcell du mode dipolaire, mais qui n'est pas très petite aussi pour éviter le couplage de l'énergie de la molécule avec les modes supérieurs de résonance de la NP (pertes par absorption).



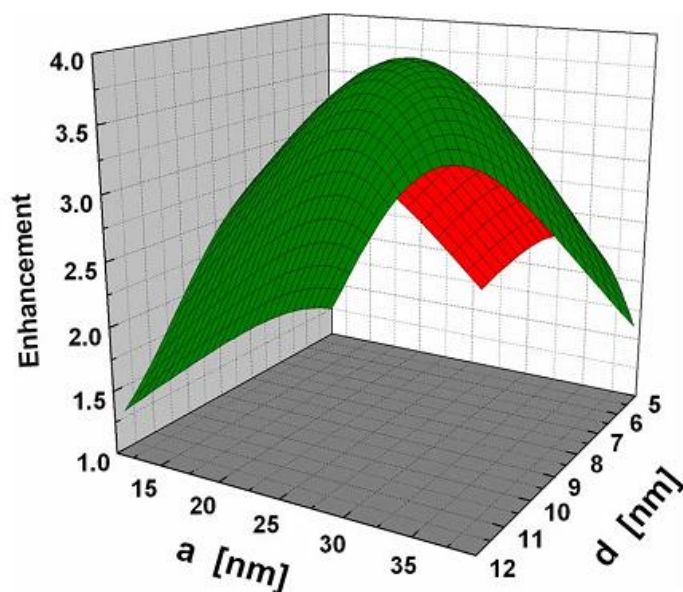


Figure 1.20 Facteur d'exaltation de l'électroluminescence en fonction du rayon de la NP et sa distance par rapport à la molécule [55].

Cependant, il est à indiquer que plusieurs travaux rapportent l'exaltation de l'électroluminescence d'émetteurs organiques ayant un rendement important à l'origine. C'est notamment le cas de nos travaux qui seront décrits dans les chapitres suivants.

## I.4 Conclusion

Ce premier chapitre, dédié aux rappels, nous a permis de mieux cerner les pistes à suivre dans ce projet de thèse. Dans la première partie, nous avons rappelé les principes de fonctionnement et les différents mécanismes physiques intervenant dans une OLED. Les propriétés des semi-conducteurs organiques utilisés dans la diode permettent de décrire les phénomènes d'injection et de mobilités des charges, les mécanismes de recombinaisons radiatives ou non radiatives et le transfert d'énergie entre deux molécules. Dans la seconde partie, nous nous sommes intéressés à la résonance plasmon de surface localisé généré par des nanoparticules métalliques. Nous avons commencé d'abord à décrire la réponse optique d'un métal à l'état massif et dans le cas d'une nanoparticule à l'échelle nanométrique. Puis, nous avons défini les plasmons de surface délocalisés et localisés ainsi que les paramètres influençant la LSPR (la taille, la forme, la nature et l'environnement des NPs métalliques). Enfin, ce chapitre se termine par une description de l'électroluminescence d'un fluorophore sous l'effet d'une NP plasmonique.

# CHAPITRE 2 : ETUDES DE L'EFFET PLASMONIQUE DE NPS D'AG SUR LES OLED

Dans ce chapitre, nous commençons par une analyse expérimentale et théorique des résultats ainsi que de la reproductibilité des mesures. Ensuite nous présenterons l'étude effectuée sur l'effet de la position des NPs d'Ag dans une hétéro-structure OLED avec un émetteur de type *guest-host*. Nous rapporterons également le travail effectué sur l'effet du plasmon de surface localisé sur une couche sonde de DCM placé dans un émetteur de type Alq3 (deux émetteurs non dopés).

## 2.1 Etudes de la reproductibilité des mesures

La reproductibilité des résultats est essentielle dans une démarche expérimentale. Par ailleurs, une mesure ne donne jamais un résultat infiniment précis. Il y'a toujours une barre d'erreur sur la mesure effectuée appelée incertitude selon le vocabulaire international de la métrologie (VIM) [56]. La connaissance des incertitudes de mesures d'une valeur conduit à un résultat plus cohérent et plus logique. L'incertitude permet donc d'évaluer la dispersion de valeurs lors d'une étude expérimentale pour aboutir à des conclusions plus précises sur l'analyse des résultats.

L'incertitude de mesure est par définition un paramètre associé à un résultat de mesure, qui caractérise la dispersion de valeurs. Par conséquent, il est important de prendre en compte l'influence des instruments utilisés sur la précision des résultats. Le calcul d'incertitude permet alors de fournir une indication quantitative sur la qualité du résultat obtenu. Cette information est primordiale pour estimer la fiabilité de la valeur mesurée. Sans incertitudes, les résultats obtenus ne sont plus comparables ni entre eux, ni par rapport à des valeurs de référence.

A titre d'exemple, la grandeur estimée pour  $x$  est celle de la valeur moyenne déterminée comme suit :

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (\text{eq.2.1})$$

Où  $x_i$  est la valeur de la mesure  $i$  et  $n$  est le nombre total de mesures de la grandeur  $x$

Pour prendre en compte la dispersion des différentes mesures effectuées autour de la valeur moyenne, on peut calculer l'écart-type de mesure noté  $\sigma$  afin de déterminer les incertitudes existantes. Il est exprimé par la relation suivante :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (\text{eq.2.2})$$

Le calcul d'incertitude absolue permet d'indiquer un intervalle dans lequel on peut espérer trouver un grand nombre de valeurs qui peuvent raisonnablement être attribuées à la mesure considérée. L'incertitude absolue est définie comme le rapport de l'écart-type sur la racine carrée du nombre total de mesures, et elle est exprimée comme suit :

$$\Delta x = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (\text{eq.2.3})$$

Lorsque l'incertitude absolue est considérée seule, elle n'indique rien sur la qualité de la mesure. Ainsi, pour aboutir à une valeur très précise, il faut comparer l'incertitude absolue à la grandeur mesurée. Le rapport de ces grandeurs est appelé incertitude relative et celle-ci est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{1}{x} \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (\text{eq.2.4})$$

Cette partie d'étude vise à fournir les outils nécessaires pour l'analyse des résultats expérimentaux réalisés durant cette thèse. Avec cette approche, on peut préciser si notre étude expérimentale est bien correcte et cohérente, vu que dans une étude expérimentale, il est impossible d'effectuer des mesures rigoureusement exactes. L'intérêt principal de cette étude par la suite, est d'une part de voir la reproductibilité des résultats et d'autre part de savoir à partir de quelle valeur on peut considérer qu'il y'a eu une amélioration des propriétés électriques et optiques d'une OLED plasmonique.

## 2.2. Procédé expérimental de fabrication et caractérisation des OLED

### 2.2.1 Etapes technologiques

Lors de la fabrication de nos dispositifs OLED, le substrat utilisé est constitué de verre recouvert par l'ITO (oxyde d'étain et d'indium) ayant les dimensions suivantes : 25 mm de longueur, 17 mm de largeur et 1,1 mm d'épaisseur. Par conséquent, pour aboutir à un dispositif efficace, la couche d'ITO utilisée comme anode doit être bien propre. En effet, la première étape fondamentale de la fabrication des OLED consiste tout d'abord de réaliser un traitement chimique de surface de l'ITO afin d'éliminer toutes les impuretés contaminants. Notre procédure est d'utiliser des étapes chronologiques pour s'assurer un nettoyage propre de l'échantillon. Les différentes étapes sont de placer l'échantillon sous ultrasons dans un bain d'acétone pendant 5 min, puis dans l'éthanol pendant 10 min, ensuite dans l'eau désionisée (DI) pendant 10 min et enfin, sans ultrasons, le mettre dans un bain d'isopropanol pendant 5 min. L'échantillon nettoyé est séché au pistolet d'azote suivi d'un traitement UV-Ozone pendant 15 min. A noter que les substrats utilisés sont fournis par la société taïwanaise LUMTEC.

### Dépôt des couches organiques et métalliques de l'hétéro-structure OLED

Après le nettoyage du substrat, la seconde étape consiste à placer l'échantillon dans un bâti d'évaporation afin de déposer les matériaux organiques et la cathode. Le bâti utilisé comprend six creusets pour les organiques (sous forme de poudre) et de deux creusets pour les métaux. Les matériaux sont chargés dans les creusets au moins six heures avant pour réaliser un vide poussé de l'ordre de  $10^{-7}$  Torr avant chaque série d'évaporations. Pour avoir un dépôt sur des surfaces précises et uniformes avec un contrôle de la vitesse et l'épaisseur des couches, le bâti est composé de quatre plateaux rotatifs autour de l'axe central de l'appareil. Ils sont appelés respectivement, le plateau porte échantillons, le plateau porte masques, le plateau cache et le plateau multi-creuset. Le jeu mobile sur les plateaux protège le substrat pendant la phase du chauffage, et une fois la température de sublimation atteinte avec une vitesse stable, on ouvre le système de caches pour déposer le matériau. Le cache permet de lancer le début et l'arrêt de l'évaporation du matériau sur l'échantillon placé au-dessus des creusets. La vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitée sont contrôlées *in-situ*, à quelques Å près, par une microbalance piézoélectrique à quartz située à

proximité de l'échantillon. Le bâti d'évaporation est lié à une boîte à gants remplie d'azote afin d'éviter toute contamination de l'environnement extérieur lors de l'ouverture du bâti. Le système de contrôle et le bâti d'évaporation connecté à la boîte à gant sont montrés sur la figure 2.1.



*Figure 2.1 : Commande électronique (à gauche), bâti d'évaporation (à droite) associé à une boîte à gants (derrière).*

Dans notre procédé de fabrication, nous avons utilisé un porte substrat qui permet de réaliser simultanément un dépôt de couches sur 8 échantillons. Ce qui constitue un avantage sur le temps de réalisation des dispositifs OLED. De plus, avec ce porte substrat on peut savoir si les résultats obtenus sur un échantillon sont bien identiques et reproductibles sur tous les autres. Cette technique nous permet aussi de considérer les incertitudes qui peuvent exister sur les résultats après caractérisation des OLED. Le porte substrat utilisé lors de la fabrication des OLED est montré sur la figure 2.2.

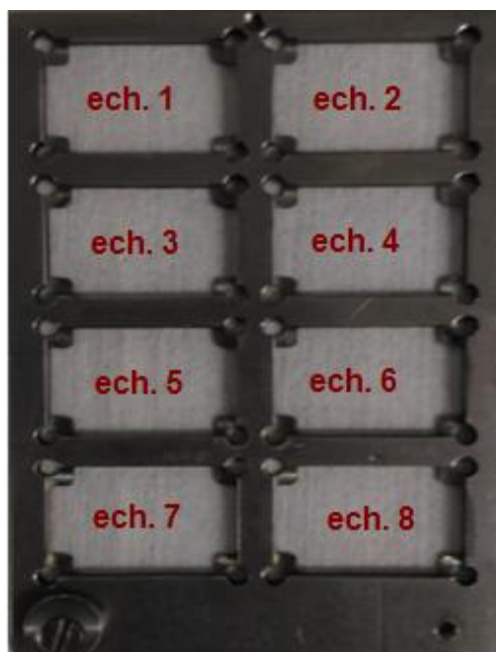


Figure 2.2 Porte échantillons utilisé lors du dépôt des matériaux pour la fabrication des OLED.

## 2.2.2 Etapes de caractérisations des OLED

Les dispositifs OLED fabriqués sont caractérisés en régime continu dans une atmosphère ambiante en utilisant un banc de caractérisation placé dans une boîte à gant illustré sur la figure 2.3. Le banc, utilisé, est constitué d'une sphère intégrante dans laquelle est placée l'OLED afin d'éliminer l'effet parasite (bruit extérieur) et de mesurer uniquement les propriétés optiques et électriques de l'OLED. Pour alimenter l'OLED et mesurer le courant injecté, notre sphère intégrante est connectée à un source-mètre de type « Keithley Modèle 2635-A ». La densité de courant associée est déduite par calcul en faisant le rapport du courant à la surface effective de l'OLED qui est égale à 15 mm<sup>2</sup>. Une photodiode couplée à un puissance-mètre « Newport 2935-C » est utilisée pour mesurer la puissance émise par l'OLED et ainsi calculer sa luminance pour différentes tensions d'excitation. Un ordinateur permet de piloter ces équipements et d'acquérir les données de mesures à l'aide d'un script Labview. Un spectromètre de type « Ocean Optics USB 2000® » permet de mesurer le spectre d'électroluminescence des OLED. La mesure s'effectue au bout d'une fibre de diamètre 600 µm dont l'autre extrémité est disposée à la normale au contact de la surface d'émission de l'OLED. Les grandeurs mesurées et calculées permettent d'évaluer les performances optiques et électriques des dispositifs OLED fabriqués.

## Boîte à gant

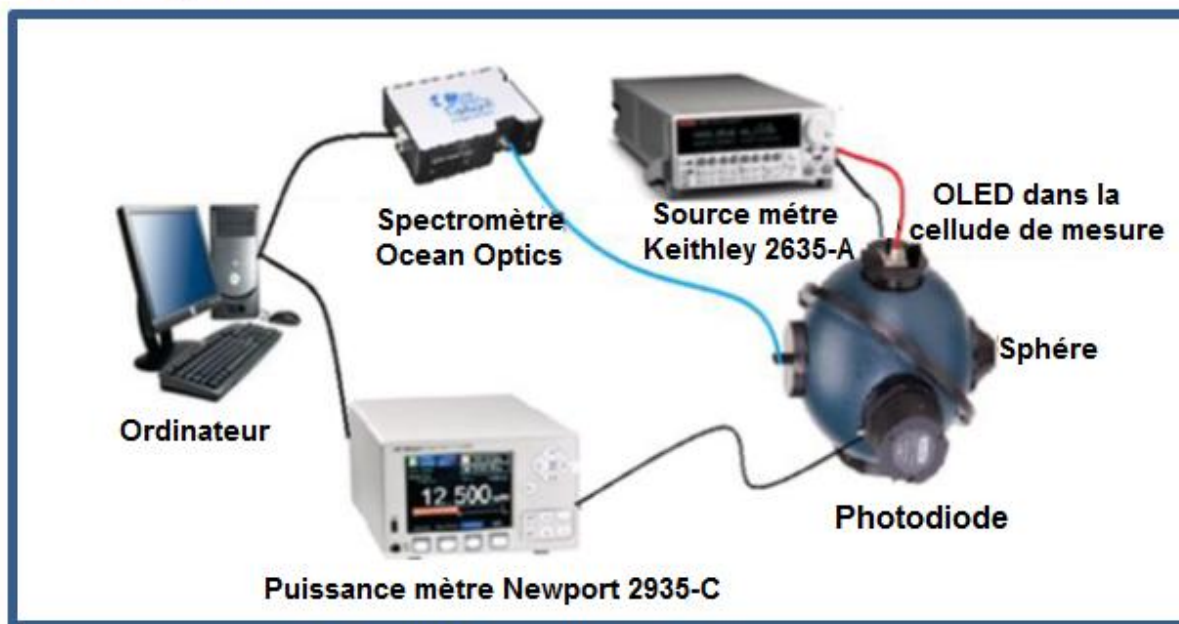


Figure 2.3 : Banc de caractérisation optique et électrique d'OLED placé dans la boîte à gant.

### 2.2.3 Analyse des résultats IVL et calcul d'incertitudes

Comme expliqué précédemment sur la possibilité de réaliser un dépôt simultané sur plusieurs substrats, nous avons étudié huit échantillons placés sur l'ensemble du porte substrat, afin d'évaluer l'uniformité et la reproductibilité des résultats. A l'aide du cône d'évaporation du flux des matériaux lorsque la température de sublimation est atteinte, une même hétéro-structure OLED a été déposée sur tous les échantillons. L'intérêt de cette approche est la possibilité d'effectuer un dépôt homogène sur la totalité du porte échantillon, tout en ayant la même épaisseur partout. Par ailleurs, la non-uniformité des couches déposées peut conduire à des dispositifs de propriétés non identiques. Cette différence est possible car une grande épaisseur des couches constituant l'OLED peut engendrer une résistance élevée. Par conséquent, la variation des couches peut modifier la mobilité des charges dans la diode et provoquer une tension d'allumage et de fonctionnement très variable.

Dans cette partie, la structure de l'OLED fabriquée et étudiée est considérée comme suit : ITO / m-MTDATA (30 nm) / NPB (15 nm) / Alq<sub>3</sub> : DCM (30 nm) / BCP (5 nm) / Bphen (30 nm) / LiF (1 nm) / Al (120 nm). Cette OLED multicouche est représentée sur la *figure 2.4*.



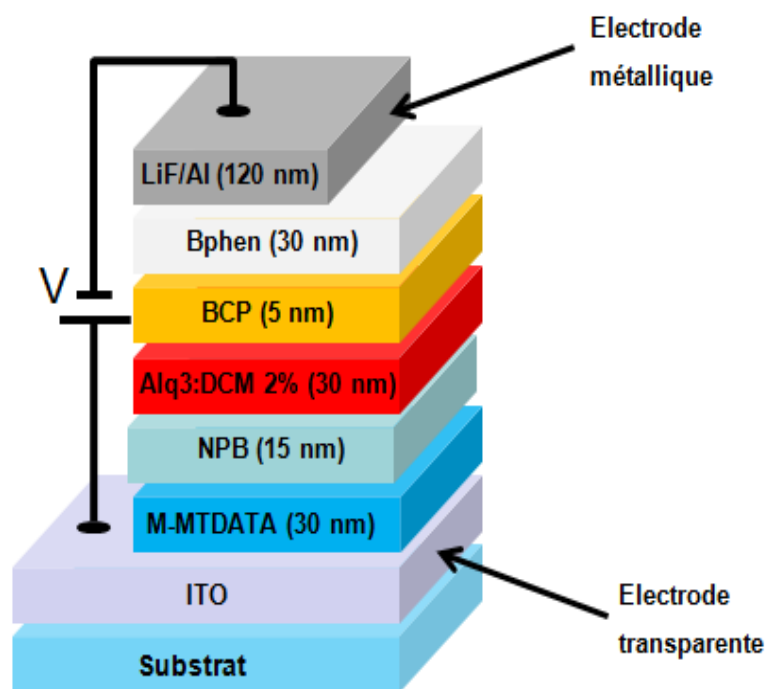
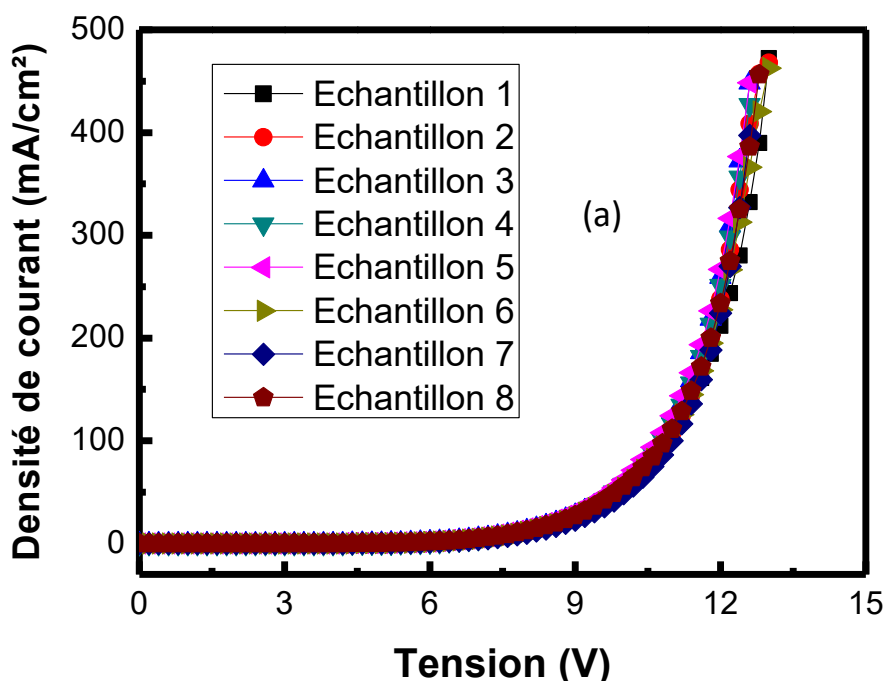


Figure 2.4 Schéma de la structure du dispositif OLED fabriqué.

Pour la formation de l'hétéro-structure, les couches organiques évaporées sont ordonnées avec des épaisseurs bien déterminées afin d'obtenir un bon fonctionnement de l'OLED. La première couche déposée sur l'anode est le m-MTDATA, ce dernier favorise l'injection de trous car son niveau HOMO égal à 5 eV est proche de celui de l'ITO 4.78 eV. De plus, cette couche permet aussi la mobilité des trous dans l'OLED. La seconde couche NPD de niveau énergétique 2.3 eV- 5.5 eV pour LUMO et HOMO, respectivement, facilite le transport de trous et le blocage d'électrons dans la couche émettrice. Nous avons utilisé un émetteur dopé de type « donneur - accepteur » ou « *guest - host system* » dans le dispositif. La couche émettrice est composée d'une matrice Alq3 et d'un dopant DCM qui joue le rôle de colorant organique. Sa quantité en pourcentage dans la matrice est typiquement limitée à 2%, car une concentration très élevée peut conduire à une extinction des excitons (*quenching*). Pour réduire le déséquilibre de la mobilité des électrons et trous dans les couches organiques, la couche de BCP est utilisée pour le blocage des trous grâce à son niveau HOMO très bas 6.7 eV. Elle permet d'avoir un confinement des trous dans la couche d'émission. Au-dessus de cette couche est placé le Bphen de niveau LUMO 3 eV supérieur à celui de la cathode. Il a pour fonction de transporter les électrons injectés depuis la cathode jusqu'à la zone de recombinaison. Enfin, une fine couche de LiF est utilisée pour diminuer le travail de sortie de l'électrode supérieure composée uniquement d'aluminium à 2.9 eV au lieu de 4.2 eV [57]. La présence de la couche de LiF permet de réduire la tension d'allumage de l'OLED et d'augmenter son efficacité lumineuse.



La figure 2.5 montre les caractéristiques densités de courant et luminances en fonction de la tension (J-V et L-V) des OLED fabriquées sur les huit positions du port substrat. Ces courbes indiquent un comportement identique de la variation de la densité de courant quel que soit la position de l'OLED. De plus, toutes les OLED présentent la même tension d'allumage et de fonctionnement à 8V, comme le montre la figure 2.5 (a). Cette tension seuil identique montre un comportement très similaire du phénomène d'injection et de transport de charges dans les OLED. Cela indique qu'une même épaisseur des couches a été déposée sur tous les échantillons pendant la fabrication des OLED. Lorsque la tension appliquée est à 12 V, la densité de courant des OLED atteint une valeur de 230 mA/cm<sup>2</sup>. Cependant, celle-ci augmente avec la tension jusqu'à 460 mA/cm<sup>2</sup> où elle atteint son maximum. Dans la figure 2.5 (b), on remarque la même variation de la luminance des OLED sur toutes les positions. Cette luminance identique montre que les OLED réalisées possèdent le même taux de recombinaison des excitons dans la couche émissive. La luminance des OLED est maximale à 18000 Cd/m<sup>2</sup> puis elle décroît en raison de la détérioration du dispositif.



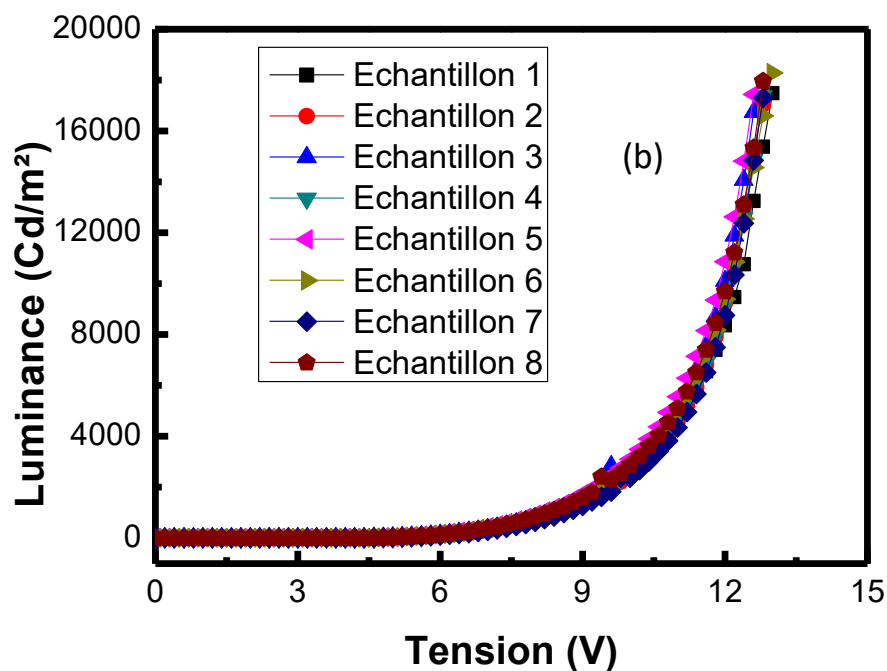


Figure 2.5 (a) Les caractéristiques densité de courant-tension et (b) luminance-tension des OLED fabriquées.

La figure 2.6 montre les caractéristiques de l'efficacité lumineuse en fonction de la densité de courant des OLED réalisées. On remarque, comme attendu, le même comportement optique des OLED. De plus, les OLED montrent une variation très stable de l'efficacité lumineuse. A faible densité de courant, le rendement des OLED est à 5 Cd/A, et elle diminue légèrement lorsque la densité de courant augmente. La décroissance du rendement peut être attribuée à l'effet thermique sur les couches organiques pour des densités de courant élevées.

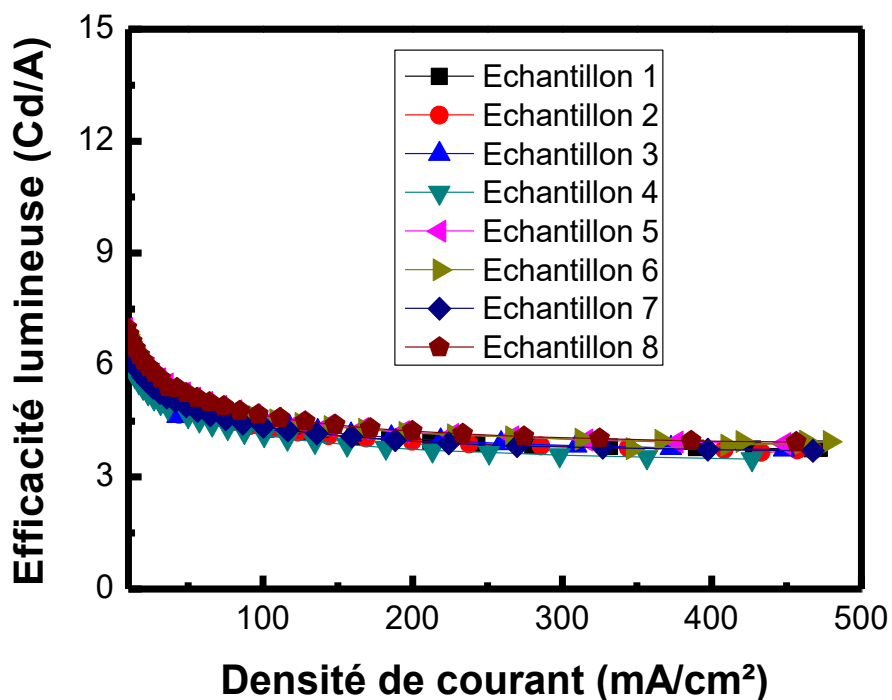


Figure 2.6 L'efficacité lumineuse de tous les OLED fabriquées en fonction de la densité de courant.

Pour évaluer les résultats de la densité de courant, de la luminance et de l'efficacité lumineuse, nous avons effectué une série de calculs théoriques des incertitudes relatives en considérant la petite variation des courbes selon une distribution normale de moyenne et d'écart type. Ainsi, la détermination de l'intervalle d'incertitudes permet de savoir l'erreur qui peut exister sur la position de l'échantillon dans le porte substrat. Les valeurs des incertitudes calculées sont regroupées dans le *tableau 2.1*.

Tableau 2.1 Incertitudes relative des OLED sur les 8 positions du port échantillon

Tension	$\frac{\Delta J}{J}$	$\frac{\Delta L}{L}$	$\frac{\Delta \eta}{\eta}$
8V	[0,01 - 0,05]	[0,01 - 0,05]	[0,01 - 0,06]
9V	[0,01 - 0,06]	[0,02 - 0,06]	[0,01 - 0,06]
10V	[0,02 - 0,07]	[0,03 - 0,07]	[0,01 - 0,05]
11V	[0,02 - 0,07]	[0,04 - 0,08]	[0,01 - 0,05]
12V	[0,02 - 0,07]	[0,04 - 0,08]	[0,01 - 0,04]

Ce tableau d'incertitude permet de voir les erreurs que l'on peut considérer lors du traitement des données après caractérisation des OLED. On remarque que les incertitudes relatives des efficacités sont inférieures à celle de la densité de courant et de la luminance,

cela confirme que les OLED ont bien des comportements très similaires sur l'évolution des propriétés optiques. Les petites valeurs des incertitudes obtenues montrent la reproductibilité et la fiabilité des résultats obtenus sur les OLED fabriquées.

Cette étude d'incertitudes sur les résultats IVL des OLED, nous permet de quantifier l'exaltation des performances optiques et l'amélioration des caractéristiques électriques des OLED incorporant des NPs plasmoniques réalisées durant cette thèse. D'après cette étude, une modification des propriétés des OLED incorporant des NPs métalliques pour des valeurs supérieures à l'intervalle d'erreurs pourrait être attribuée à l'effet plasmonique. Cependant pour qu'il y ait une exaltation de l'émission de l'OLED, les NPs doivent être placées à une distance optimale par rapport à la couche d'émission.

## **2.3 Etudes de l'effet de la position des NPs d'Ag sur les propriétés optiques et électriques des OLED**

### **2.3.1 Etat de l'art**

L'étude de l'effet plasmonique des NPs métalliques sur les diodes organiques a provoqué un regain d'intérêt dans les dispositifs optoélectroniques. Par ailleurs, l'emplacement de ces NPs par rapport à un émetteur est devenu l'une des questions les plus importantes pour améliorer les performances optiques et électriques des OLED. Grâce à l'effet de la résonance plasmon induit par l'interaction entre la lumière et les électrons de la bande de conduction de la NP, la LSPR présente de nombreux avantages tels que l'augmentation du transfert d'énergie de Förster dans le cas d'un système de type *guest-host*, l'amélioration de la photoluminescence et de l'électroluminescence des sources organiques [58,59]. De plus l'effet des NPs peut augmenter la génération de charges et le courant dans une OLED [60]. Cependant, l'utilisation des NPs en tant que dopant dans une hétéro-structure nécessite une maîtrise de leurs emplacements car ce phénomène est crucial pour les performances de l'OLED. L'approche la plus adaptée pour étudier ce phénomène, est l'utilisation de NPs aléatoires. Dans cette approche la couche métallique est déposée par évaporation thermique sous forme de clusters après avoir atteint la température de sublimation. Le dépôt de NPs dans une hétéro-structure par évaporation thermique est un procédé simple et avantageux. Il permet un contrôle très précis de la position des NPs par rapport à l'émetteur. Cependant, son inconvénient est qu'on ne peut pas contrôler directement la taille et la forme des NPs. Pour le contrôle de la taille, cela consiste à varier l'épaisseur de la fine couche métallique à évaporer.

Les NPs aléatoires placées à proximité d'un émetteur, peuvent modifier les paramètres photo-physiques de ce dernier, tels que la densité d'états photoniques à la longueur d'onde d'émission, via l'effet Purcell qui augmente son taux de décroissance radiative. Par conséquent, les bandes de résonance dues à l'excitation des modes plasmons constituent un nouveau mode de désexcitation très favorable pour l'émetteur. Dans la littérature, plusieurs travaux se basant sur la taille et la position des NPs aléatoires tels que l'argent ont montré une augmentation de l'émission du matériau optiquement actif de quelques ordres de grandeur. A. Kumar *et al.* [61] ont réalisé une étude sur les OLED bleues en incorporant des NPs d'Ag dans le dispositif. Les OLED optimisées par ces auteurs en termes de taille des NPs et distance qui sépare les NPs et la couche d'émission se sont révélées avec un rendement 2 fois plus élevé à celui de l'OLED de référence. De plus, les résultats ont aussi montré une augmentation du rendement quantique interne de 24% en présence des NPs d'Ag. Cette exaltation de l'efficacité a été attribuée, à l'amélioration du transfert d'énergie de type Förster entre les molécules de CBP et celles du BCzVBi à 5%. Une autre étude effectuée par X. Zhang *et al.* [62] a montré une exaltation de 54% de l'efficacité lumineuse de l'OLED plasmonique lorsque les NPs d'Ag sont placées dans la couche de transport d'électrons à 20 nm par rapport à la couche d'émission Flrpic (bis(3,5-difluoro-2-(2-pyridyl)-phenyl-(2-carboxypyridyl) iridium(III)). De plus, ils ont rapporté une amélioration de la densité de courant ainsi qu'une diminution de la tension de fonctionnement de 0.7 V par rapport à l'OLED de référence. Ces auteurs ont aussi démontré une augmentation de l'intensité de la photoluminescence et une diminution de la durée de vie des excitons en présence des NPs d'Ag. La durée de vie des excitons sous l'effet de la LSPR est réduite à 168.3 ns par rapport à celle de la référence (327.1 ns). Les auteurs Y. C. Chen *et al.* [63] ont démontré une augmentation de 2,4 fois de la fluorescence de la couche d'émission Alq3 sous l'influence des NPs d'Ag par rapport à l'OLED de référence. Dans cette OLED plasmonique, les NPs d'Ag de taille moyenne environ 34 nm sont incorporées dans la couche de Bphen à 7 nm de la couche Alq3 et présente une résonance plasmon à 525 nm. De plus, lorsque la distance qui sépare les NPs et l'Alq3 passe de 7 nm à 13 nm, ils montrent une amélioration de la densité de courant et de la luminance de l'OLED. Cependant pour les distances inférieures à 7 nm, les performances de l'OLED ont été réduites par rapport à celles des caractéristiques de la référence. Cela a été attribué à l'extinction des excitons par les NPs et à la diminution de la génération des charges dans le dispositif.

Ces études rapportées dans la littérature montrent que l'effet de la résonance plasmon des NPs d'Ag peut entraîner une amélioration des propriétés optiques et électriques de l'OLED. Cependant, malgré les avancées technologiques, l'optimisation d'une OLED incorporant les

NPs d'Ag est toujours nécessaire afin d'aboutir à un dispositif plus efficace avec une grande efficacité lumineuse.

Comme expliqué précédemment, ce travail de thèse est une continuité des travaux réalisés au sein de l'équipe PON du LPL sur les OLED incorporant les NPs aléatoires d'Ag. Ces études ont montré que l'incorporation de NPs d'Ag d'épaisseur 1 nm dans la couche de transport des électrons à une distance optimale 15 nm de l'émetteur améliore de façon significative la densité de courant et l'efficacité lumineuse de 17% par rapport à l'OLED de référence [64]. Nous proposons de poursuivre ces travaux avec une étude plus approfondie sur l'influence de la position des NPs d'Ag dans l'hétéro-structure organique.

### 2.3.2 NPs d'Ag placées à la même distance par rapport à l'émetteur du côté de l'anode et la cathode

Dans cette partie, on s'est intéressé à l'effet de la position des NPs d'Ag de part et d'autre de la couche émissive. En effet, pour étudier ce phénomène dans les OLED, nous avons fabriqué deux dispositifs plasmoniques A et B incorporant les NPs d'Ag. D'abord pour le dispositif A, on a placé les NPs d'Ag d'épaisseur 1 nm du côté de la cathode à une distance de 15 nm par rapport à la couche d'émission. Cette position des NPs à l'intérieur de la couche de transport des électrons (Bphen) correspond à la distance optimale déterminée précédemment au sein de l'équipe. Ensuite en utilisant la même distance par rapport à l'émetteur, les NPs d'Ag sont incorporées du côté de l'anode dans le dispositif B. Dans cette OLED, la position 15 nm correspond à l'emplacement des NPs à l'interface entre la couche de transport de trous et la couche d'injection de trous. Afin de comparer les performances des OLED selon la position des NPs, les dispositifs étudiés sont définis suivant les hétéro-structures ci-dessous :

Dispositif A ( $d = 15 \text{ nm}$ ): Alq3:DCM (30 nm) / BCP (5 nm) / Bphen (10 nm) / **Ag (1 nm)** / Bphen (20nm);

Dispositif B ( $d = 15 \text{ nm}$ ): m-MTATA (30 nm) / **Ag (1 nm)** /NPB (15 nm) /Alq3:DCM (30 nm);

Cette étude de l'influence de la position des NPs d'Ag sur les propriétés des OLED est basée sur un dispositif sans NPs, considéré comme une OLED référence. Dans ce dispositif les matériaux organiques sont déposés par évaporation thermique comme indiqué dans le paragraphe précédent de façon chronologique sur un substrat de verre/ITO. Le début du dépôt est commencé par le matériau 4,4',4'',tris-(3-méthylphénylphénylamino) triphénylamine (m-MTDATA) comme couche d'injection de trous (HIL) pour une épaisseur de

30 nm, ensuite le N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphényl-(1,1'-biphényl)-4,4'-diamine (NPB) comme couche de transport de trous (HTL) d'épaisseur 15 nm. Par la suite, le Tris(8-hydroxyquinolino) aluminium (Alq3) ayant une épaisseur de 30 nm comme couche émissive (EML) dans laquelle est dispersé un taux de 2% du 4-(dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(p-diméthylaminostyryl)-4H-pyran (DCM). Cette couche dopée donne une émission rouge de longueur d'onde centrée à 620 nm. La couche Bathocupuroine (BCP) d'épaisseur 5 nm est déposée sur la couche émettrice pour le blocage de trous (HBL). La couche HBL est suivie de 30 nm de 4,7-diphényl-1,10-phénanthroline (Bphen) comme couche de transport d'électrons (ETL). Enfin, on a déposé une fine couche de LiF d'épaisseur 1 nm pour l'injection des électrons et une couche épaisse d'aluminium (Al) d'épaisseur 100 nm pour notre électrode supérieure (cathode). Les dispositifs étudiés sans et avec NPs d'Ag sont représentés sur la figure 2.7.

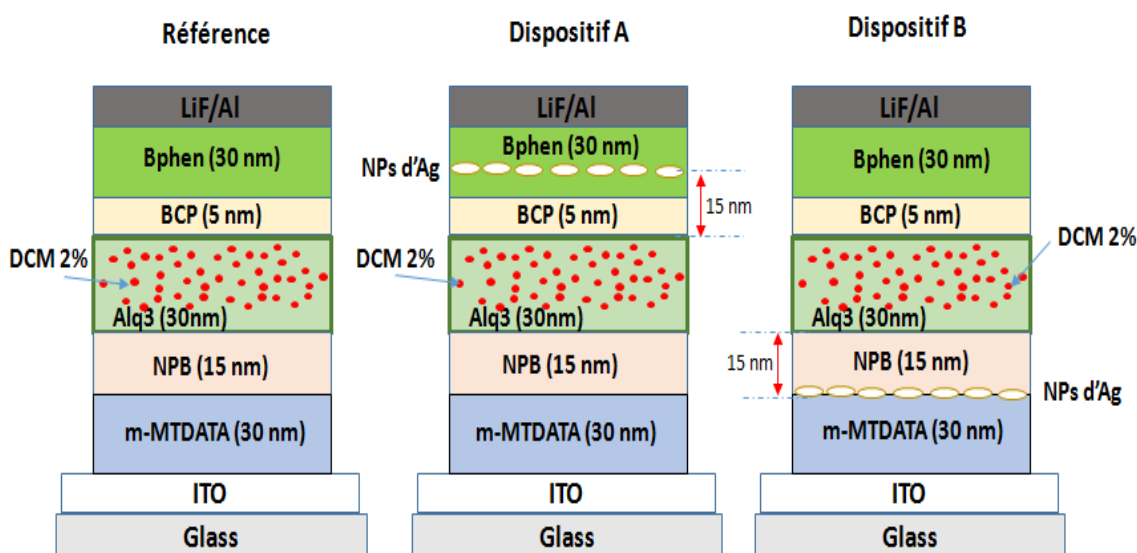
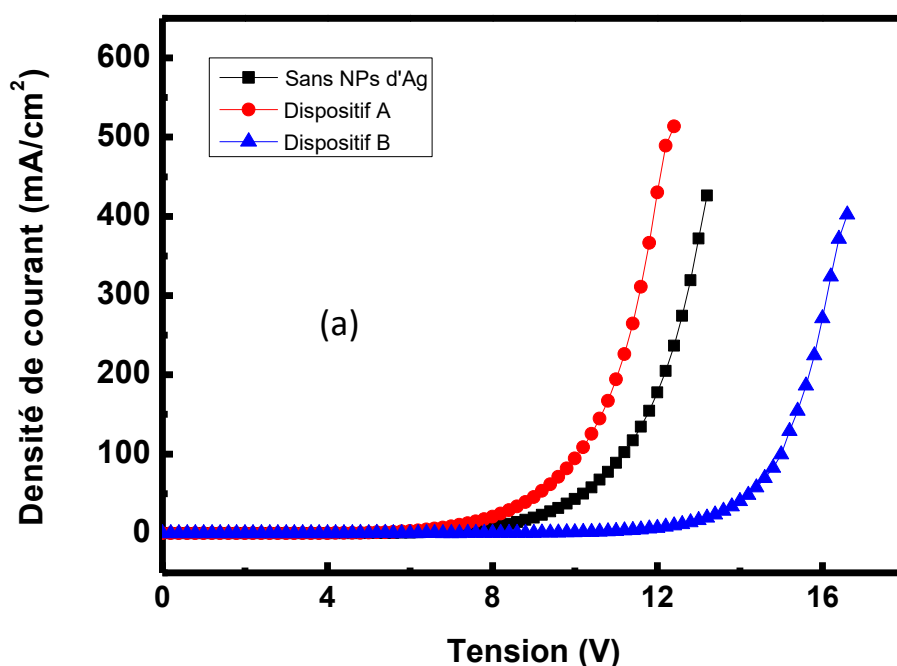


Figure 2.7 Structures schématisques des OLEDs incorporant des NPs d'Ag dans le Bphen (dispositif A), à l'interface m-MTDATA/NPB (dispositif B) et celle de la référence.

La figure 2.8 (a) montre les variations de la densité de courant en fonction de la tension (J-V) des dispositifs avec différentes positions des NPs d'Ag et celle de l'OLED de référence. On remarque que la densité de courant du dispositif A est supérieure à celle de l'OLED de référence. La tension d'allumage de cette OLED diminue de 3V ( $V_a = 8$  V au lieu de  $V_a = 11$  V). Il est possible d'attribuer ce phénomène à l'amélioration de l'injection et le transport d'électrons due à la présence des NPs d'Ag. Les NPs dans le Bphen favorisent le rôle de la couche, car celle-ci se comporte comme un matériau dopé de type n, qui est bénéfique pour la mobilité des électrons [65]. Cependant, de manière surprenante, nous

trouvons un comportement différent sur le dispositif B. Dans ce cas, la tension d'allumage est beaucoup plus élevée que celle de l'OLED de référence. Elle est augmentée jusqu'à atteindre 15 V. À ce stade des travaux, nous pensons que cet effet pourrait être attribué au piégeage des porteurs de charge positifs par les NPs d'Ag, ce qui conduit à une réduction de la mobilité des trous. Ceci suggère que l'incorporation des NPs d'Ag à 15 nm de l'émetteur du côté de l'anode affecte le mécanisme de transport de trous. La figure 2.8 (b) montre les courbes de luminance - tension (L-V) des OLED sans et avec NPs d'Ag. On s'aperçoit que la luminance du dispositif A est considérablement augmentée en comparaison avec celle de l'OLED de référence et du dispositif B. Dans cette OLED A, l'effet des NPs d'Ag dans le Bphen a conduit à une luminance très élevée accompagnée d'une diminution de la tension de seuil. Lorsque la tension est à 12V, la luminance de l'OLED a atteint une valeur de 15400 Cd/m<sup>2</sup>, largement supérieure à celle de l'OLED de référence, 5730 Cd/m<sup>2</sup>. En plus, elle atteint son maximum à 17300 Cd/m<sup>2</sup> lorsque la tension est à 12.4 V alors que pour l'OLED de référence la luminance maximale est à 12400 Cd/m<sup>2</sup> pour une tension de 13.2 V. Cette augmentation de la luminance indique que le taux d'émission spontanée est renforcé par la présence des NPs d'Ag, ce qui est probablement dû à l'augmentation de la densité de courant et de l'effet LSPR. Cependant, la luminance du dispositif B est inférieure à celle de l'OLED de référence. Elle atteint son maximum seulement à 8570 Cd/m<sup>2</sup> avec une tension très élevée 16.8 V. Cela pourrait être dû à la diminution de la densité de courant en présence des NPs d'Ag à l'interface m-MTDATA / NPB et du transfert d'énergie non radiatif des excitons aux NPs d'Ag [66].





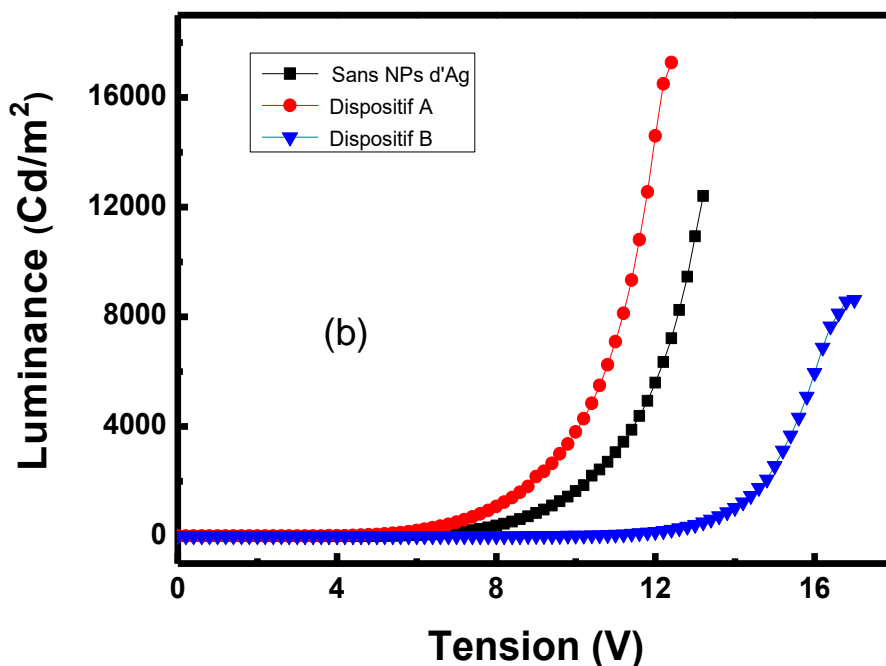


Figure 2.8 (a) Courbes densité de courant-tension et (b) courbes luminance-tension pour les OLEDs sans et avec NPs d'Ag dans la couche Bphen (dispositif A) et à l'interface m-MTDATA / NPB (dispositif B).

Pour déterminer l'influence des NPs d'Ag sur le rendement global de l'OLED, nous avons tracé les caractéristiques de l'efficacité lumineuse en fonction de la densité de courant des OLED sans et avec NPs d'Ag sur la *figure 2.9*. Dans le dispositif A, on obtient une OLED avec une efficacité renforcée par rapport à celle de la référence. En effet, pour une densité de courant inférieure à  $50 \text{ mA/cm}^2$ , l'efficacité de l'OLED A atteint une valeur de  $6.1 \text{ Cd/A}$  supérieure à celle de la référence qui est égale à  $4.2 \text{ Cd/A}$ . Les NPs d'Ag ont donc modifié le taux d'émission spontanée de la couche dopée Alq3:DCM, et conduit à une exaltation de près de 45% du rendement comparé à la référence. Comme on l'a déjà indiqué dans la référence [64], la LSPR des NPs d'Ag avec 1 nm d'épaisseur se trouve à 500 nm. Par conséquent, dans un système guest-host (Alq3:DCM), la position de la LSPR est comprise entre l'émission d'Alq3 et l'absorption des molécules DCM. Cet emplacement de la résonance plasmon des NPs conduit à un grand chevauchement entre les spectres. Ce recouvrement spectrale montre que la LSPR des NPs d'Ag peut fortement améliorer le transfert d'énergie de type Förster.

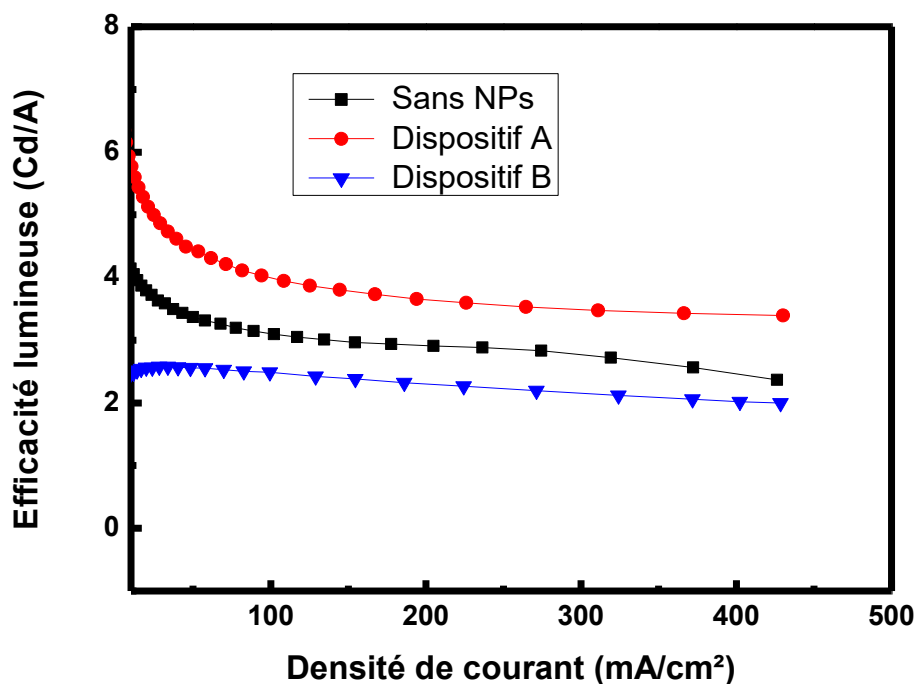


Figure 2. 9 Efficacité lumineuse en fonction de la densité de courant pour les OLED sans et avec les NPs d'Ag dans la couche Bphen (ETL) et à l'interface m-MTDATA / NPB, les dispositifs A et B, respectivement.

Dans le dispositif A, l'augmentation de l'efficacité est attribuée à l'amélioration du transfert d'énergie entre les molécules d'Alq3 et DCM. Par conséquent, l'effet de la LSPR a donc renforcé la luminescence des molécules de DCM ainsi que leur rendement quantique globale. Cependant, ces effets d'exaltation n'ont pas été observés dans le dispositif B, car son efficacité lumineuse a diminué par rapport à celle de la référence. Cette chute d'efficacité peut être attribuée à la faible densité de courant et la luminance. De plus comme les NPs d'Ag sont trop proches de la zone principale de recombinaison (l'interface NPB / Alq3:DCM), on a une grande quantité de quenching des excitons dans ce dispositif. D'après cette analyse, notre hypothèse pour cette différence de propriétés dans les OLED est due à la position des NPs par rapport à la zone principale de recombinaison. On remarque que par rapport à cette interface, les NPs d'Ag sont à une distance de 45 nm dans le dispositif A, par contre dans le dispositif B elles sont à 15 nm. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons approfondi notre étude en incorporant les NPs d'Ag dans d'autres positions par rapport à l'interface NPB / Alq3:DCM.

### 2.3.3 NPs d'Ag à différentes positions par rapport à l'interface NPB / Alq3:DCM dans l'hétéro-structure OLED

Dans les résultats précédents, les NPs du côté de la cathode ont montré un effet de couplage très efficace entre la LSPR et les excitons de la couche dopée Alq3:DCM 2%. Afin de compléter cette étude et de bien comprendre l'influence de la position des NPs d'Ag par rapport à la zone de recombinaison, nous nous sommes intéressés à d'autres emplacements des NPs dans l'OLED. Nous avons considéré la même hétéro-structure OLED que précédemment. En effet dans cette étude, la localisation des NPs d'Ag à l'interface NPB / Alq3:DCM a été considérée comme la position d'origine ( $d = 0$  nm) et nous avons varié la distance  $d$  séparant les NPs d'Ag de l'interface en supposant comme sens positif le côté de la cathode. Ainsi par rapport à l'interface NPB / Alq3:DCM, les positions des NPs du côté de la cathode sont +15 nm et +45 nm, par contre du côté de l'anode elles sont -15 nm, -30 nm et -45 nm. Cette dernière position correspond à la situation où les NPs d'Ag sont directement déposées sur le substrat verre/ITO avant l'évaporation des couches organique. Par contre la position +15 nm correspond à l'emplacement où les NPs d'Ag sont déposées au milieu de la couche d'émission (Alq3:DCM 2%). L'hétéro-structure étudiée incorporant les NPs d'Ag est montré sur la *figure 2.10*.

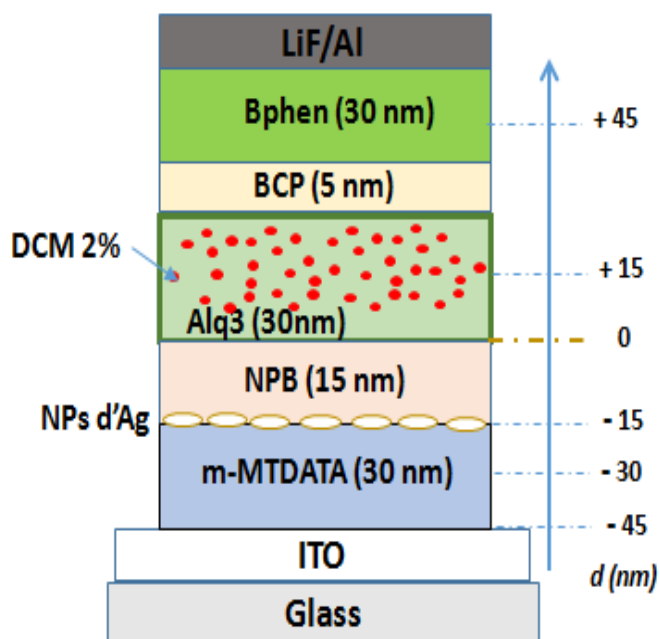
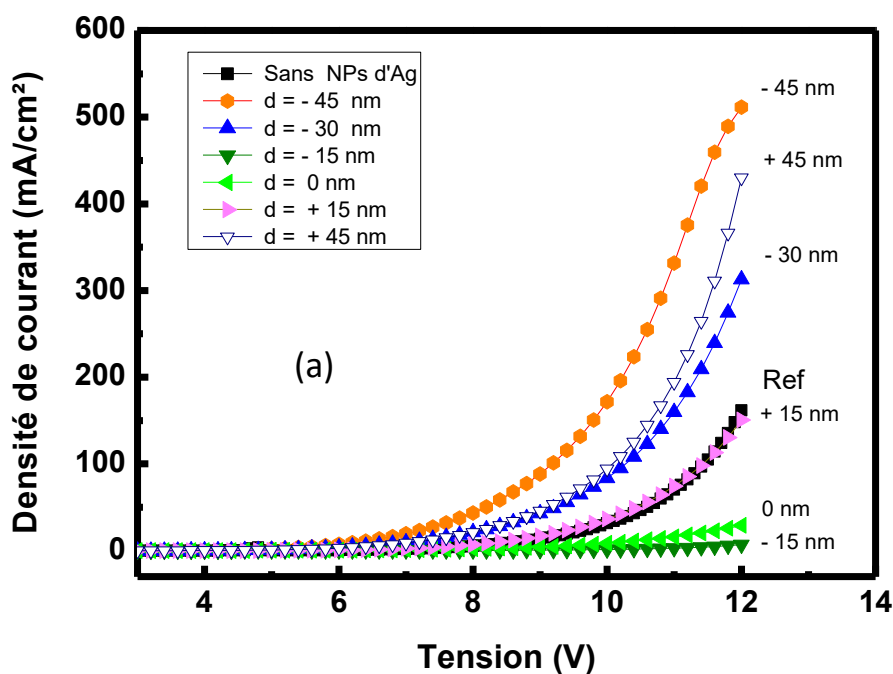


Figure 2.10 Structure schématique de l'OLED étudiée incorporant des NPs d'Ag à différentes positions.

On constate que la présence des NPs d'Ag dans l'hétéro-structure OLED a un effet remarquable sur les propriétés électriques du dispositif comme le montre la *figure 2.11 (a)*. A partir de ces résultats, on peut voir clairement que les densités de courant des dispositifs incorporant des NPs d'Ag à -45 nm, -30 et +45 nm sont plus élevées que celle du dispositif de référence. Cette augmentation pourrait être attribuée à une amélioration de l'injection et de transport de charges lorsque les NPs d'Ag sont sur le substrat verre/ITO, entre la couche d'injection et de transport de trous et dans la couche de transport des électrons. De plus, une excitation des modes plasmon de surface induit un champ électrique localisé au tour des NPs d'Ag, et cela peut améliorer localement la mobilité des charges dans le dispositif [67]. Dans le cas du dispositif où les NPs d'Ag sont à une distance  $d = +15$  nm, nous trouvons un comportement similaire à celui de la référence. Cela montre que les NPs d'Ag à l'intérieur de la couche d'émission n'ont pas une influence sur les propriétés électriques du dispositif. Par contre lorsque les NPs d'Ag sont à des distances  $d = 0$  nm et -15 nm, la tension de seuil des OLED a largement augmentée. Dans ces OLED, la densité de courant est moins importante que celle de la référence. Cette faible densité de courant est induite par une diminution de la mobilité des trous, ce qui pourrait être attribué à un effet de piégeage de trous par les NPs d'Ag [68]. Par ailleurs, le comportement optique des OLED montre que la présence des NPs d'Ag a un effet sur l'émission des OLED, comme le montre la *figure 2.11(b)*.



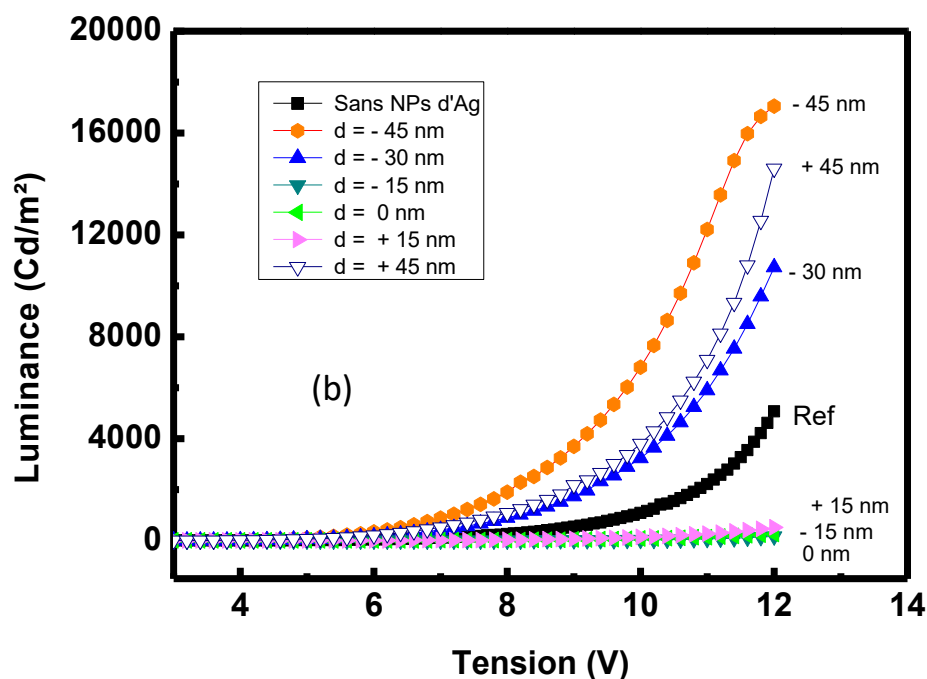


Figure 2.11 Courbes densité de courant et luminance en fonction de la tension pour les OLEDs sans et avec les NPs d'Ag à différentes positions.

La figure 2.11 (b) montre les variations de la luminance des OLED sans et avec NPs d'Ag. Il convient de noter que la luminance du dispositif incorporant les NPs sur une distance  $d = -45$  nm est considérablement augmentée par rapport à celle du dispositif de référence. Mais une diminution de la distance entre l'interface et la couche d'Ag ( $d = -30$  nm) réduit légèrement la luminance de l'OLED. Ce phénomène suggère qu'une distance de séparation optimale entre les NPs d'Ag et la couche EML est nécessaire pour s'attendre à un effet plasmonique dû au couplage excitons – NPs d'Ag. Une diminution supplémentaire de la distance pour  $d = -15$  nm et  $d = +15$  nm entraîne une très faible luminance causée par le *quenching* des excitons. De plus s'ils sont trop rapprochés ( $d = 0$  nm), les NPs peuvent considérablement absorber une quantité importante de la lumière et cela entraîne une chute de la luminance des OLED. L'étude de l'efficacité lumineuse des dispositifs incorporant les NPs d'Ag permet d'évaluer l'impact des NPs sur le rendement de l'OLED. La figure 2.12 montre les courbes de l'efficacité lumineuse en fonction de la densité de courant des dispositifs étudiés.

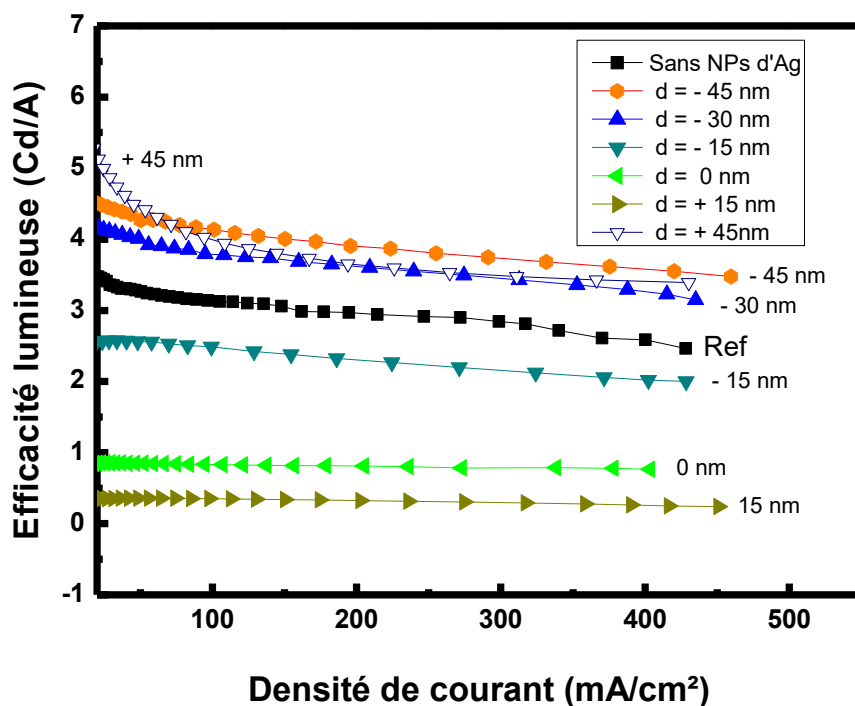


Figure 2.12 Courbes de l'efficacité lumineuse par rapport à la densité de courant pour les OLEDs sans et avec les NPs d'Ag à différentes positions.

On constate que l'efficacité lumineuse du dispositif avec les NPs placées à une distance  $d = -45$  nm a été considérablement augmentée de 40%, tandis que celui avec les NPs de distance  $d = -30$  nm est augmenté de 30%. En plus, comme attendu, les rendements des OLED avec les NPs de distance  $d = 0$  nm et  $d = +15$  nm sont fortement réduits à des valeurs très faibles tels que 0.89 Cd/A et 0.36 Cd/A, respectivement par rapport à celle de la référence à 3.46 Cd/A. L'analyse de ces résultats met en évidence deux processus concurrentiels : le premier est l'amélioration de l'émission due au couplage entre la LSPR des NPs d'Ag et les excitons dans la couche émettrice. Le second est l'extinction des excitons et l'absorption de la lumière par les NPs d'Ag. Quant aux autres résultats obtenus, comme mentionné précédemment, on obtient une exaltation par rapport à la référence pour  $d = +45$  nm et une chute d'efficacité lumineuse pour  $d = -15$  nm. Cette dernière distance confirme l'extinction des excitons quand les NPs sont proches de l'interface NPB / Alq3:DCM. L'origine de ce phénomène est la décroissance non radiative à la surface du métal en raison du transfert d'énergie non radiatif des excitons vers les NPs d'Ag. En effet, la distance de pertes non radiatives pour les excitons singulets au voisinage des NPs métalliques a été mesurée égale à environ 20 nm [69]. Cela signifie que, pour les émetteurs singulets séparés de moins de 20 nm des NPs, l'effet total est obtenu en prenant en compte

les deux processus compétitifs tels que le renforcement par effet plasmonique et les pertes non radiatives.

Pour mieux comprendre le phénomène sur les résultats obtenus ci-dessus, il est important de prendre en compte la distribution spatiale des sites d'émission dans la couche EML et leur interaction avec la LSPR des NPs d'Ag. En supposant que les porteurs de charge sont distribués de manière homogène dans le plan x-y comme le montre la *figure 2.13*, alors les dipôles induits sont aussi distribués de façon homogène dans le plan des interfaces du système formé par les couches. Par conséquent, le profil de la région d'émission dépend uniquement de la distance z par rapport à la zone de recombinaison. Ainsi, on peut définir une fonction à une dimension notée  $n(z)$  qui donne la distribution des excitons singulets à travers la couche émettrice (EML). Sachant que les excitons sont générés au niveau de l'interface NPB / Alq3:DCM du côté de la couche EML, leur distribution en régime permanent est supposée être une fonction exponentielle décroissante définie par la longueur de diffusion L (équation 2.5). Cette longueur L est estimée à 10 nm avant la désexcitation en émettant (ou pas) un photon dans la couche d'émission organique [70]. La variation de la densité  $n(z)$  des excitons est exprimée comme suit :

$$n(z) = n(0) \exp(-z/L) \quad (\text{eq.2.5})$$

$n(0)$  est la densité des excitons à l'interface de recombinaison.

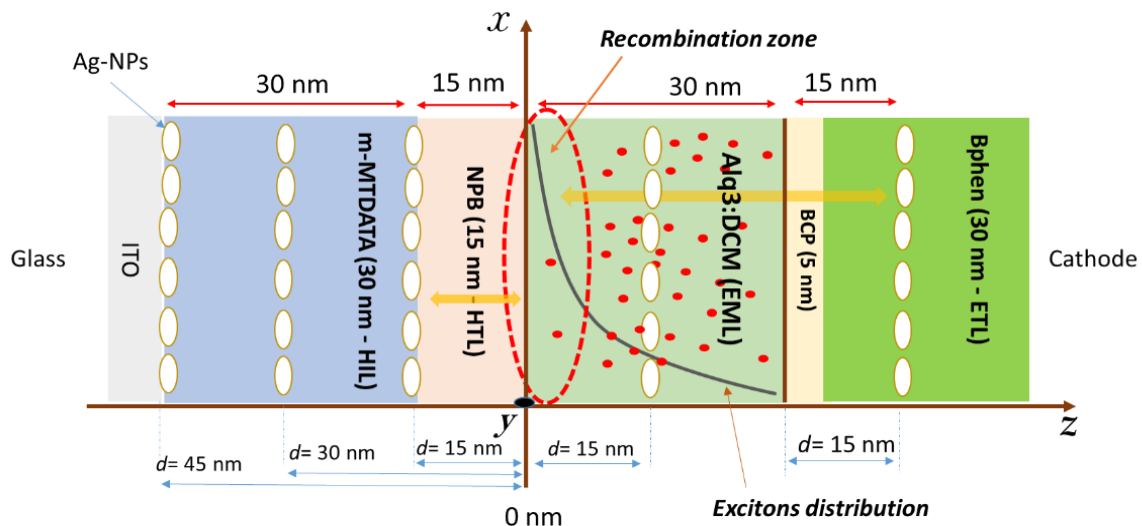


Figure 2.13 Structure de l'OLED utilisée avec des NPs d'Ag à différentes positions et mise en évidence de la zone de recombinaison.

Cette analyse indique que la zone de recombinaison des excitons est principalement proche de l'interface NPB / Alq3:DCM. Ainsi, une bonne connaissance de la longueur de diffusion des excitons ( $L \approx 10\text{ nm}$ ) permet d'optimiser la structure de l'OLED plasmonique. Ce phénomène est confirmé par les résultats obtenus dans le cas des NPs d'Ag du côté de l'anode de distances 45 nm et 30 nm qui sont largement supérieurs à 15 nm. Dans ces OLED avec une distance de séparation plus grande, l'effet du couplage LSPR- excitons est donc l'origine de l'amélioration de l'efficacité globale du dispositif. Concernant les OLED avec une distance inférieure ou égale à 15 nm, la chute de l'efficacité peut être attribuée au quenching des excitons par les NPs.

Encore une fois, nos résultats suggèrent qu'une distance de séparation optimale est bien nécessaire pour éviter l'extinction des excitons par les NPs métalliques. L'emplacement des NPs dans l'OLED est donc un paramètre important pour une amélioration des performances du dispositif. Par conséquent, selon la position des NPs on peut avoir une possibilité de couplage LSPR- excitons en champ proche pour les courtes distances et un couplage en champ lointain pour les grandes distances. De plus le couplage des NPs au maximum du champ optique peut conduire à un très grand facteur d'exaltation de l'électroluminescence de l'OLED. D'après les travaux effectués précédemment au sein de l'équipe, l'hétéro-structure OLED utilisée est optimisée de telle sorte que la couche d'émission est placée à la proximité du sommet de l'onde stationnaire [71,72]. Par conséquent, le maximum de champ optique dans l'OLED qui est proche de l'anode peut modifier de façon considérable la densité d'état électromagnétique de l'émetteur. En effet, l'intensité d'émission de la couche dopée Alq3:DCM sera donc pondérée par l'intensité du champ optique. De plus, en présence des NPs dans l'OLED, on peut avoir une augmentation de la densité d'état électromagnétique en raison d'un fort couplage en champ proche ou en champ lointain. Ainsi, la LSPR des NPs peuvent être en interaction avec les excitons en champ proche et avec le maximum du champ optique en champ lointain. Ce qui peut conduire à une exaltation importante de l'émission des molécules d'Alq3:DCM, due à une augmentation de la densité d'état de l'émetteur. La *figure 2.14* montre la variation de l'efficacité lumineuse en fonction de la distance des NPs d'Ag par rapport à l'interface NPB / Alq3:DCM à 150 mA/cm<sup>2</sup>.



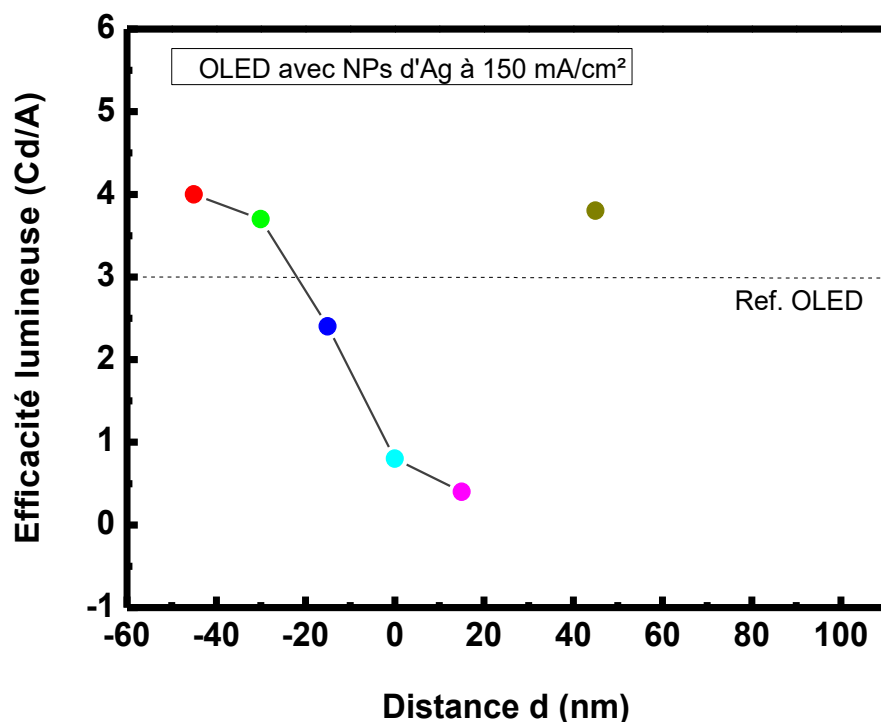


Figure 2.14 Efficacité en fonction de la distance entre NPs d'Ag et interface NPB / Alq3:DCM.

Pour l'OLED de référence, l'absence de NPs d'Ag a conduit à une efficacité d'environ 3 Cd/A pour une densité de courant à 150 mA/cm<sup>2</sup>. Par contre, lorsqu'on incorpore les NPs dans l'OLED, cette efficacité lumineuse a été significativement modifiée. Cependant cette modification n'est pas uniforme sur toutes les positions des NPs d'Ag dans l'OLED. Dans les dispositifs avec NPs de distances  $d = +45$  nm et  $d = -30$  nm, on remarque que le rendement de l'OLED augmente jusqu'à 3.79 Cd/A et 3.69 Cd/A, respectivement, à 150 mA/cm. Comme on l'a expliqué précédemment dans le dispositif  $d = +45$  nm, en réalité la distance entre les NPs d'Ag et les excitons est inférieure à +45 nm, alors l'augmentation du rendement des OLED pour  $d = +45$  nm et  $d = -30$  nm peut être attribuée à un couplage en champ proche entre les excitons et la LSPR des NPs d'Ag. De plus comme ces deux distances sont rapprochées, cela peut être l'origine des rendements presque identiques. Pour le dispositif avec des NPs de distance  $d = -45$  nm, on a une efficacité encore plus élevée que la référence. Elle atteint une valeur de 4.02 Cd/A lorsque la densité de courant est 150 mA/cm<sup>2</sup>. Dans l'analyse de ce résultat obtenue, nous pensons que l'exaltation de l'efficacité peut être due à un couplage en champ lointain entre les NPs d'Ag et le maximum du champ optique. L'effet plasmonique des NPs d'Ag a donc modifié la densité d'état électromagnétique (DOS) et a conduit de nouvelle voie de désexcitation de la couche d'émission Alq3 : DCM. Ainsi, il

est important de noter que ce phénomène modifie considérablement l'électroluminescence de l'OLED.

La figure 2.15 montre le spectre d'électroluminescence (EL) mesurée pour les OLED sans et avec NPs d'Ag. Les résultats indiquent que les spectres d'EL des OLED avec les NPs placées à +15 nm, 0 nm et -15 nm sont très similaires à celle de l'OLED de référence. De plus, tous ces dispositifs présentent la même largeur à mi-hauteur égale à 82 nm avec un spectre d'émission centré à 600 nm. D'une manière générale, la présence de NPs ne semble pas modifier le spectre d'émission des OLED.

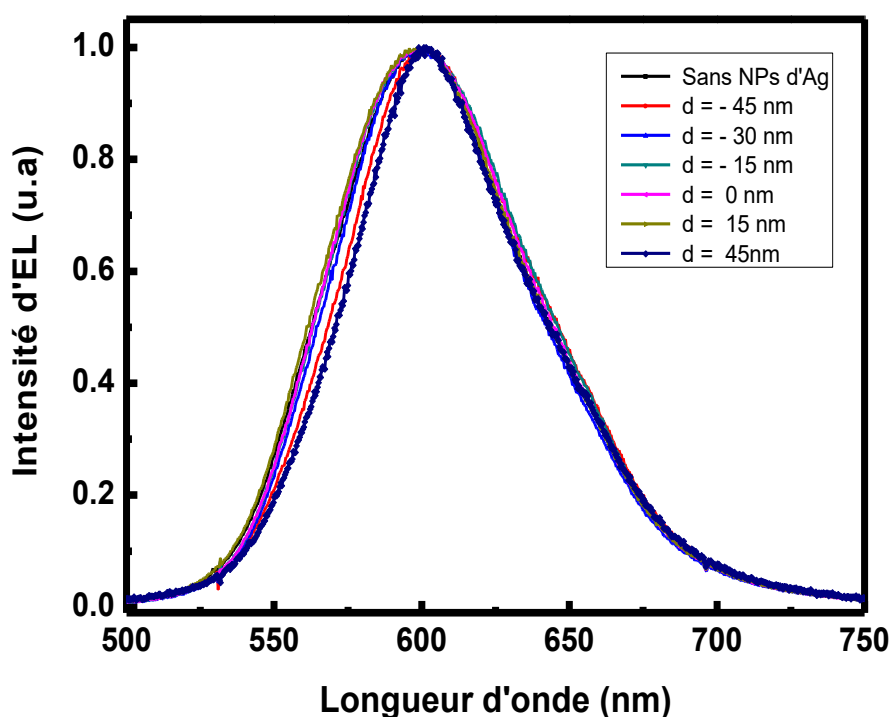
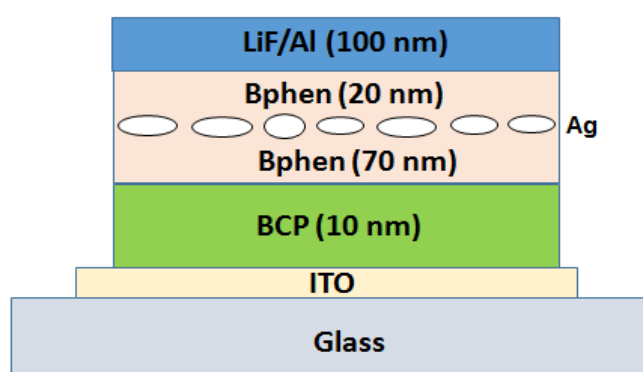


Figure 2.15 Spectres d'électroluminescence des OLEDs sans et avec NPs d'Ag à différentes positions.

L'amélioration ou la diminution de l'efficacité des OLED incorporant les NPs d'Ag ont été attribuées à plusieurs facteurs, tels que l'effet de couplage et de *quenching* des excitons, ainsi que le phénomène d'injection et de transport de charges (électrons - trous). La présence des NPs dans l'OLED a donc une influence sur les charges car les caractéristiques densités de courant sont parfois augmentés ou réduites [73]. Pour mieux comprendre cette approche, nous avons étudiées des dispositifs seulement avec des électrons (pour *Electron Only Device HOD* en anglais) et des dispositifs seulement avec des trous (pour *Hole Only Device HOD* en anglais).

## Effet des NPs sur le phénomène d'injection et de transport des électrons

Pour élucider l'effet des NPs d'Ag sur le phénomène d'injection et de transport des électrons, nous avons fabriqué deux dispositifs conducteur d'électrons et bloqueur de trous sans la présence de matériau émetteur de lumière. Afin de confirmer les résultats expliqués précédemment pour le dispositif plasmoniques, nous avons utilisé le même type de métal (Argent) et la même épaisseur (1 nm). Les NPs d'Ag sont placées dans la couche de transport des électrons (Bphen) situé à 20 nm de l'électrode supérieur (LiF/Al) comme dans le cas du dispositif A. La *figure 2.16* montre l'hétéro-structure EOD incorporant les NPs d'Ag étudiée. Elle est constituée des couches suivantes : ITO / BCP (10 nm) / Bphen (70 nm) / NPs d'Ag / Bphen (20 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm). Un dispositif de référence a été aussi fabriqué pour servir de comparaison.



*Figure 2.16 : Structure EOD étudiée incorporant des NPs d'Ag.*

Dans ce type de dispositif, la différence des niveaux d'énergies HOMO entre l'ITO (anode) et BCP (couche de blocage de trous) est approximativement de 1.92 eV. Cette énergie est largement suffisante pour jouer le rôle nécessaire de barrière pour empêcher l'injection des trous. La couche de Bphen a été utilisée comme matériau de transport d'électrons. Les couches LiF et Al sont utilisées respectivement pour l'injection des électrons et la cathode. La *figure 2.17* montre les caractéristiques densités de courant en fonction de la tension pour les dispositifs sans et avec NPs d'Ag.

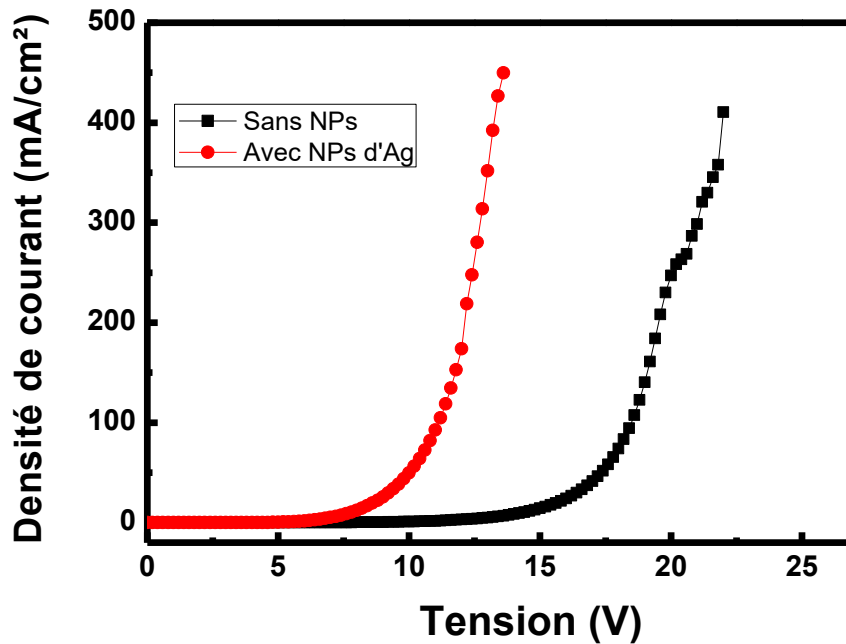


Figure 2.17 Densité de courant en fonction de la tension pour les dispositifs conducteur d'électrons (EOD) sans et avec les NPs d'Ag.

On constate que la densité de courant pour le dispositif EOD incorporant les NPs d'Ag augmente de façon considérable avec une diminution de la tension d'allumage et de fonctionnement environ 8V par rapport à celle de la référence. Cette amélioration pourrait être attribuée à une réduction de la barrière d'énergie à l'interface entre la cathode et la couche de transport d'électron. Par ailleurs, en prenant en compte le fait qu'un champ électrique moyennement intense  $E$  abaisse la barrière énergétique d'une quantité  $\beta_{RS}\sqrt{E}$  (Richardson - Schottky), la densité de courant en fonction du champ électrique est alors exprimée par la relation ci-dessous [74] :

$$J=AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B - \beta_{RS}\sqrt{E}}{K_B T}\right) \quad (\text{eq.2.6})$$

Où  $\beta_{RS}$  est le coefficient de diminution de la barrière de potentiel par la force de l'image (en raison du champ électrique appliqué),  $A$  ( $= 120 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-2}$ ) et  $k_B$  ( $= 1,380.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ) sont les constantes de Richardson et de Boltzmann, respectivement.  $T$  est la température, et  $\Phi_B$  représente la hauteur de la barrière de potentiel, à tension nulle, entre la cathode et la couche Bphen.

A partir de cette *équation 2.6*, on peut calculer la valeur correspondant à la barrière de potentiel du dispositif étudié. Cela est effectué en traçant le logarithme de la densité de courant en fonction de la racine carrée du champ appliqué qui donne une variation linéaire.

$$\log J = \log(AT^2) + \log\left(\exp\left(-\frac{\Phi_B - \beta_{RS}\sqrt{E}}{K_B T}\right)\right) \quad (\text{eq.2.7})$$

$$\Rightarrow \log J = \log(AT^2) - \frac{\Phi_B}{K_B T} + \frac{\beta_{RS}\sqrt{E}}{K_B T} \quad (\text{eq.2.8})$$

$$\Rightarrow \log J = \frac{\beta_{RS}}{K_B T}\sqrt{E} + \log(AT^2) - \frac{\Phi_B}{K_B T} \quad (\text{eq.2.9})$$

Cette expression obtenue donne une droite affine avec comme l'axe des ordonnées  $\log J$  et l'axe des abscisses  $\sqrt{E}$ . L'ordonnée à l'origine de la droite qui correspond à  $\log(AT^2) - \frac{\Phi_B}{K_B T}$  (égale à une constante  $C$ ) permet de déterminer  $\Phi_B$ .

$$\log(AT^2) - \frac{\Phi_B}{K_B T} = C \quad (\text{eq.2.10})$$

$$\Rightarrow \Phi_B = K_B T [\log(AT^2) - C] \quad (\text{eq.2.11})$$

La *figure 2.18* montre les caractéristiques en logarithmique de la densité de courant pour les deux dispositifs (sans et avec NPs d'Ag). La barrière de potentiel calculée pour le dispositif avec les NPs d'Ag dans le Bphen est de 0.19 eV, alors que celle du dispositif de référence est de 0.23 eV. Cela indique que la barrière de potentiel traversée par les électrons a bien été réduite par la présence des NPs d'Ag et par conséquent ce phénomène peut conduire à une amélioration de l'injection des électrons. La diminution de  $\Phi_B$  pourrait être attribuée à la présence de dipôles dans le Bphen induits par le fort champ électrique créé localement par les plasmons de surface localisés au niveau des NPs d'Ag.

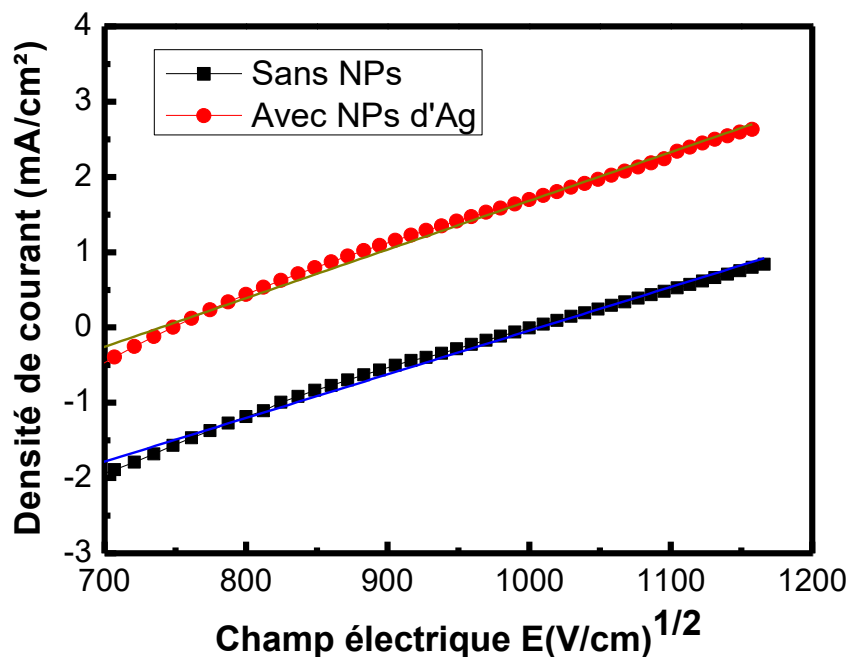


Figure 2.18 Densité de courant en échelle logarithmique en fonction du champ électrique. Les droites représentent les fits pour déterminer la barrière de l'injection de trous.

## Effet des NPs sur le phénomène d'injection des trous

Dans le cas du mécanisme d'injection et de transport de trous, nous avons fabriqué un dispositif n'émettant pas de la lumière et ne possédant pas de couches d'injections et de transport d'électrons. Contrairement au dispositif précédent, ce nouveau système est un conducteur de trous et bloqueur d'électrons. Dans le but d'étudier l'influence des NPs, un dispositif avec des NPs d'Ag a été réalisé pour le comparé avec celui de la référence. L'hétéro-structure du dispositif incorporant les NPs d'Ag est constituée comme suite : ITO / m-MTDATA (30 nm) / NPs d'Ag / NPB (70 nm) / Al (100 nm) et elle est représentée sur la *figure 2.19*. Les NPs sont placées à l'interface des couches d'injection et de transport de trous afin d'avoir le même comportement que l'OLED incorporant des NPs de distance  $d = 15$  nm (dispositif B). La couche m-MTDATA est utilisée comme injection de trous, la couche NPB comme transport de trous, et l'aluminium comme cathode.

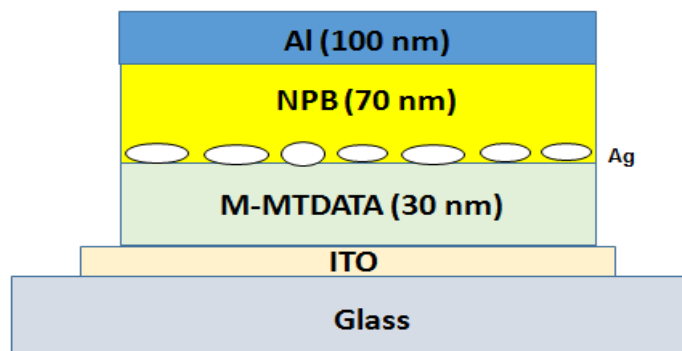


Figure 2.19 Structure EOD étudiée avec des NPs d'Ag.

La figure 2.20 montre les caractéristiques de densité de courant en fonction de la tension dans laquelle est insérée les droites linéaires de la densité de courant en échelle logarithmique en fonction du champ électrique pour les dispositifs sans et avec NPs d'Ag. Elle indique que la densité de courant pour le HOD avec les NP d'Ag est fortement réduite et passe à une tension de seuil très grande comparé à la référence. Pour le dispositif de référence la tension d'allumage est environ à 10 V alors que celle avec les NPs est augmentée jusqu'à environ 20 V. Cela indique que la présence de NPs d'Ag à l'interface m-MTDATA / NPB peut diminuer le passage des trous de la couche d'injection à la couche de transport et réduire le nombre de porteurs dans le dispositif. Ce phénomène peut être attribué à une augmentation des niveaux HOMO de NPB et m-MTDATA qui a pour conséquence d'augmenter la hauteur de la barrière de potentiel entre l'anode et la couche m-MTDATA. Comme dans le cas précédent, en appliquant l'équation 2.11, on peut déterminer la barrière de potentiel des dispositifs sans et avec NPs d'Ag. Pour le dispositif de référence, elle correspond à 0.18 eV, tandis qu'elle augmente à 0.22 eV pour le dispositif incorporant les NPs d'Ag. Par conséquent, la densité de courant maximale du dispositif de référence est à 330 mA/cm<sup>2</sup> et elle décroît jusqu'à 220 mA/cm<sup>2</sup> pour l'OLED en présence des NPs.

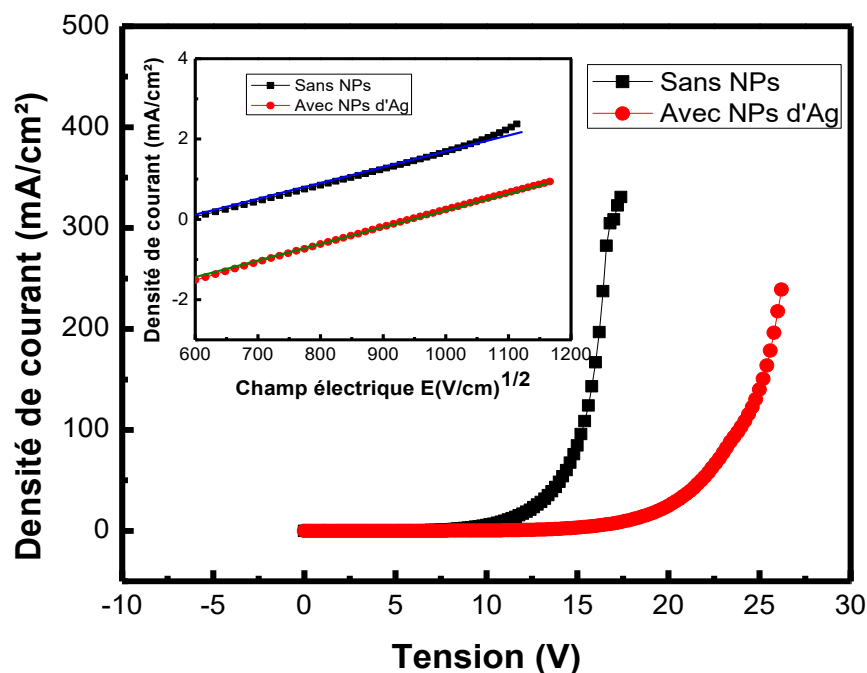


Figure 2.20 Densité de courant en fonction de la tension pour les dispositifs HOD sans et avec NPs d'Ag. En insert : La densité de courant en échelle logarithmique en fonction du champ électrique. Les droites représentent les fits pour déterminer la barrière de l'injection de trous.

Ces études effectuées sur le phénomène d'injection de charges confirment les résultats obtenus précédemment sur les propriétés électriques des OLEDs incorporant les NPs d'Ag. L'effet plasmonique des NPs dans la couche ETL a donc favorisé l'injection des électrons et a conduit à une amélioration de la densité de courant. Cependant les NPs d'Ag à l'interface m-MTDATA / NPB réduit la mobilité des trous. D'après notre analyse, l'incorporation des NPs dans la couche ETL à 20 nm de l'électrode supérieur (LiF/Al) est donc une distance optimale pour améliorer les propriétés optiques et électriques des OLED.

Dans la suite des travaux effectués durant cette thèse, l'étude de l'effet plasmonique sera basée sur les OLED avec les NPs aléatoires dans ETL.

## Mesures des durées de vie des excitons

Afin de confirmer et de comprendre la dépendance entre l'exaltation de l'efficacité lumineuse et la résonance plasmonique des NPs dans nos dispositifs OLED, nous avons menés des études de durée de vie sur des couches mince d'Alq3 et de DCM.



Nous avons effectué une mesure de durée de vie de l'état excité de l'émetteur Alq3:DCM à proximité des NPs d'Ag et nous l'avons comparé à celle d'un émetteur sans les NPs.

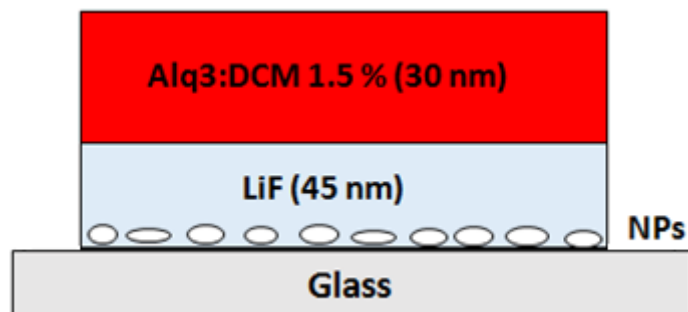


Figure 2.21 Structure plasmonique étudiée.

Ces mesures ont été effectuées en collaboration avec l'INSP de l'Université Sorbonne Nouvelle par comptage de photons uniques corrélé en temps (Time Correlated Single Photon Counting, TCSPC) en utilisant la structure représentée sur la *figure 2.21* au lieu de l'hétérostructure OLED ; afin d'éviter la perturbation des mesures par les interactions de la lumière avec les autres couches organiques. Dans cette structure, les nanoparticules métalliques ont été évaporées sur un substrat de verre et ont été séparées de la couche organique active d'Alq3:DCM (taux de dopage à 1.5%) en utilisant une couche intermédiaire (une couche tampon) de fluorure de lithium (LiF) de 45 nm d'épaisseur. L'expérience a été réalisée en utilisant une diode laser émettant à 405 nm en mode pulsé avec un taux de répétition de 2,5 MHz et une puissance moyenne de 0,9  $\mu$ W. La *figure 2.22* montre les variations de durée de vie des excitons Alq3:DCM dans les dispositifs avec et sans NPs d'Ag.

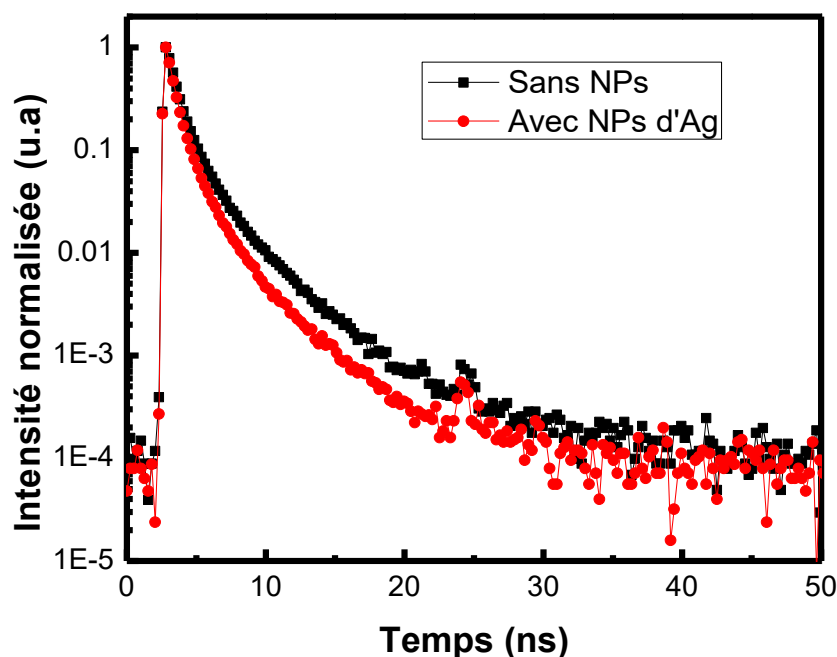


Figure 2.22 Intensité de fluorescence en fonction du temps des dispositifs avec et sans NPs d'Ag.

La figure 2.22 montre les caractéristiques de l'intensité de PL résolue en temps pour les OLED avec et sans NPs d'Ag. Le profil de décroissance de chaque courbe comprend deux composantes. La couche active contient des états excités provenant d'Alq3 et aussi des états excités liés aux molécules de DCM. La durée de vie des états excités qui correspond à la composante la plus rapide est celle des molécules de DCM. Elle a été calculée en ajustant par « fitting » les spectres TRPL (*time resolved photoluminescence*) en utilisant la formule suivante :

$$f(t) \propto e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Où  $\tau$  est la durée de vie de l'état excité, définie comme le temps nécessaire pour que l'intensité initiale de la courbe de photoluminescence diminue d'un facteur  $1/e$  [75]. Les résultats montrent que la durée de vie des excitons de l'échantillon de référence est de 0,96 ns, alors que celle de l'échantillon plasmonique est nettement réduite à 0,77 ns.

Etant donné que le taux d'émission spontanée est proportionnel aux coefficients d'émission spontanée et inversement proportionnel à la durée de vie de l'état excité, il est donc attendu que le taux d'émission spontanée augmente avec la diminution de la durée de vie des états excités. Pour remonter au taux d'émission spontanée, nous avons appliqué la formule donnée par Liu *et al.* [76] et exprimée comme suit :

$$\frac{\Gamma_m}{\Gamma_0} = \frac{I_m \cdot \tau_0}{I_0 \cdot \tau_m} \quad (\text{eq.3.1})$$

Où  $\Gamma_m, I_m$  ( $\Gamma_0, I_0$ ) sont respectivement le taux d'émission spontanée et l'intensité d'émission de PL de la couche de DCM avec les NPs d'Ag (sans les NPs).  $\tau_m$  et  $\tau_0$  sont respectivement la durée de vie excitée du DCM avec et sans la présence de NPs d'Ag.

En appliquant la formule précédente, une augmentation du taux d'émission spontané environ 232% a été obtenue en présence des NPs métalliques à 45 nm de la couche émettrice.

## 2.4 Influences des NPs d'Ag sur un émetteur monocouche (émetteur vert)

Les OLED avec des émetteurs verts ont toujours fait preuve d'une grande performance optique dans les dispositifs organiques [77]. L'origine de cette efficacité est due à la grande stabilité des molécules de ces émetteurs. Dans la littérature, plusieurs travaux se sont orientés vers ces émetteurs verts afin de réaliser des dispositifs OLED de haute luminance et avec une efficacité quantique très élevée [78,79]. De plus, ces études ont montré un investissement et grand progrès dans le développement de l'optoélectronique organique. Cependant malgré les avancés réalisés, on peut toujours continuer à améliorer les propriétés optiques et électriques d'une OLED avec un émetteur vert. Pour atteindre une efficacité quantique encore plus élevée avec ce type d'émetteur, nous nous intéressons dans ce travail à l'effet plasmonique des NPs d'Ag incorporés dans la couche ETL pour exalter plus d'émission des molécules d'Alq3.

Notre étude basée sur une OLED verte est fondée sur l'architecture représentée sur la *figure 2.23*. Dans ce dispositif, les couches organiques déposées sont : 30 nm de 4,4',4'',tris-(3-méthylphénylphénylamino) triphénylamine (m-MTDATA) comme couche d'injection de trous, 15 nm de N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphényl-(1,1'-biphényl)-4,4'-diamine (NPB) comme couche de transport de trous, 30 nm de Tris(8-hydroxyquinolato) aluminium (Alq3) comme couche d'émission ayant un pic centrée à 520 nm, 5 nm de Bathocupuroine (BCP) pour le blocage d'électrons, et 30 nm de 4,7-diphényl-1,10-phénanthroline (Bphen) pour le transport d'électrons. Les couches organiques sont terminées par une fine couche de LiF d'épaisseur 1 nm pour l'injection des électrons et 100 nm d'Al pour la cathode.

En se basant sur les résultats obtenus précédemment, les NPs d'Ag d'épaisseur 1 nm sont placées dans la couche ETL à la distance optimale égale à 15 nm par rapport à la couche EML.

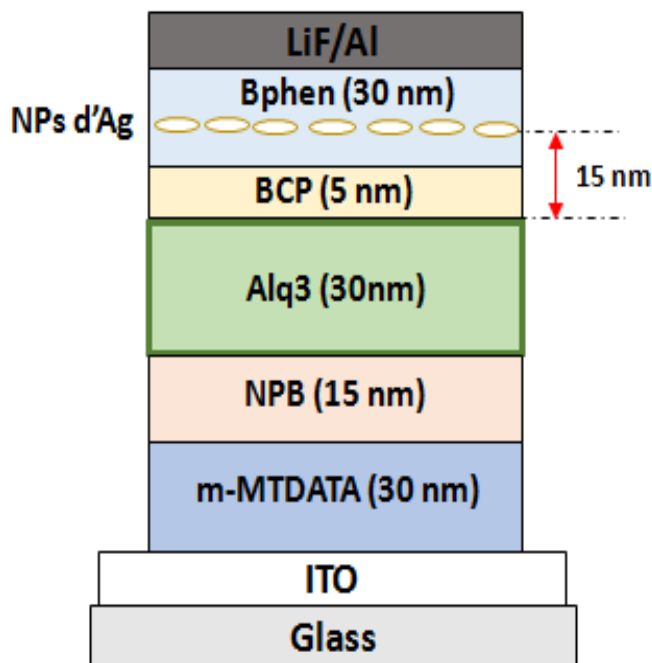


Figure 2.23 Schéma de l'hétéro-structure OLED verte incorporant les NPs aléatoire d'Ag.

La figure 2.24 montre les mesures de la densité de courant et de la luminance en fonction de la tension appliquée. Une diminution de la tension de seuil et d'allumage est observée sur les caractéristiques de densité de courant et de luminance lorsque les NPs d'Ag sont incorporés dans le dispositif OLED. L'effet des NPs affecte le mécanisme électrique de l'OLED et conduit à une augmentation de l'amplitude de la densité de courant et de la luminance par rapport à la référence lorsque la tension appliquée augmente. Cela pourrait être attribué à l'amélioration de l'injection et de transport des électrons, due à l'effet LSPR des NPs d'Ag comme expliqué dans la section précédente. Pour la même tension 13V exercée sur les deux OLED, la luminescence du dispositif plasmonique augmente jusqu'à 9922 Cd/m<sup>2</sup>, alors que celle de la référence est limitée à 6886 Cd/m<sup>2</sup>. L'effet plasmonique des NPs d'Ag a donc conduit à une luminescence plus élevée que celle de l'OLED de référence.

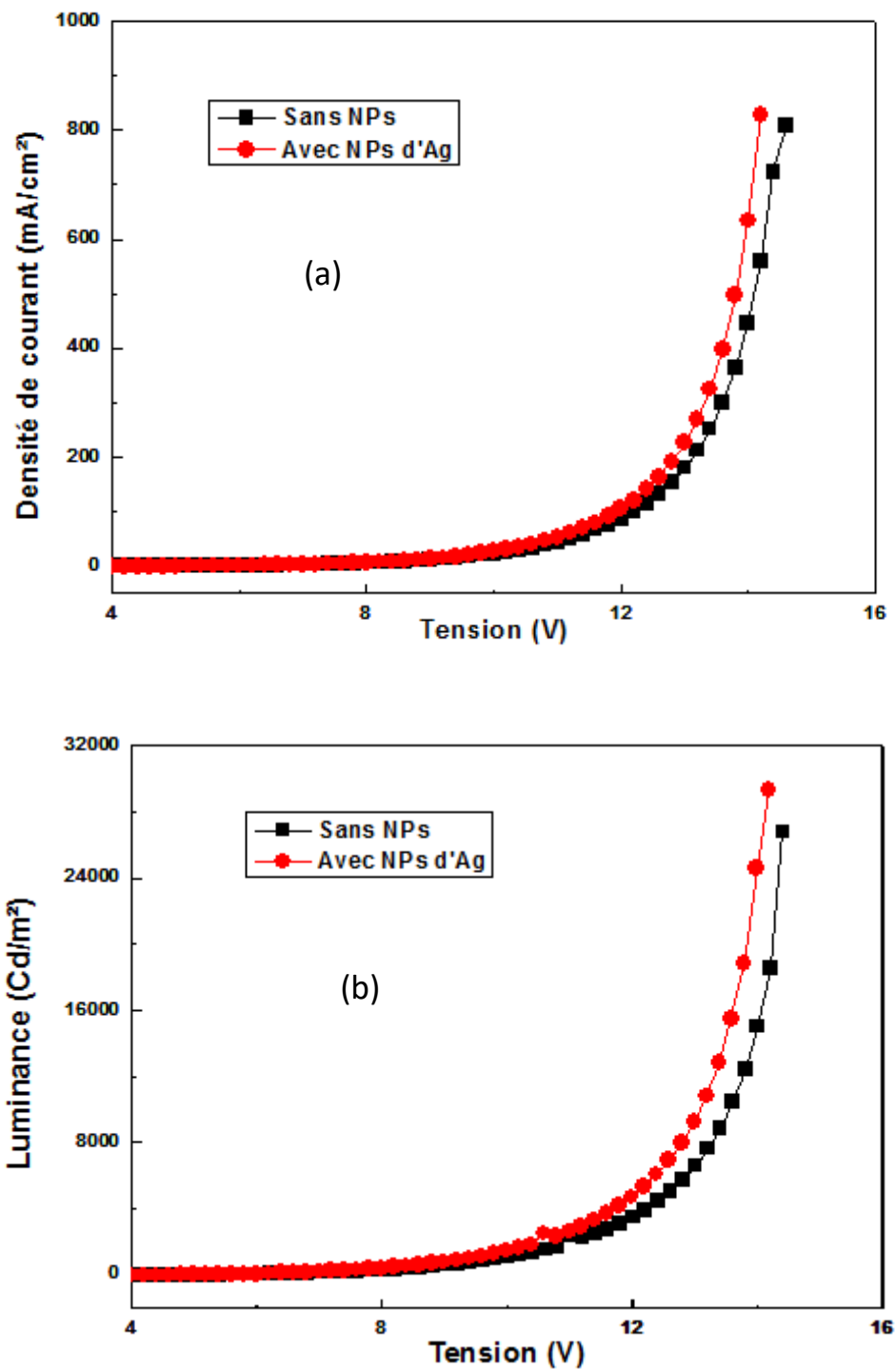


Figure 2.24 (a) Densité de courant et (b) luminance en fonction de la tension pour les OLEDs vertes sans et avec NPs d'Ag.

Afin de vérifier si l'amélioration des propriétés des OLED est due l'effet plasmonique des NPs d'Ag, nous avons tracé sur *figure 2.25* la variation de l'efficacité lumineuse en fonction de la densité de courant des OLED sans et avec NPs d'Ag. On constate que pour une densité de courant inférieure à 20 mA/cm<sup>2</sup>, l'efficacité de l'OLED plasmonique augmente

de 17% par rapport à l'OLED de référence. Cette amélioration du rendement quantique pourrait être due à l'effet du LSPR induit par les NPs d'Ag. En effet, le couplage des excitons de l'émetteur et la LSPR des NPs amplifie l'émission et a augmenté le rendement quantique des molécules d'Alq3.

De plus, la variation de l'efficacité lumineuse montre un comportement stable, car celle-ci diminue progressivement même pour une densité de courant élevée. Le rendement de l'OLED plasmonique est exalté de 15% pour une densité de courant élevée à 400 mA/cm<sup>2</sup>.

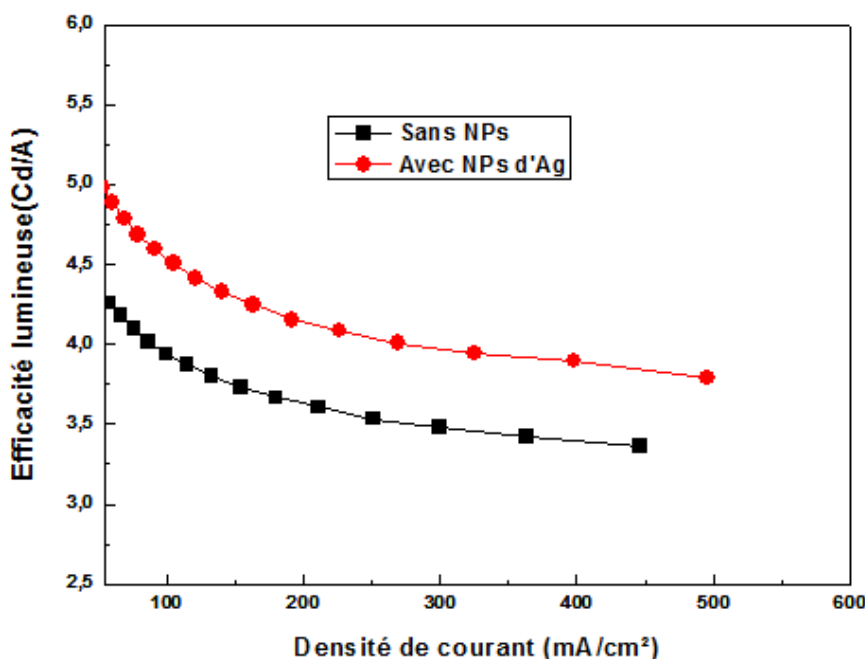


Figure 2.25 Variation de l'efficacité lumineuse en fonction de la densité de courant pour les OLED avec et sans NPs d'Ag.

## 2.5 Influences des NPs d'Ag sur deux émetteurs non dopés

Les OLED avec deux émetteurs non dopés présentent un intérêt particulier, car l'un des couches d'émission peut contribuer à la détection des mécanismes physiques internes (Comme la recombinaison directe des charges, le transfert d'énergie de Förster...). De plus, ces OLED permettent de s'affranchir de la difficulté du contrôle du taux de dopage de la couche d'émission. L'analyse de ce type de dispositif nous laisse penser que la présence d'une couche très fine de DCM dans Alq3 est considérée comme un cas intermédiaire entre un système d'émetteur monocouche " exemple Alq3 " et un système d'émetteur dopé " exemple Alq3 dopé par des molécules de DCM ". Par conséquent, dans une telle situation les propriétés électriques des OLED ne sont pas affectées en raison de l'utilisation d'une

couche très fine de DCM. Ce qui conduit à des OLED de références de même tension de seuil et d'allumage et des OLED plasmoniques identiques aussi entre eux.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude du contrôle du couplage plasmonique entre les excitons et la LSPR des NPs métalliques incorporées dans l'hétéro-structure OLED. La couche d'émission du dispositif OLED étudié est basée sur deux émetteurs différents tels que les couches Alq3 et DCM. Le matériau Alq3 (émetteur vert) est considéré comme une matrice d'accueil et le matériau DCM (émetteur rouge) comme une couche capteur. Cette dernière prise comme une sonde rouge est déplacé dans la couche d'Alq3 par rapport aux NPs d'Ag. En effet, sous l'influence de la LSPR des NPs, l'ajustement de la position de la couche sonde modifie considérablement les performances optiques de l'OLED.

L'hétéro-structure de l'OLED incorporant les NPs d'Ag est représentée sur la *figure 2.26*. Lors de l'évaporation des matériaux organiques, les couches déposées sont: 4,4',4'',tris-(3-méthylphenylphenylamino)triphénylamine (m-MTDATA) comme couche d'injection de trous ayant une épaisseur de 30 nm, ensuite 15 nm de N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB) comme couche de transport de trous, puis une couche capteur de DCM d'épaisseur 1 nm a été insérée dans la couche d'émission Tris(8-hydroxyquinolato) aluminium (Alq3). Cette fine couche de 4-(dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(p-diméthylaminostyryl)-4H-pyran (DCM) est placée à une distance  $d$  variable par rapport à l'interface NPB/Alq3. Cette distance  $d$  correspond à quatre valeurs différentes, 0 nm, 10 nm ; 20 nm et 30 nm. Une couche de Bathocupuroine (BCP) comme blocage des trous d'épaisseur 5 nm est placée au-dessus de notre émetteur, et par la suite on a déposé 30 nm de Tris(8-hydroxyquinolato) aluminium (Alq3) comme couche de transport des électrons. On a utilisé 1 nm de fluorure de lithium (LiF) pour faciliter l'injection des électrons, et enfin 100 nm d'aluminium (Al) pour la cathode.

Pour les OLED plasmoniques, les NPs d'Ag d'épaisseur 1 nm sont placés dans la couche ETL à 15 nm de la couche Alq3/BCP. La position de la couche mince de DCM est considérée par rapport aux NPs d'Ag, elle est placée à une distance  $x = d + 15$  nm. Pour chaque distance  $d$ , nous avons considéré une OLED sans et avec NPs d'Ag.

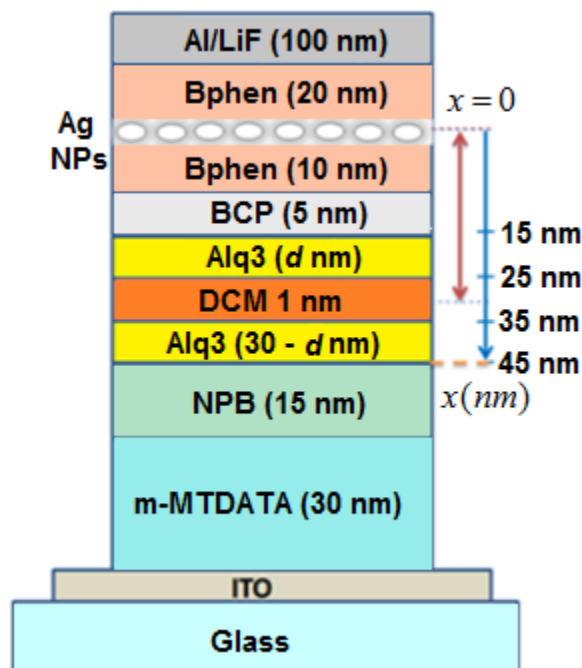


Figure 2.26 Schéma de la structure OLED incorporant les NPs d'Ag avec différentes position  $x$  de la couche de DCM.

Comme il a été mentionné ci-dessus, la distance entre les NPs d'Ag et la couche EML est un paramètre très important pour l'amélioration du transfert d'énergie de type Förster, l'exaltation de l'émission et l'extinction des excitons. En raison de l'effet de la LSPR des NPs d'Ag, les caractéristiques de la densité de courant et de la luminance des OLED incorporant les NPs d'Ag ont montré une réduction de la tension de seuil et d'allumage. Cependant, pour une distance très rapprochée entre les NPs d'Ag et la couche sonde qui correspond à 15 nm, la luminance de l'OLED a considérablement chuté. Ce même phénomène a été observé précédemment lorsque les NPs se trouvent à la même distance. Cela indique que l'extinction provenant du transfert d'énergie non radiatif des excitons à la surface du métal est l'effet dominant dans ce cas. Pour mettre en évidence l'effet des NPs d'Ag sur le rendement des OLED, nous avons tracé sur la figure 2.27 les caractéristiques de l'efficacité lumineuse en fonction de la densité de courant pour les OLED sans et avec NPs d'Ag.



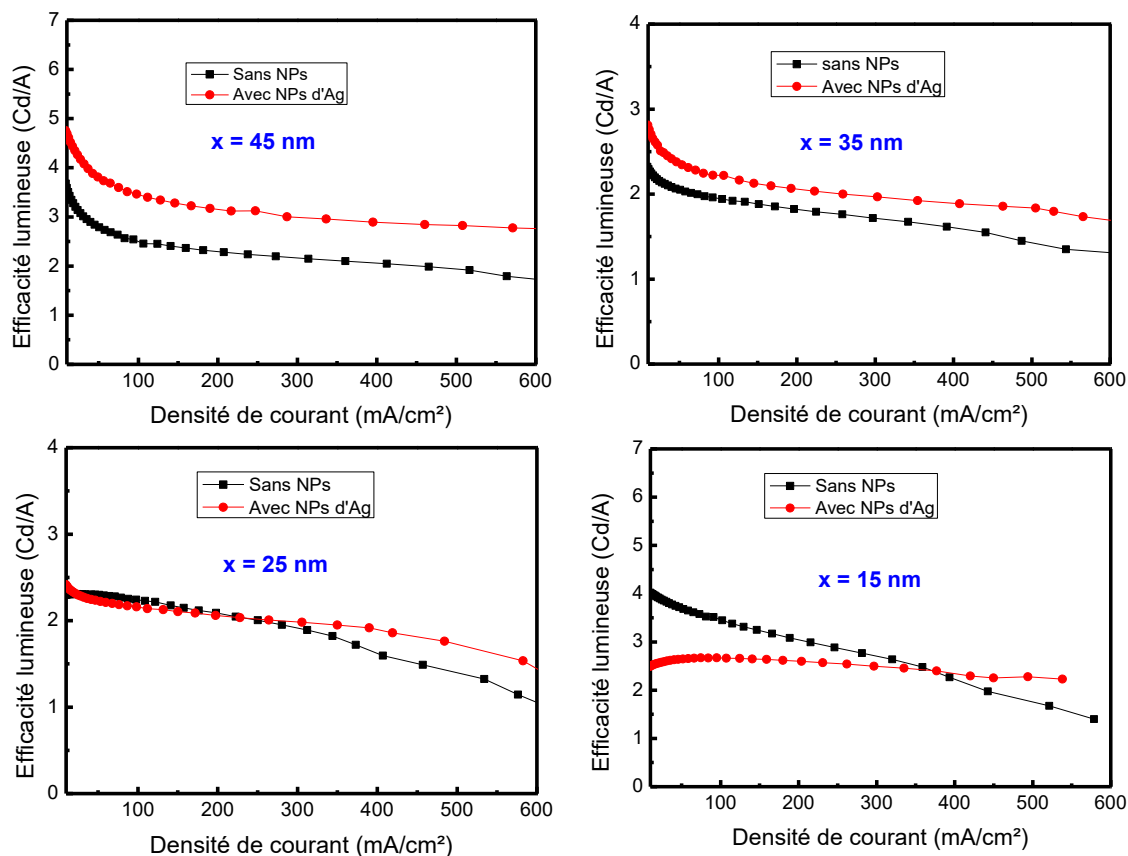


Figure 2.27 L'efficacité lumineuse en fonction de la densité de courant pour les OLED sans et avec différentes distances ( $x$ ) entre les NP d'Ag et la couche de DCM.

On constate que le rendement des OLED incorporant les NPs d'Ag augmente pour les positions  $x = 45$  nm,  $35$  nm, et  $25$  nm de DCM dans la couche Alq<sub>3</sub>. Par contre, pour la distance  $x = 15$  nm l'efficacité de l'OLED diminue par rapport à la référence. Cela signifie que l'exaltation de l'émission spontanée dépend de la position des NPs d'Ag par rapport à la couche sonde. L'origine de ce phénomène est attribué d'une part au couplage de la LSPR des NP d'Ag avec les excitons et d'autre part à l'extinction des excitons par les NPs d'Ag. Lorsque la distance  $x = 45$  nm, ce qui correspond à l'emplacement de la couche DCM à la zone principale de recombinaison (taux d'excitons important), le rendement de l'OLED devient plus élevé. Par conséquent, l'efficacité lumineuse de l'OLED avec les NPs d'Ag est améliorée de 35% par rapport à celle de la référence. Par contre, quand la couche de DCM s'éloigne de la zone de recombinaison et se rapproche des NPs d'Ag, le taux d'augmentation de l'efficacité est réduit. Pour la distance  $x = 35$  nm, le rendement de l'OLED avec les NPs d'Ag augmente de 13%, et pour  $x = 25$  nm, il est presque identique à celui du dispositif de référence. Cela peut être attribué à une réduction de l'augmentation du rayon Förster, induisant une petite amélioration du transfert d'énergie entre le donneur (Alq<sub>3</sub>) et l'accepteur (DCM). Par ailleurs, lorsque la distance  $x = 15$  nm, comme attendu, l'efficacité de l'OLED

avec les NPs diminue considérablement par rapport à celle de la référence. Dans ce dispositif, nous pensons qu'il n'y a pas eu de couplage LSPR-exciton mais une possibilité de forte absorption de la lumière par les NPs.

## 2.6 Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, nous avons étudié et analysé l'effet des nanoparticules d'argent dispersées aléatoirement sur les propriétés optiques et électriques d'une OLED. Nous nous sommes intéressés d'abord à l'étude de la reproductibilité des résultats, ensuite en se basant sur les travaux effectués précédemment au sein de l'équipe sur l'optimisation de taille et de la position des NPs du côté de la cathode, nous avons réalisé une étude plus approfondie sur l'emplacement des NPs dans toute l'hétéro-structure OLED.

Dans les dispositifs plasmoniques, nous avons incorporé une couche fine d'Ag d'épaisseur 1 nm formant des clusters à l'intérieur de l'OLED. La couche d'Ag utilisée est composée d'une distribution de taille variant de 8 nm à 20 nm, avec une taille moyenne d'environ 10 nm et une excentricité de 0.5. Dans la première partie, une étude de la position des NPs d'Ag à la même distance de part et d'autre de la couche d'émission Alq3:DCM a été réalisée. Nous avons montré une amélioration de près de 45% du rendement de l'OLED incorporant les NPs d'Ag dans la couche de Bphen à une distance de 15 nm par rapport à la couche émissive. Cette valeur d'exaltation est très supérieure de la gamme d'erreurs calculées sur les incertitudes de mesures effectuées dans le paragraphe § 2.2.3. L'origine de cette augmentation des propriétés optiques de l'OLED peut donc être attribuée au phénomène plasmonique. Dans la deuxième partie, nous avons élargi notre étude, en variant la position " x " des NPs d'Ag par rapport à la zone de recombinaison (interface NPB / Alq3:DCM) dans toute l'hétéro-structure OLED. Nous avons montré une amélioration de la densité de courant, de la luminance et de l'efficacité lumineuse lorsque les NPs sont placées sur la couche d'ITO ( $x = -45$  nm), dans la couche m-MTDATA ( $x = +30$  nm) et dans la couche Bphen ( $d = +45$  nm).

Enfin, la structure OLED incorporant les NPs d'Ag optimisée a été étudiée avec un émetteur vert monocouche (Alq3) et avec deux émetteurs vert et rouge non dopés (Alq3 incorporant une couche fine de DCM). Ces études nous ont permis de mettre en évidence deux effets : d'une part, l'amplification de l'émission d'Alq3 due à la résonance LSP et d'autre part, l'amélioration du transfert d'énergie de type Förster entre les molécules d'Alq3 et celles du DCM.

# CHAPITRE 3 : ETUDES DE L'EFFET PLASMONIQUE DE NPS D'AU SUR LES OLED

Nous commencerons ce chapitre par une étude de l'état de l'art des OLED incorporant des NPs d'Au. Nous aborderons ensuite une étude sur la distance de couplage entre les excitons et la LSPR des NPs d'Au. Enfin, ce chapitre se terminera par une étude du phénomène de quenching des excitons dans un système de type matrice-dopant (*guest-host*) ayant un taux de dopage élevé.

## 3.1 Etat de l'art

L'utilisation de l'effet plasmonique dans les OLED est une voie prometteuse pour réduire le phénomène d'annihilation des excitons et augmenter l'électroluminescence des émetteurs organiques. De nombreux travaux ont été rapportés dans la littérature citant l'utilisation des structure RMN de NPs d'Au pour améliorer le rendement des OLED. Kai Xu *et al.* [80] ont utilisé des NPs d'Au pour améliorer les performances des OLED à base d'une couche émettrice phosphorescentes vertes de CBP dopée par de Tris[2-phenylpyridinato- $C^2,N$ ]iridium(III) (Ir(ppy)<sub>3</sub>). Dans cette étude, les NPs d'Au d'épaisseur 1 nm avec une taille moyenne environ 15 nm ont été déposées à des distances de 0 nm, 3 nm et 6 nm par rapport à la couche d'émission dans un premier temps dans la couche de transport de trous (HTL) et dans un deuxième temps dans la couche de blocage de trous (HBL). Les NPs placées dans HBL à 3 nm et 6 nm de la couche émissive ont entraîné une augmentation de la luminance de la couche CBP : Ir(ppy)<sub>3</sub> de 14,6% et de 9%, respectivement par rapport à l'OLED de référence. Chia-Yuan Gao *et al.* [81] ont étudié une OLED verte à base d'Alq<sub>3</sub> avec des NPs d'Au incorporées dans la couche de transport de trous poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-poly(styrènesulfonate) (PEDOT: PSS). Les NPs d'Au ont été préparées par une méthode électrochimique en utilisant la Tetradodecylammonium bromide (TTAB) puis dispersées dans une solution de PEDOT : PSS. La taille moyenne des NPs d'or est environ 10 nm possédant une LSPR à 530 nm. Une couche de 100 nm d'épaisseur a été déposée par spin coating sur un substrat verre/ITO à partir de la solution préparée. Les autres couches de l'hétéro-structure OLED ont été déposées par évaporation thermique. Ils ont montré que pour une densité de courant de 145 mA/cm<sup>2</sup>, l'efficacité de l'OLED

plasmonique, incorporant les NPs d'Au placées à une distance de 6 nm par rapport à la couche émissive, a été multipliée par deux par rapport à celle de l'OLED de référence. La même OLED verte incorporant des NPs d'Au (taille moyenne de 9.3 nm) est réalisée par A. Kumar *et al.* [82]. Ils ont démontré une exaltation de l'intensité de la photoluminescence d'un facteur 3.2 et celle de l'électroluminescence d'un facteur 2.8. Toutes ces hétéro-structures d'OLED plasmonique montrent l'existence d'une exaltation d'efficacité lorsque les nanoparticules sont placées à des distances inférieures à 10 nm par rapport à la couche émettrice.

Cependant, plusieurs auteurs ont rapporté une amélioration de l'efficacité des OLED incorporant des nanoparticules lorsque ces dernières ont été placées à une distance beaucoup plus grande allant de 15 nm à 60 nm [83] par rapport aux dipôles émetteurs. Cette amélioration a été attribuée à la diminution de la décroissance radiative de l'état excité de la molécule lorsque la distance séparant la nanoparticule de l'émetteur est supérieure à  $\lambda/10$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la résonance LSPR. Ce phénomène, a été attribué à un couplage en champ lointain entre les dipôles émetteurs et les NPs métalliques. Ce type de couplage est très intéressant pour améliorer les performances globales, électriques et optiques, de l'OLED puisque qu'il permet plus de flexibilité quant à la position des NPs métalliques à l'intérieur de l'OLED. Ainsi, par exemple, en plaçant les NPs à l'intérieur de la couche de transport de charge (ou couche d'injection), nous sommes en mesure d'étudier à la fois l'impact des NPs sur le phénomène de transport de charge (ou injection de charge) et sur l'exaltation de l'émission des dipôles.

Dans l'étude qui suit, nous allons utiliser une couche très fine qu'on va appeler une couche sonde pour explorer l'effet de la distance NPs-excitons sur l'efficacité de fluorescence de ces derniers.

## **3.2 Etude de la distance DCM-NPs d'Au (OLED avec une couche EML de 30 nm)**

### **3.2.1 Structure étudiée**

Dans cette partie de travail, nous présentons un moyen pour sonder de façon très fine le couplage NPs-excitons en champ lointain dans une hétéro-structure OLED. Nous utilisons, comme cas d'étude, une hétéro-structure OLED basée sur une matrice verte dans laquelle une couche émettrice rouge ultrafine a été insérée comme couche sonde. Nous montrons qu'en ajustant la position de la couche mince rouge, on peut obtenir un contrôle très précis du couplage entre les molécules excitées rouge et les NPs plasmoniques. Ce

dispositif permet d'aller plus loin dans l'investigation et l'optimisation de l'influence de la structure RMN de NP d'Au sur les performances optiques et électriques des OLED.

La structure OLED fabriquée est montrée sur la *figure 3.1*. La couche de (TPBi) est utilisée comme couche de blocage de trous. Nous utilisons une couche d'Alq3 comme une couche émettrice, dans laquelle on a inséré une couche de 1nm d'épaisseur d'un émetteur rouge qui est le DCM. Pour l'OLED plasmonique, nous incorporons les NPs d'Au dans la couche de Bphen à 10 nm de l'interface Alq3/TPBi.

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, afin d'étudier l'influence de la distance entre les NPs et la zone d'émission, qui est la couche de DCM dans notre cas, nous avons fait varier la position "  $x$  " du DCM de 45 nm à 15 nm, comme indiqué sur la figure 1, où  $x$  est égal à la position de DCM par rapport aux NPs d'Au. Pour ce travail, nous avons considéré les distances  $x = 45$  nm, 35 nm, 25 nm et 15 nm. Des OLED de références sans les NPs d'Au sont aussi fabriquées pour chaque distance "  $x$  ".

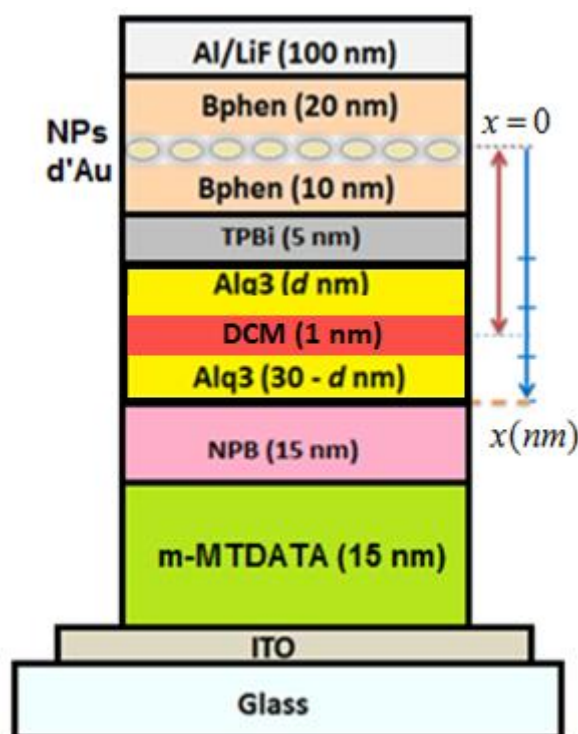


Figure 3.1 Schéma de la structure OLED incorporant des NPs d'Au avec différentes position "  $x$  " de la couche DCM.

### 3.2.2 Position de la LSPR des NPs d'Au par rapport l'émission DCM

La *figure 3.2* montre les mesures du spectre d'extinction des NPs d'Au incorporées dans l'hétéro-structure organique et le spectre de photoluminescence de la couche de DCM. L'avantage de choisir des NPs d'Au est qu'ils présentent un spectre assez large allant de 500 nm à 800 nm qui est due à la dispersion de la taille et forme des NPs et à la contribution de la LSPR de chaque NP. De plus, le maximum du spectre d'absorption de ces NPs est centré dans le rouge à environ 650 nm. Nous remarquons, aussi, que le spectre d'extinction des NPs d'Au se chevauchent fortement avec celui de l'émission du DCM centré à 610 nm. Le recouvrement des deux spectres joue un rôle crucial dans le processus d'amélioration de l'émission de la couche de DCM.

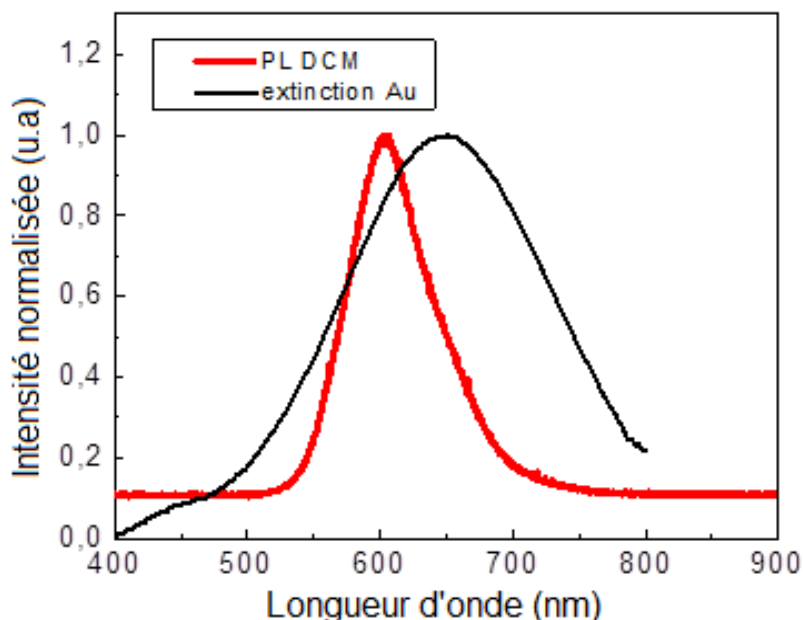


Figure 3.2 Spectre d'extinction des NPs fabriquées par le dépôt de 1 nm d'Au à l'intérieur de l'OLED et le spectre photoluminescence de DCM.

### 3.2.3 Influence des NPs d'Au sur les propriétés IVL des OLED

Nous allons maintenant vérifier l'influence des NPs d'Au sur les propriétés électriques des OLED. La première information à observer est la densité de courant en fonction de la tension appliquée aux bornes de l'OLED. La *figure 3.3* montre les caractéristiques de la densité de courant en fonction de la tension des dispositifs sans et avec NPs d'Au.

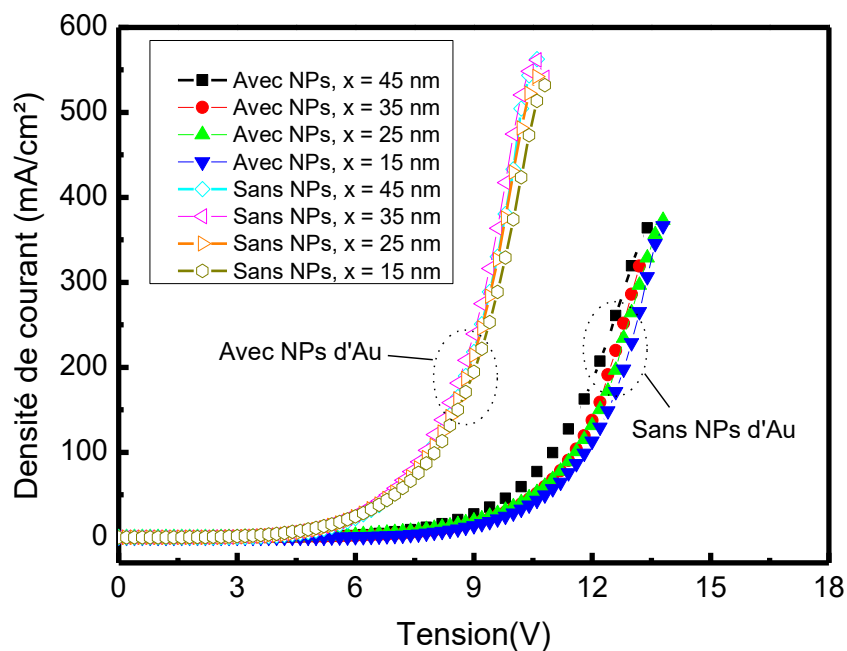


Figure 3.3 Les caractéristiques densités de courant-tension pour les OLED sans et avec différentes distance (x) entre les NPs d'Au et la couche de DCM.

On peut voir clairement que les caractéristiques de la densité de courant des OLED incorporant 1 nm de NPs d'Au sont supérieures à celles des OLED de référence. Les tensions de seuil ont été significativement décalées vers les basses tensions pour les OLED plasmoniques. Le champ localisé généré à proximité des NPs pourrait être à l'origine de l'amélioration de la mobilité des électrons à l'intérieur de la couche de Bphen [84]. Par conséquent, la densité de courant de l'OLED est augmentée jusqu'à 550 mA/cm<sup>2</sup> alors que celle des OLED de référence est limitée à 370 mA/cm<sup>2</sup>. Par ailleurs, toutes les OLED plasmoniques présentent le même comportement électrique et toutes les OLED de références sont aussi presque identiques entre elles. Cela montre que la variation de la position " x " de la couche sonde de DCM n'influence pas l'efficacité d'injection et de transport des porteurs de charges. Une telle couche très fine de DCM est considérée comme un cas intermédiaire entre un film monocouche de DCM à l'intérieur de la couche d'Alq<sub>3</sub> et un "dopage localisé" de la couche d'Alq<sub>3</sub> par des molécules de DCM. Par conséquent, le transporteur à l'intérieur de la couche Alq<sub>3</sub> n'est pas influencé par cette couche de DCM, comme le confirment les caractéristiques électriques très proches des OLED plasmoniques d'un côté et des OLED de référence de l'autre côté. En effet, les porteurs de charge devraient facilement traverser une telle couche mince sans être piégés par les molécules de DCM. Cette constatation est très importante, car en déplaçant la couche de DCM à l'intérieure de la couche d'Alq<sub>3</sub>, on va pouvoir sonder le couplage NPs-excitons « rouge »

sans que les mesures optiques soient altérées par des incertitudes dues à des modifications des propriétés électriques de l'OLED.

En outre, on obtient une amélioration similaire des caractéristiques I-V des OLED plasmoniques par rapport aux OLED de référence quelle que soit la position ( $x = 45 \text{ nm}$ ,  $35 \text{ nm}$ ,  $25 \text{ nm}$  et  $15 \text{ nm}$ ) de la couche sonde de DCM. Cependant, la position de la couche de DCM a considérablement modifié l'efficacité d'émission de la couche verte hôte Alq3 et du film mince de DCM rouge.

Concentrons-nous donc sur l'efficacité lumineuse des différents OLED étudiés. La figure 3.4 illustre la variation de l'efficacité lumineuse en fonction de la densité de courant des OLED avec et sans NPs d'Au.

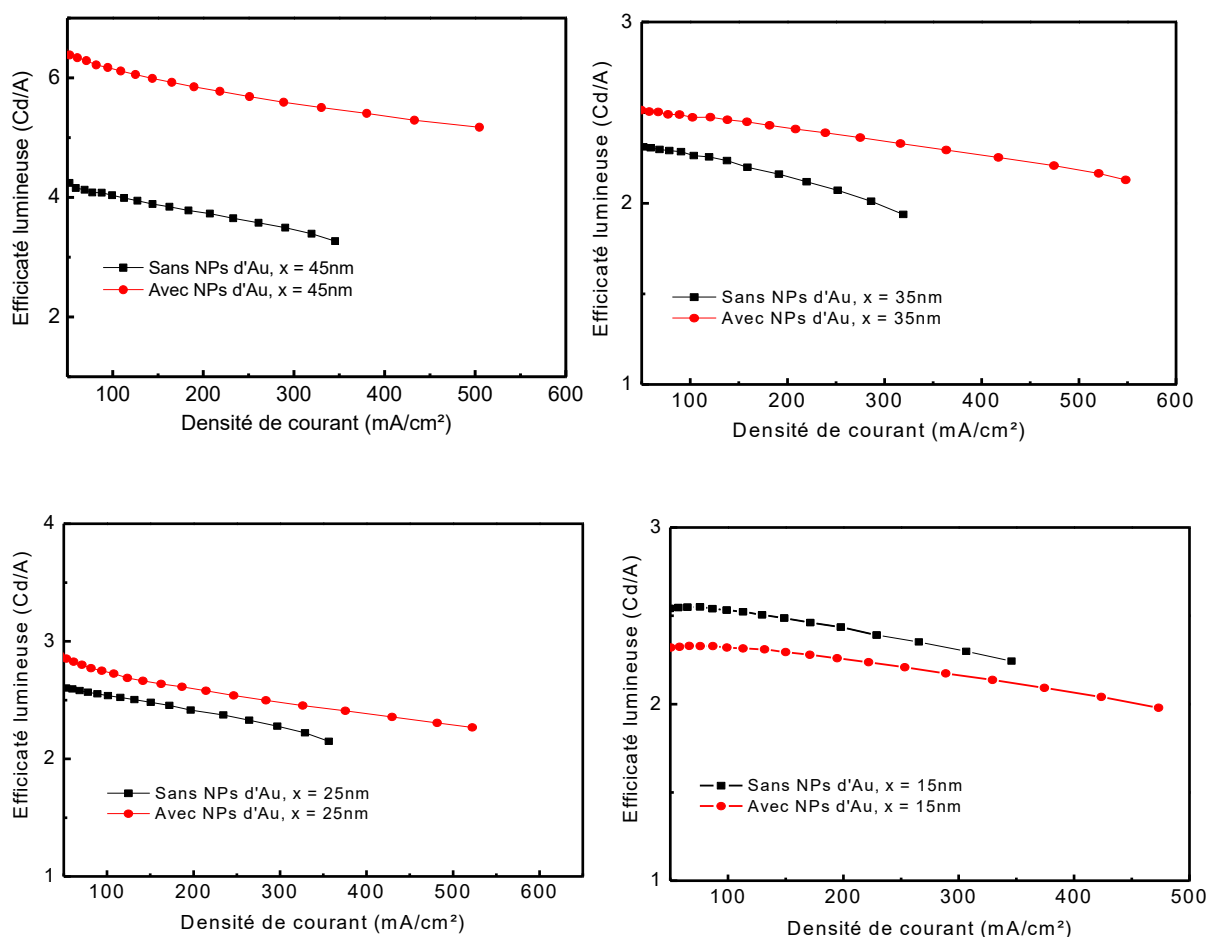


Figure 3.4 L'efficacité lumineuse en fonction de la densité de courant pour les OLEDs sans et avec différentes distance ( $x$ ) entre les NPs d'Au et la couche de DCM.

On constate un effet très remarquable sur le rendement global des OLED lorsqu'on modifie la distance entre la couche sonde de DCM et les NPs d'Au. Pour les distances  $x = 25 \text{ nm}$ ,  $35 \text{ nm}$  et  $45 \text{ nm}$ , l'efficacité du dispositif OLED augmente par rapport à la référence.



Dans cette étude, la distance  $x = 45$  nm correspond à l'emplacement de la couche DCM à l'interface NPB/Alq3. Cependant, lorsque la distance  $x = 15$  nm, le rendement total de l'OLED plasmonique diminue par rapport à l'OLED de référence. A cette distance, la couche capteur est très rapprochée des NPs d'Au, et cela entraîne une extinction des excitons du matériau DCM.

La modification de la position de la couche sonde de DCM affecte certainement le couplage plasmon-excitons entre les NPs plasmoniques et les molécules de DCM, et modifie l'efficacité de l'émission rouge du DCM ainsi que l'efficacité globale de l'OLED. Pour mieux quantifier l'amélioration du rendement en fonction de la distance de la couche DCM aux NPs, nous résumons dans le *tableau 3.1*, les valeurs de l'efficacité lumineuse et de la puissance optique externe des OLED sans et avec NPs d'Au, mesurées à une densité de courant de  $100 \text{ mA/cm}^2$ .

*Tableau 3.1 Récapitulatif de la puissance optique externe et de l'efficacité lumineuse des OLED sans et avec différentes distance ( $x$ ) entre les NPs d'Au et la couche de DCM pour une densité de courant fixe à  $100 \text{ mA/cm}^2$ .*

		Puissance optique externe (mw) à $100 \text{ mA/cm}^2$	Amélioration de la puissance externe	Efficacité lumineuse (Cd/A) at $100 \text{ mA/cm}^2$	Amélioration de l'efficacité de l'OLED
$x = 45 \text{ nm}$	OLED reference	1,19	55%	4,03	52%
	OLED plasmonique	1,84		6,13	
$x = 35 \text{ nm}$	OLED reference	0,75	30%	2,26	12%
	OLED plasmonique	0,98		2,53	
$x = 25 \text{ nm}$	OLED reference	0,79	14%	2,52	8,7%
	OLED plasmonique	0,90		2,74	
$x = 15 \text{ nm}$	OLED reference	0,80	-16%	2,53	-8,7%
	OLED plasmonique	0,66		2,31	

Concernant l'efficacité des OLED de référence; elle est quasi constante pour toutes les OLED. Elle chute légèrement de 3,9 Cd/A pour  $x = 45$  nm à 3,6 Cd/A pour  $x = 35$  nm, à 3,4 Cd/A pour  $x = 25$  nm et pour  $x = 15$  nm. De la même manière, en présence de NPs d'Au, l'efficacité atteint un maximum de 6,1 Cd/A pour  $x = 45$  nm et elle décroît légèrement comme dans le cas des références pour les autres OLED. Cependant, en comparant l'efficacité des OLED avec nanoparticules à celle des OLED sans nanoparticules, on remarque que l'amélioration dans le dispositif plasmonique dépend fortement de la position  $x$  (courbes vertes) de la couche de DCM. A  $x = 45$  nm, l'efficacité de l'OLED plasmonique est exaltée de 52% et la puissance optique externe de 55%. Cette différence d'amélioration entre la puissance optique énergétique et l'efficacité lumineuse en Cd/A est due au coefficient de conversion entre la puissance énergétique et la puissance lumineuse qui est moins avantageux dans le rouge que dans le vert. Aussi, il est donc légèrement moins avantageux pour les OLED plasmoniques qui présentent un pic rouge plus élevé que celui des OLED de référence. Quand la distance est réduite à  $x = 35$  nm, l'amélioration de l'efficacité est réduite à environ 12% et celle de la puissance optique externe à 30%, et pour la distance  $x = 25$  nm, l'exaltation de l'efficacité est seulement de 8,7% et celle de la puissance optique est de 14%. La diminution supplémentaire de la distance entre la couche capteur de DCM et les NPs d'Au fait baisser encore plus l'efficacité lumineuse et la puissance externe jusqu'à atteindre des valeurs négatives de -8,7% et -16%, respectivement. Ces valeurs marquent la détérioration de l'efficacité du dispositif. Dans ces dispositifs, on remarque que l'amélioration de la puissance énergétique est plus élevée que celle de l'efficacité lumineuse. Ces résultats suggèrent une forte dépendance du taux de couplage entre plasmon et excitons vis-à-vis de la distance séparant les NPs des molécules émettrices.

Pour confirmer et comprendre le phénomène d'exaltation et la chute de l'efficacité lumineuse en fonction de la distance entre la couche fine de DCM et les NPs d'Au, analysons l'effet de la résonance plasmonique des NPs sur le spectre d'électroluminescence des OLED. La *figure 3.5* montre les différents spectres d'EL normalisés enregistrés à 100 mA/cm<sup>2</sup>.

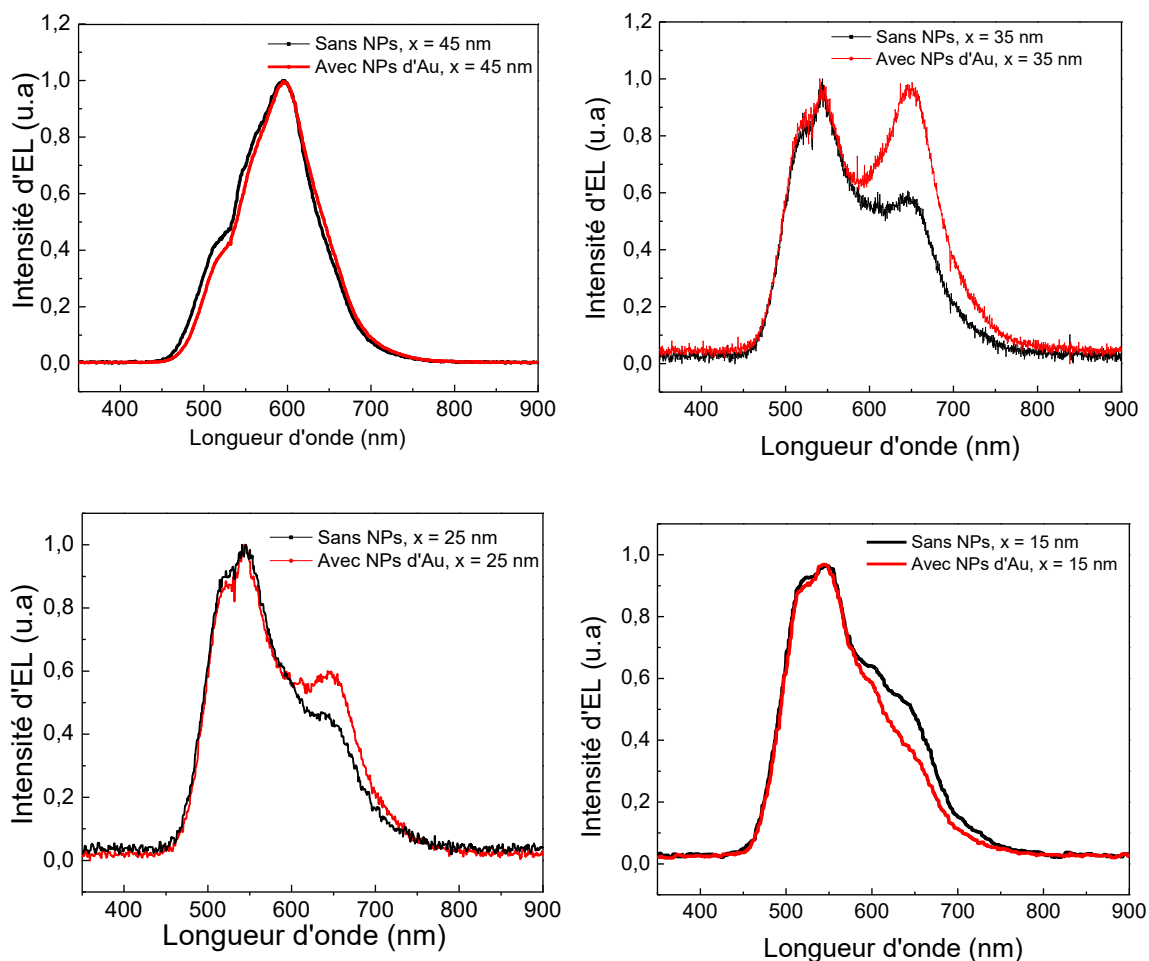


Figure 3.5 Spectres d'électroluminescence normalisés pour différentes positions de la couche capteur DCM dans la couche Alq3. a) pour la position  $x = 45$  nm, b) pour la position  $x = 35$  nm, c) pour la position  $x = 25$  nm, et d) pour la position  $x = 15$  nm.

On constate que pour toutes les OLED étudiées, le spectre d'émission présente un pic dans le rouge épaulé d'un deuxième pic dans le vert. Le premier est dû à l'émission de la couche de DCM quant au deuxième, il est dû à l'émission des molécules d'Alq3. L'origine de ce phénomène est due au processus de recombinaison des excitons qui se produit dans une zone très mince dans la couche d'Alq3 et à l'interface NPB/Alq3. Les excitons diffusent dans la couche d'Alq3, et atteignent éventuellement la couche mince de DCM, lorsqu'elle n'est pas trop éloignée de l'interface, soit par transfert direct soit par transfert d'énergie de type Förster. Dans les dispositifs sans NPs, l'intensité relative des pics est bien contrôlée par la position de la couche de DCM par rapport à l'interface. En effet, lorsque la couche de DCM est éloignée de cette interface, le spectre émis est dominé par une émission d'Alq3 verte. Lorsque la couche de DCM est placée exactement à l'interface NPB/Alq3 ( $x = 45$  nm), on obtient une émission rouge provenant des molécules de DCM qui domine dans le spectre

d'électroluminescence. Un comportement similaire est observé dans le cas des dispositifs plasmoniques, mais l'émission rouge engendré par la couche DCM est sensiblement augmentée par rapport à celle de la référence. Puisque la résonance de la LSPR des NPs d'Au présente un large chevauchement avec le spectre d'émission du DCM, alors la variation du pic rouge du spectre d'électroluminescence avec la distance " x " est un bon indicateur de l'effet de la distance sur le couplage NPs - molécules émettrices. Pour établir la dépendance de l'émission de la couche DCM sur le mode plasmon, il est donc nécessaire d'extraire des spectres d'émission des OLED et de leurs puissances lumineuses totales, le taux d'émission rouge qui provient de l'émetteur DCM. Nous avons, donc, réalisé deux autres dispositifs dont l'émission provient uniquement des molécules d'Alq3 dans l'un et seulement de DCM dans l'autre. Les spectres obtenus sont présentés sur la *figure 3.6*.

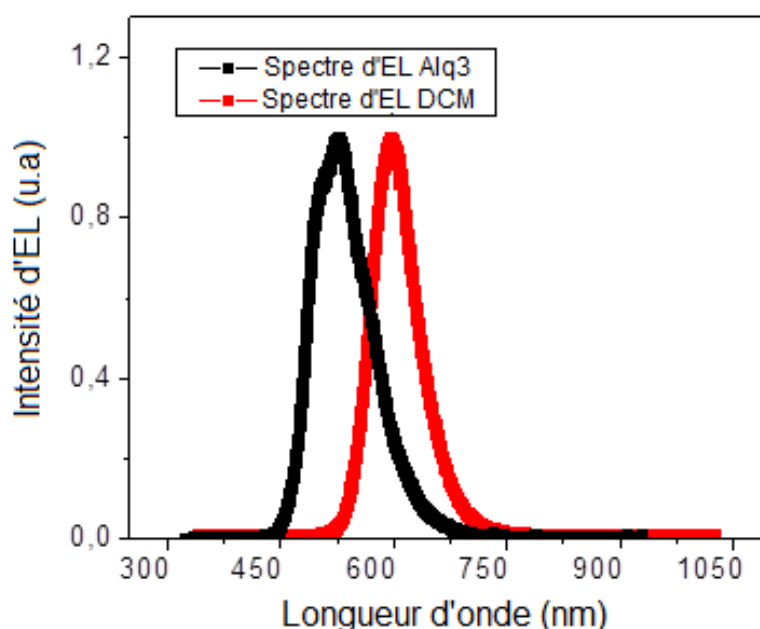


Figure 3.6 Spectres d'émission des OLEDs pour un émetteur d'Alq3 seul et DCM seul

En utilisant ces spectres d'émissions d'Alq3 et DCM, nous avons pu extraire le taux d'émission provenant de DCM et celui provenant de l'Alq3 à partir des spectres d'EL des OLED sans et avec NPs d'Au. Notons que le spectre d'électroluminescent reflète la densité de puissance optique énergétique émise par l'OLED, donc la part de la contribution de chaque émetteur (Alq3 ou DCM) dans le spectre d'émission de chaque OLED, indiqué dans le *tableau 3.2*, est liée à la puissance énergétique émise par chaque émetteur. Dans ce *tableau 3.2*, nous présentons la quantité de la lumière émise par la couche de DCM et son efficacité pour les différentes positions " x ".

Tableau 3.2 : Récapitulatif de la puissance optique de DCM et de l'efficacité lumineuse de DCM pour les OLED sans et avec différentes distance (x) des NPs d'Au.

		Quantité d'émission de DCM calculée	Puissance optique DCM (mw)	Efficacité DCM (Cd/A)	Exaltation de l'émission DCM
x=45	OLED reference	66%	0,78	2416,7	87%
	OLED plasmonique	80%	1,46	4511,1	
x=35	OLED reference	34%	0,26	812,2	80%
	OLED plasmonique	48%	0,47	1460,2	
x=25	OLED reference	28%	0,22	686,2	40%
	OLED plasmonique	35%	0,31	958,7	
x=15	OLED reference	30%	0,24	755,4	-37%
	OLED plasmonique	23%	0,15	475,5	

Comme expliqué plus haut pour les OLED de référence, on constate que l'émission de la couche de DCM est réduite lorsqu'on s'éloigne de l'interface NPB/Alq3. Cependant, lorsqu'elle est placée à l'interface Alq3/BCP, l'émission du pic rouge augmente à nouveau. Cela est dû au blocage des excitons au niveau de cette interface par la couche de BCP. Le transfert d'énergie des excitons d'Alq3 vers les excitons de DCM est ainsi favorisé. Par ailleurs, avec les OLED plasmoniques, la tendance est presque similaire mais plus accentuée. En comparant l'efficacité des OLED avec les NPs d'or à celle des OLED de référence, nous pouvons remonter à l'effet de la distance entre NPs-excitons rouge (couche DCM) sur l'efficacité et la performance de la couche sonde. En effet, pour une distance très courte ( $x = 15$  nm) entre NPs-DCM, la couche capteur DCM voit son efficacité se dégrader de -37%. La dégradation de l'émission de la couche de DCM est bien plus importante que celle de l'efficacité globale du dispositif, qui vaut -8,7%. Cela implique qu'à cette distance, l'efficacité de fluorescence des molécules de DCM a été considérablement réduite. Cela pourrait être attribué au taux de décroissance non-radiative sur la surface du métal en raison du

transfert d'énergie non radiative des excitons aux NPs d'or lorsque la distance est suffisamment petite pour conduire à cette interaction. Dans le cas  $x = 25$  nm, l'efficacité des molécules de DCM augmente de 40% par rapport à celle de la référence. De plus, en augmentant la distance "  $x$  ", l'amélioration de l'efficacité atteint 80% à 35 nm et 87% à 45 nm. Pour cette dernière, l'efficacité quantique externe atteint les 5% pour les faibles densités de courant ( $J < 20$  mA), ce qui représente l'efficacité quantique maximale d'une OLED fluorescente. Pour des densités de courant supérieures à 300 mA/cm<sup>2</sup>, l'amélioration de l'efficacité des molécules de DCM atteint 94%, grâce à l'effet LSPR des NPs d'or. D'une manière générale, à forte densité de courant, on assiste souvent à une chute de l'efficacité lumineuse à cause du taux d'annihilation des excitons singulet-singulet (SSA). Par conséquent, l'effet plasmonique des NPs d'Or contribue à la diminution de cette annihilation des excitons et augmente davantage l'efficacité de l'OLED plasmonique par rapport à celle de la référence.

Dans les dispositifs incorporant des NPs plasmonique, la diminution du taux d'annihilation des excitons singulet-singulet (SSA) d'un émetteur peut être le résultat d'un couplage LSPR-exciton. Cet effet de suppression de SSA a été rapporté dans plusieurs travaux [85,86]. Ce phénomène conduit généralement à une décroissance très rapide de la durée de vie des excitons radiative des molécules de la couche émettrice.

### **3.3 Etude de l'effet de la distance DCM-NPs d'Or pour une couche EML de 50 nm**

Dans le but de valider le concept du phénomène de couplage des structures RMN dans les OLED au-delà des distances étudiées dans les paragraphes précédents, nous étudions dans cette partie le même type d'hétéro-structure OLED que le cas précédent mais avec une couche d'émission plus épaisse. L'avantage de cette nouvelle hétéro-structure est de pouvoir éloigner encore plus la couche de DCM par rapport aux NPs d'Or. L'épaisseur de la couche Alq3 utilisée est de 50 nm, dans laquelle est insérée une fine couche de DCM de 1 nm d'épaisseur. Dans ce dispositif, nous avons fait varier la position de la couche sonde DCM par rapport aux NPs d'Or de 15 à 65 par un pas de 10 nm. Les distances étudiées sont : 15 nm, 25 nm, 35 nm, 45 nm, 55 nm et 65 nm. Une OLED de référence sans NPs a été également fabriquée pour chaque position de la couche DCM. Avec ces positions, on peut s'attendre à une étude plus large de la portée du champ généré par les NPs d'Or. La *figure 3.7* montre les caractéristiques de l'efficacité lumineuse par rapport à la densité de courant pour différentes distances "  $x$  " qui séparent la couche de DCM aux NPs d'Or.

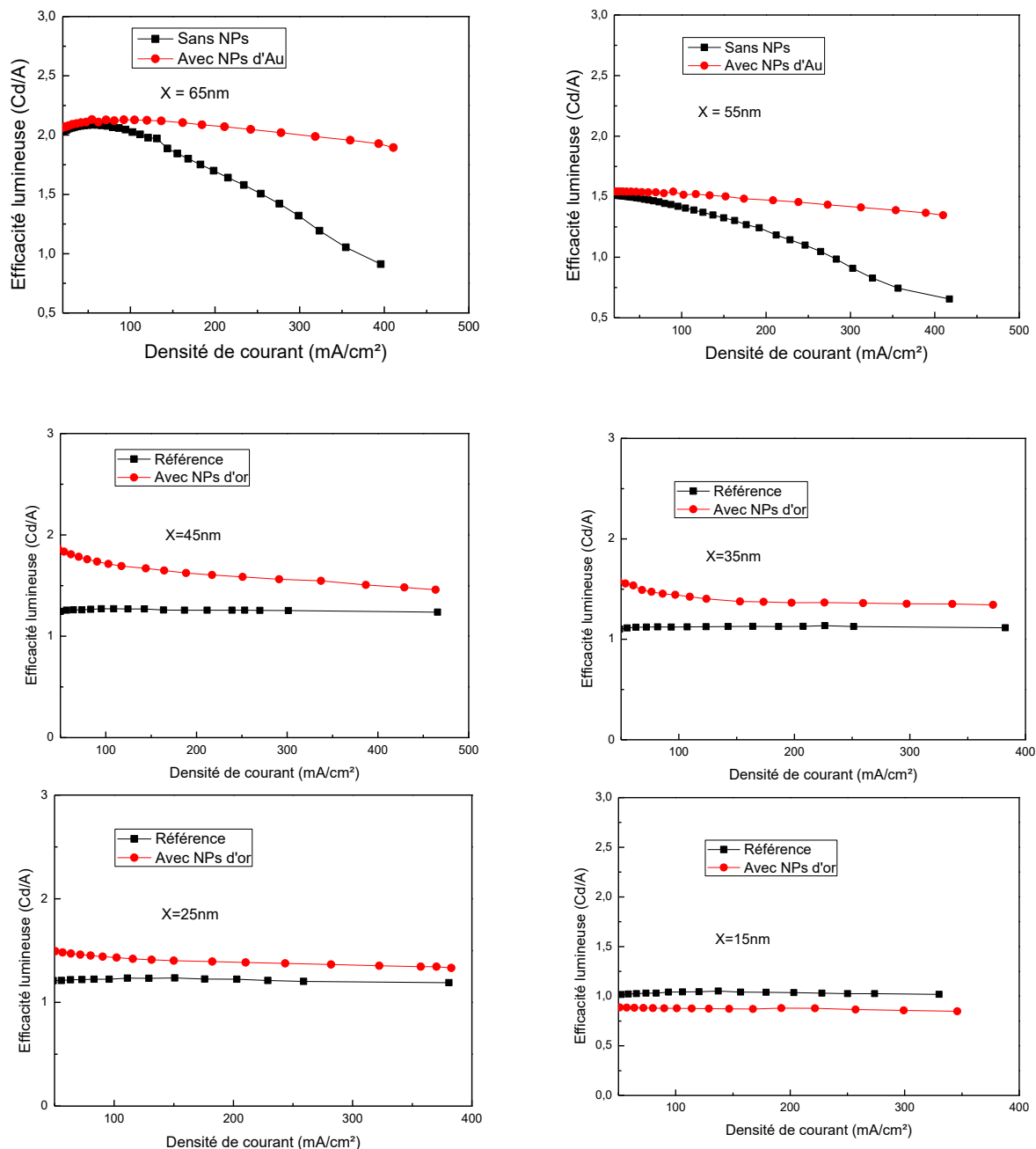
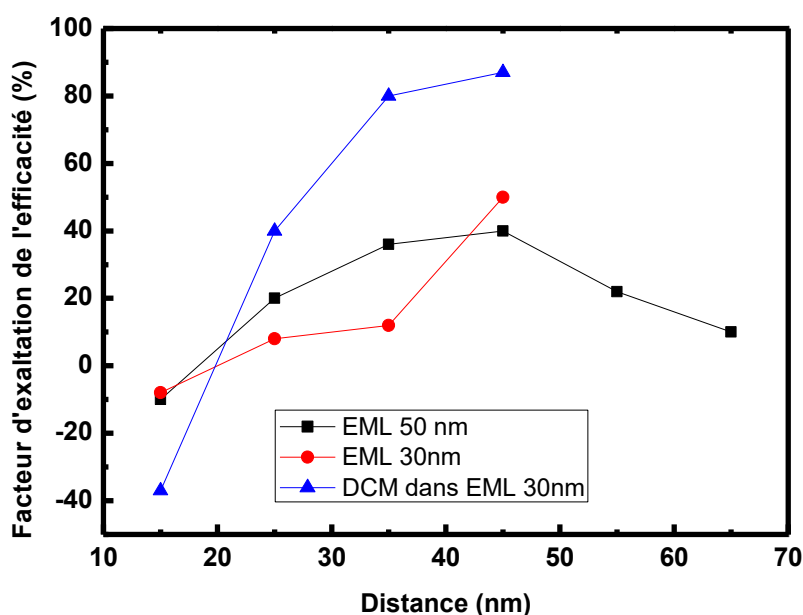


Figure 3.7 L'efficacité lumineuse en fonction de la densité de courant pour les OLEDs sans et avec différentes distance (x) entre les NPs d'or et la couche de DCM.

On peut constater clairement que l'efficacité lumineuse des OLED incorporant les NPs d'Au est supérieure à celle des OLED de référence. Ceci pourrait être attribué à l'effet de la LSPR des NPs sur les excitons de la couche DCM comme il a été expliqué dans la section précédente. Par contre le rendement du dispositif avec  $x = 15 \text{ nm}$  est toujours inférieur à celui de la référence. Cela pourrait être dû aux pertes par absorption lorsque la distance est petite. Nos résultats soulignent l'existence d'une distance optimale de 30 - 45 nm où l'amplification de l'émission par la LSPR est importante. Pour une densité de courant

de  $100 \text{ mA/cm}^2$ , l'efficacité de l'OLED est améliorée de 36% pour  $x = 45 \text{ nm}$  et de 28% pour  $x = 35 \text{ nm}$ . La position de la couche sonde à l'interface NPB/Alq3 ( $x = 65 \text{ nm}$ ) des OLED sans et avec NPs donne la même efficacité pour une densité de courant inférieure à  $50 \text{ mA/cm}^2$ . Ce phénomène suggère qu'une distance de séparation de  $65 \text{ nm}$  est trop grande pour engendrer une amplification de l'émission par couplage exciton-NPs d'Au. Cependant en raison de l'amélioration des propriétés électriques, l'efficacité globale de l'OLED a été aussi améliorée pour les densités de courants supérieur à  $100 \text{ mA/cm}^2$ . A une distance  $x = 55 \text{ nm}$ , les NPs se trouvent toujours éloignées de la couche capteur. Par contre avec cette nouvelle distance la couche de DCM n'est plus sur la zone de recombinaison (interface NPB/Alq3) et cela réduit le taux de *quenching* des excitons, conséquence d'une amélioration de l'efficacité de l'OLED.

La *figure 3.8* montre la variation du facteur d'exaltation de l'efficacité lumineuse en fonction de la distance de la couche capteur des OLED incorporant les NPs d'Au dans la couche de transport des électrons.



*Figure 3.8 Amélioration de l'efficacité lumineuse par rapport à la position de la couche capteur de DCM des dispositifs OLED incorporant les NPs d'Au.*

La première conclusion qu'on peut tirer de ces courbes est que l'efficacité de couplage LSPR-excitons dépend de la distance entre les NPs d'Au et la couche sonde de DCM. De plus l'épaisseur de la couche d'émission Alq3 à un effet considérable sur le rendement de l'OLED. Dans la première hétéro-structure (avec Alq3 d'épaisseur  $30 \text{ nm}$ ), deux phénomènes physique ont été mis en évidence telles que le couplage en champ proche et celui en champ lointain entre la LSPR et les excitons de DCM. Par conséquent,



pour les dispositifs avec  $x = 25$  nm et 35 nm, le couplage en champ proche domine, par contre pour  $x = 45$  nm celui en champ lointain est dominant en raison de la grande distance entre les NPs et la couche de DCM. Dans le deuxième dispositif (avec Alq3 d'épaisseur 50 nm) un autre type de couplage avec les NPs est aussi pris en compte. A noter que, ce nouveau phénomène est attribué à l'interaction plasmon et le maximum du champ optique dans l'OLED. Ceci ne peut se comprendre qu'en raisonnant à partir des effets de microcavité. Comme cela a été démontré précédemment au sein de l'équipe lors de l'optimisation de l'hétéro-structure OLED avec couche d'émission d'épaisseur 30 nm, la zone de recombinaison (ZR) se retrouve à une distance proche de la cathode là où le champ s'annule. Par contre, l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'émission peut déplacer la ZR le long de la cavité, la faisant passer notamment par le minimum du champ lorsque l'épaisseur du dispositif est trop grande. Par conséquent dans le dispositif avec EML 50 nm, les NPs d'Or peuvent se trouver à proximité du maximum du champ optique, d'où la possibilité d'un couplage entre elles, qui conduit à une forte amplification du rendement de l'OLED. Les dispositifs plasmoniques pour  $x = 15$  nm et 25 nm avec une EML 50 nm, montrent une efficacité plus exaltée par rapport à celles avec une EML 30 nm. Nous pensons que cette amplification peut être attribuée à deux effets complémentaires : d'une part, à un couplage en champ proche ou en champ lointain entre la LSPR des NPs d'Or et les excitons de DCM et d'autre part, à un couplage en champ lointain entre la LSPR et le maximum du champ optique. Par contre, pour la distance  $x = 45$  nm, l'efficacité de l'OLED avec EML 30 nm est légèrement supérieure à celle de EML (50 nm).

### 3.4 Effet de la concentration de dopage de l'émetteur

Les dispositifs OLED sont des sources de lumière dont l'émission spectrale peut recouvrir entièrement ou partiellement le domaine visible du spectre électromagnétique. Ainsi, les émetteurs des OLED peuvent être réalisés par une seule ou plusieurs matériaux organiques [87,88]. Dans le cas d'un système *guest-host*, la compétition entre les processus radiatifs et non-radiatifs est d'une importance fondamentale car l'annihilation des excitons croît avec l'augmentation du taux de dopage. Le dopage d'un matériau constituant l'émetteur consiste en la dispersion des molécules *guest* dans la matrice *host*. Par ailleurs, grâce au transfert d'énergie de type de Förster, les molécules de la matrice donneuse transfèrent leur énergie aux molécules accepteurs du dopant. Ce transfert d'énergie a lieu grâce au chevauchement entre le spectre de fluorescence du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur comme il a été expliqué précédemment dans le paragraphe § 1.1.3.5.

Le contrôle de la quantité de dopage de la couche émettrice est un paramètre important pour obtenir un dispositif OLED très efficace. La maîtrise de ce procédé permet d'accroître considérablement la luminance et l'efficacité globale. Lorsque la quantité de dopage de la couche émettrice est faible, le dispositif résultant est généralement efficace [89]. Son rendement élevé est dû à la grande dispersion des molécules du matériau dopant dans la matrice, car cela permet d'éviter le phénomène d'extinction des excitons. Cependant, une présence d'une grande quantité de colorant dans la matrice réduit le rendement quantique de l'OLED, en raison d'une interaction intermoléculaire importante conduisant à des phénomènes d'annihilations des excitons singulets [90]. D'après cette analyse, pour obtenir un dispositif *guest-host* très efficace, le taux de dopage utilisé ne doit ni être trop élevé pour éviter les problèmes de *quenching*, ni trop faible pour que l'émission du dopant soit suffisante.

Pour étudier ce phénomène de dopage dans les OLED, notre approche est d'utiliser l'effet du LSPR des NPs métalliques pour réduire le taux de *quenching* de l'émetteur dopé et exalter son émission même lorsque sa concentration dans la matrice est élevée. Comme expliqué précédemment, la présence de NPs plasmoniques à proximité d'un système donneur-accepteur peut entraîner des modifications des propriétés optiques de l'émetteur. Cela pourrait être attribué, au fait que le champ électromagnétique intense au voisinage de la NP peut modifier la densité d'état électromagnétique (DOS) du système. Dans les OLED à base d'un émetteur dopé et incorporant des NPs métalliques, deux processus peuvent être observés : (i) une augmentation de l'intensité du rayonnement en améliorant le transfert d'énergie de Förster [91] et (ii) une exaltation de l'émission du dopant en raison de la diminution de l'extinction des excitons [92,93].

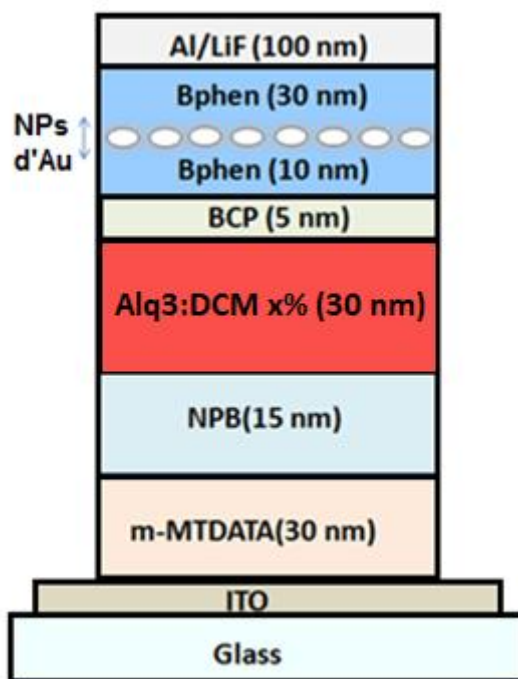
Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'effet du taux de dopage de l'émetteur Alq3:DCM et les interactions LSPR des NPs d'Au. Les OLED à base d'Alq3:DCM ont été fabriquées avec des taux de dopage de 2%, 4%, 8% et 20%.

### **3.4.1 Structure de l'OLED plasmonique étudiée pour différents taux de dopage**

Lors de la fabrication du dispositif OLED possédant un émetteur dopé Alq3:DCM, la couche matrice Alq3 et la couche dopant DCM sont évaporés simultanément à des vitesses différentes. La vitesse de la molécule d'accueil Alq3 est plus élevée que celle de DCM afin d'avoir une meilleure dispersion des molécules de cette dernière. Le matériau Alq3 est évaporé à une vitesse comprise de 0.2 à 0.3 nm/s alors que celui du DCM est entre 0.06

nm/s à 0.15 nm/s. Cette différence de vitesse permet d'effectuer un faible ou une forte concentration de dopage de l'émetteur.

La *figure 3.9* représente la structure de l'OLED étudiée incorporant les NPs d'Au. Une très fine couche d'Au d'épaisseur 1 nm est incorporée dans la couche de Bphen à 10 nm de l'interface BCP/Bphen. Comme expliqué précédemment, cette distance permet d'améliorer au mieux les performances de l'OLED plasmonique.



*Figure 3.9 Schéma de la structure OLED incorporant des NPs d'Au avec différente concentration de dopage x%.*

### 3.4.2 Résultats spectraux

Nous avons fait varier le taux de dopage de DCM dans la matrice d'Alq3 de 2%, 4%, 8% et 20%. Les spectres d'électroluminescences (EL) résultant et la LSPR des NPs d'Au sont présentés sur la *figure 3.10*. Les spectres EL montrent de manière évidente une émission dans le rouge de la couche Alq3:DCM.

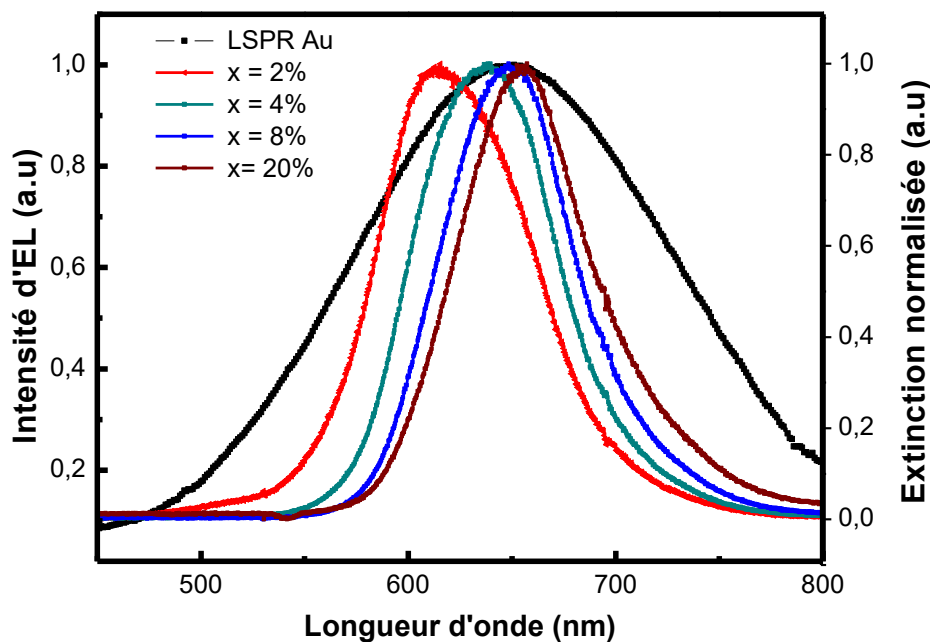


Figure 3.10 Spectre d'EL des OLEDs avec différents taux de dopage 2%, 4%, 8% et 20% ; spectre d'extinction des NPs d'Au d'épaisseur 1 nm à l'intérieur de l'OLED (en noir).

On constate un décalage spectral de l'émission vers les grandes longueurs d'ondes lorsque la quantité de DCM augmente dans Alq3. Ainsi, le pic du spectre d'EL est centré à 610 nm pour 2% de DCM, ensuite à 645 nm pour 4%, puis à 650 nm pour 8% et enfin à 660 nm pour 20%. Ce décalage spectral en fonction du taux de dopage de l'émetteur peut être attribué à des phénomènes de polarisation [94]. Lorsque le taux de dopage dans la matrice est faible, les molécules sont suffisamment éloignées et ne peuvent interagir entre elles que faiblement. Cependant, pour un taux de dopage plus élevé, les molécules sont de plus en plus proches les unes des autres et elles s'orientent différemment, ce qui peut modifier légèrement le spectre d'émission de l'OLED.

La LSPR des NPs d'Au présente un spectre d'absorption centré à environ 650 nm. Ce pic d'extinction montre un grand recouvrement avec les spectres d'EL des OLED. On constate qu'il existe un très bon accord avec la LSPR quand la quantité de DCM dans Alq3 augmente. Ce chevauchement peut entraîner une exaltation importante du rendement quantique de l'OLED, grâce à un couplage entre les excitons et la LSPR des NPs d'Au. Afin d'approfondir nos analyses de l'effet des NPs d'Au sur la quantité de dopage, nous avons étudié les caractéristiques de la densité de courant, de la luminance et de l'efficacité des OLED sans et avec NPs d'Au.

### 3.4.3 Résultats IVL

Les performances électriques des OLED fabriquées sont représentées sur la *figure 3.11*. On constate une augmentation de la tension seuil lorsque le taux de dopage est de 20%. Par conséquent, la tension seuil est passée de 11.5 V pour un taux de dopage inférieur à 8% à 12,5 V pour un taux de dopage de 20%. Cet écart pourrait être attribué à la différence des niveaux d'énergies entre les molécules d'Alq3 et DCM. Le niveau LUMO du matériau Alq3 est 3.2 eV et celui du DCM est à 3.5 eV. La différence des niveaux LUMO entre les molécules d'Alq3 et DCM est approximativement de 0.3 eV. Aussi, pour un taux de dopage élevé, cette énergie est *a priori* suffisante pour jouer le rôle de barrière pour les électrons, entraînant une réduction de la mobilité des charges dans la couche d'émission car les molécules des DCM jouent le rôle de sites de piégeage de charges dans la matrice. Dans le cas des OLED incorporant les NPs d' Au, les caractéristiques I-V sont significativement modifiées. Ces OLED montrent une tension de fonctionnement réduite par rapport à celle de la référence. Cependant, même en présence des NPs dans l'OLED, l'augmentation du taux de dopage de l'émetteur conduit à des tensions de fonctionnement différentes. Pour une tension de 10 V, la densité de courant est à 322 mA/cm<sup>2</sup> pour l'OLED avec un taux de 2% de DCM, ensuite elle est réduite à 246 mA/cm<sup>2</sup> pour un taux de 4%, puis à 170 mA/cm<sup>2</sup> pour 8% et enfin à environ 75 mA/cm<sup>2</sup> pour 20%.

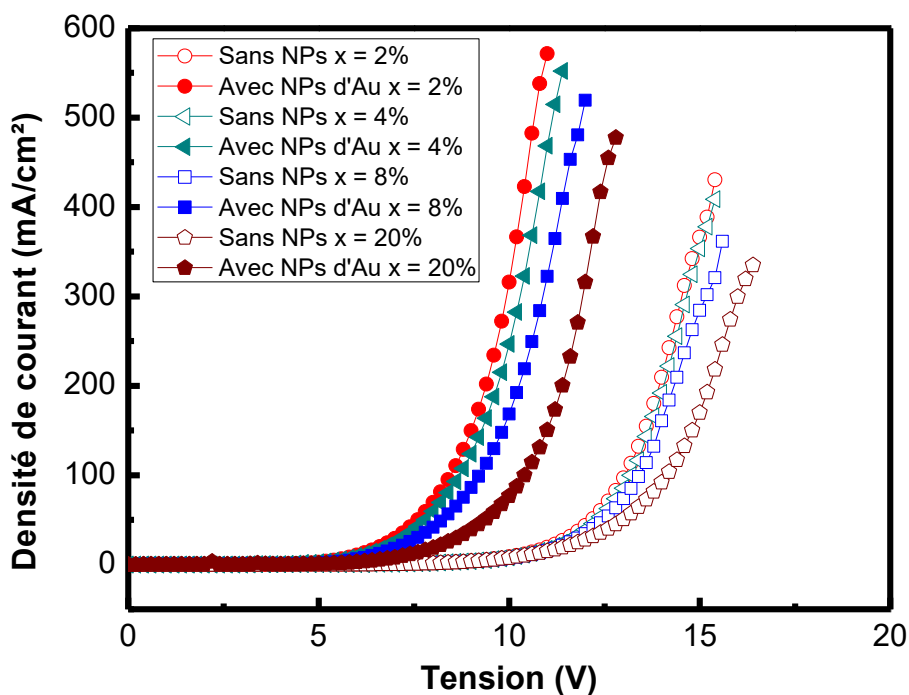
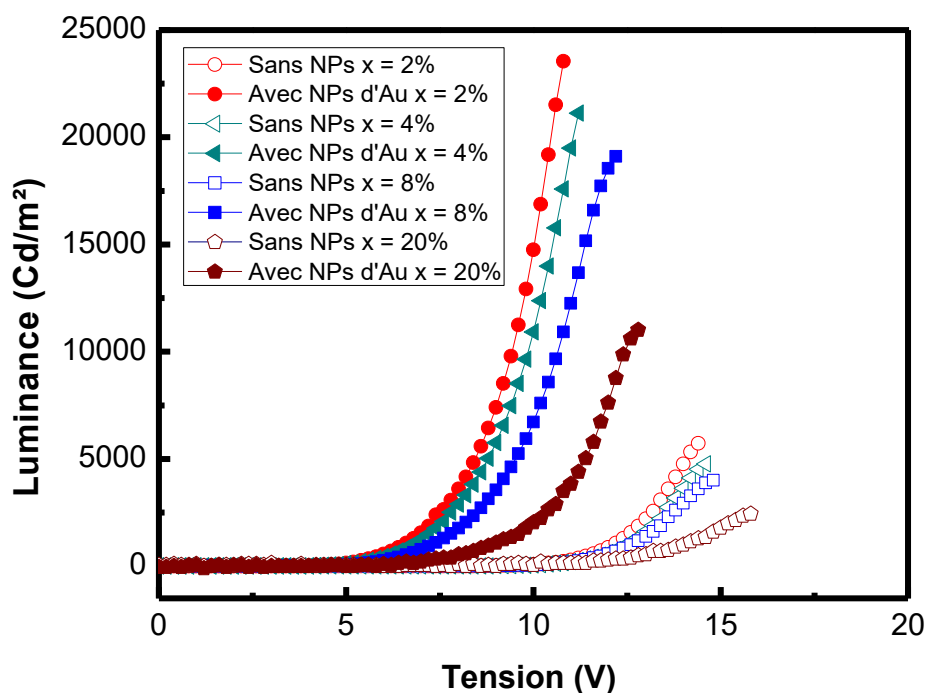


Figure 3.11 Variation densité de courant en fonction de la tension des OLED sans et avec NPs d' Au pour différentes concentration de dopage.

La *figure 3.12* montre les caractéristiques de la luminance en fonction de la tension pour les OLED sans et avec NPs d'Au. On constate une diminution de la tension de fonctionnement et une augmentation de la luminance dans le cas des OLED incorporant les NPs d'Au par rapport aux OLED de référence. Par ailleurs, l'effet du taux de dopage pour les OLED sans et avec NPs d'Au ne conduit pas au même comportement optique en fonction de la tension appliquée. Commençons par analyser les variations de la luminance des OLED de référence. Lorsque le taux de dopage correspond à 2%, on remarque que la luminance de l'OLED augmente jusqu'à 5860 Cd/m<sup>2</sup>. Cependant, la luminance chute lorsque le taux de dopage passe de 4 % à 20%. La luminance maximale des OLED est réduite à 4820 Cd/m<sup>2</sup>, ensuite à 3960 Cd/m<sup>2</sup> et enfin à 2420 Cd/m<sup>2</sup> pour un taux de dopage de 4%, 8% et 20%, respectivement. Cette diminution de la luminance de l'OLED est provoquée par une importante extinction des excitons dans la couche d'émission quand le taux de dopage augmente.



*Figure 3.12* Variation densité de courant et luminance en fonction de la tension des OLEDs sans et avec NPs d'Au pour différente concentration de dopage.

La présence des NPs plasmoniques à l'intérieur du dispositif montre que la luminance est exaltée même pour les OLED ayant un taux de dopage élevé. Pour le dispositif avec un faible taux dopage de 2%, l'effet des NPs d'Au a permis d'augmenter la luminance jusqu'à atteindre une valeur maximale de 23620 Cd/m<sup>2</sup>. Concernant les autres dispositifs

plasmoniques, lorsque le taux de DCM dans Alq3 croît, on constate toujours une augmentation de la luminance. Cependant, son intensité maximale diminue progressivement. La luminance maximale de ces dispositifs avec un taux de DCM de 4%, 8% et 20%, est de 21210 Cd/m<sup>2</sup>, 18630 Cd/m<sup>2</sup> et 11170 Cd/m<sup>2</sup>, respectivement. Afin de mieux observer l'effet de la LSPR des NPs d'Au, nous avons analysé la variation de l'efficacité lumineuse en fonction de la densité de courant des OLED plasmoniques par rapport aux OLED de référence.

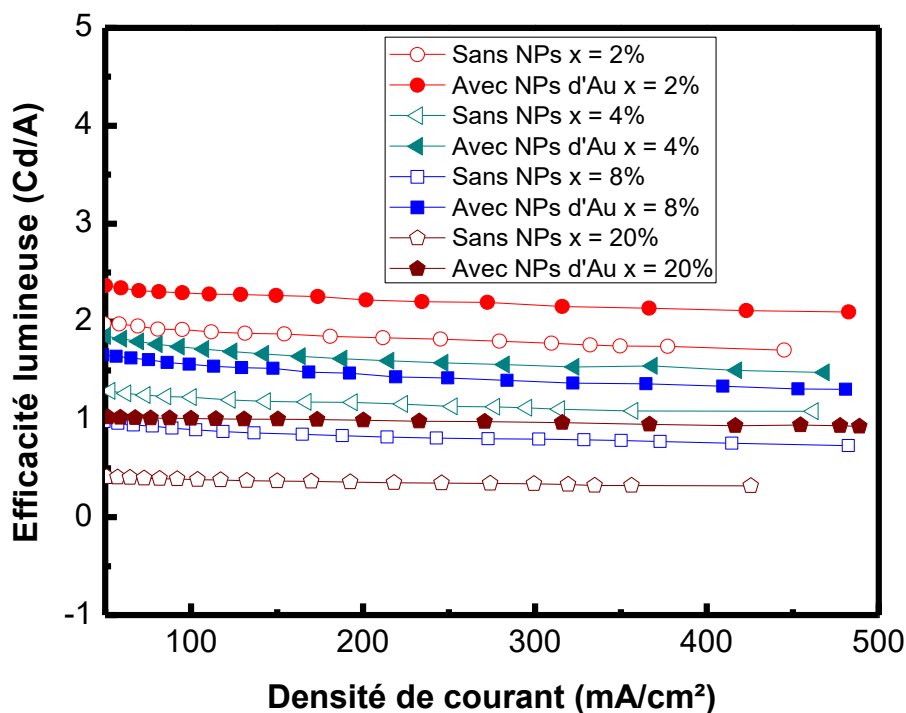


Figure 3.13 Variation l'efficacité lumineuse en fonction de la densité de courant des OLEDs sans et avec NPs d'Au pour différente concentration de dopage.

On constate que l'augmentation du taux de DCM dans Alq3 conduit à une diminution de l'efficacité lumineuse de l'OLED (figure 3.13). Cela indique que le taux de DCM élevé réduit le rendement quantique de l'OLED en raison du fort *quenching* des excitons. La chute de l'efficacité est donc proportionnelle au taux de dopage. Pour les dispositifs sans les NPs d'Au, lorsque le taux de dopage est à 2%, l'efficacité lumineuse atteint une valeur de 1.79 Cd/A à 250 mA/cm<sup>2</sup>. Cependant à la même densité de courant, l'efficacité de l'OLED diminue progressivement jusqu'à 1.11 Cd/A, 0.78 Cd/A, et 0.34 Cd/A pour un taux de dopage de 4%, 8% et 20%, respectivement. L'efficacité lumineuse de l'OLED plasmonique dopée 2% atteint 2.16 Cd/A à 250 mA/cm<sup>2</sup>. Par contre pour des taux dopages plus élevés, l'efficacité à 250 mA/cm<sup>2</sup> est réduit à 1.55 Cd/A, 1.38 Cd/A et 0.96 Cd/A pour les taux de 4%, 8% et 20%, respectivement.

Enfin, nous avons tracé sur la *figure 3.14* la variation du taux d'exaltation en fonction du taux de dopage pour une densité de courant de 250 mA/cm<sup>2</sup>.

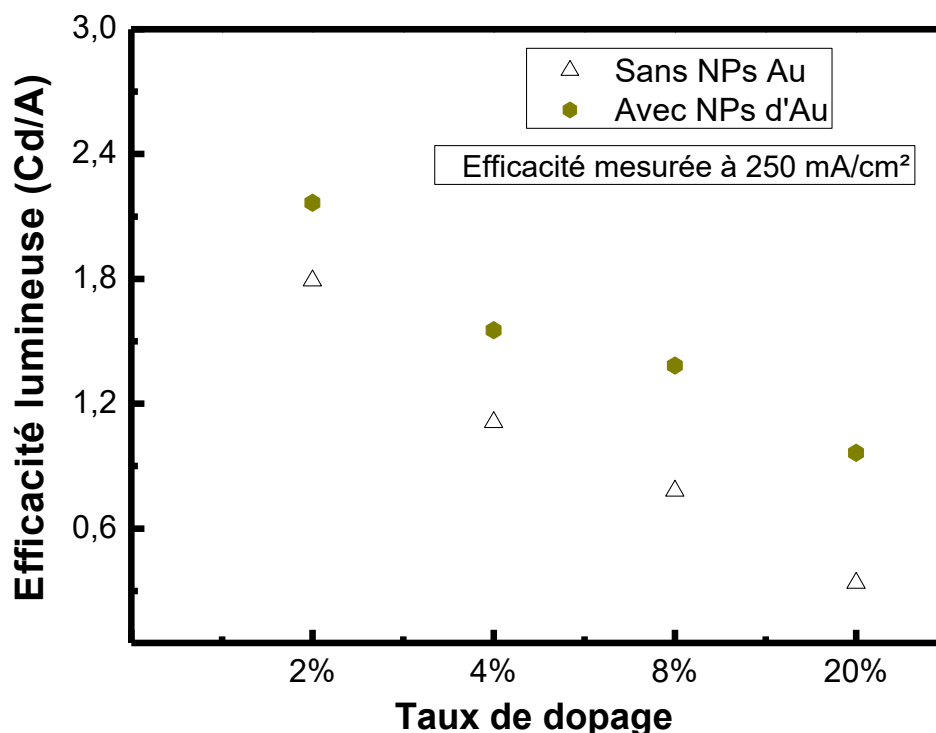


Figure 3.14 Exaltation de l'efficacité lumineuse en fonction de la concentration de dopage à 250 mA/cm<sup>2</sup>.

On constate que le facteur d'exaltation des OLED dépend de la quantité de DCM dans la couche Alq3. En présence des NPs d'Or, l'efficacité de l'OLED est fortement exaltée lorsque la quantité de DCM est importante. Le taux d'exaltation de l'efficacité lumineuse peut être déterminée par le rapport entre l'efficacité lumineuse en présence des NPs ( $\eta_{sp}$ ) et celle sans les NPs ( $\eta_{rad}$ ) comme expliqué dans le paragraphe §1.1.3.5. Les résultats obtenus sur l'exaltation de l'efficacité lumineuse des OLED à 250 mA/cm<sup>2</sup> sont résumés dans le tableau 3.3. Pour une concentration de 20%, l'efficacité de l'OLED est fortement augmentée par rapport à l'OLED de référence. Cependant, cette valeur est plus petite pour des taux de dopages très faibles, c'est-à-dire lorsqu'on a réduit le nombre de molécules de DCM dans la matrice.



Tableau 3.3 Facteur d'exaltation de l'efficacité lumineuse des OLED à 250 mA/cm<sup>2</sup>.

Efficacité lumineuse (Cd/A) 250 mA/cm <sup>2</sup>	Avec NPs d'Au	sans NPs d'Au	Facteur d'exaltation global
Alq3:DCM (2%)	2.165	1.792	20%
Alq3:DCM (4%)	1.554	1.111	40%
Alq3:DCM (8%)	1.383	0.781	77%
Alq3:DCM (20%)	0.963	0.339	180%

### 3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés en premier temps à l'étude du phénomène de couplage entre les excitons de DCM et la LSPR des NPs d'Au. Nous avons présenté une méthode pour sonder la portée du champ plasmonique qui consiste à utiliser une fine couche insérée à des différentes positions à l'intérieur d'une couche émettrice. En deuxième temps, nous nous sommes intéressés à une étude quantitative de l'influence des NPs d'Au sur des OLED ayant différents taux de dopage. Nous avons montré que les NPs d'Au améliorent fortement le rendement de l'OLED lorsque le taux de dopage Alq3:DCM est élevé. De plus, le facteur d'exaltation est très remarquable, car il est largement supérieur de l'intervalle d'erreur (paragraphe § 2.2.3) de l'efficacité lumineuse de l'OLED.

# CHAPITRE 4 : ETUDES DE L'EFFET PLASMONIQUE DE NPS D'AL SUR LES OLED

Il existe peu de travaux qui traitent des OLED bleues incorporant des NPs d'Al. Les OLED à base d'émetteurs bleus sont utilisés dans le domaine de l'éclairage à semi-conducteurs et sont essentielles pour générer de la lumière blanche [95]. Par conséquent, l'amélioration de leurs performances est nécessaire pour le développement de l'optoélectronique organique.

Dans cette partie du travail, nous nous sommes intéressés à l'effet de la LSPR des NPs d'Al dispersées de façon aléatoire dans une hétéro-structure OLED bleue afin d'augmenter la faible efficacité des émetteurs bleus. L'influence des NPs d'Al sur le spectre d'électroluminescence et les propriétés optiques et électriques des OLED fabriquées ont été étudiées et analysées.

## 4.1 Etat de l'art

Dans la littérature, de nombreux matériaux à base d'émetteurs vert et rouge ont été synthétisés et utilisés pour fabriquer des OLED stables avec une haute efficacité quantique. Cependant, en raison des propriétés intrinsèques des émetteurs bleus, les performances des OLED bleues sont généralement inférieures à celles des dispositifs de lumière verte et rouge [96]. Par conséquent, les matériaux émettant de la lumière bleue avec une pureté de couleur élevée, une bonne efficacité et stabilité sont encore nécessaires. En effet, des matériaux alternatifs du carbazole sont souvent utilisés pour l'émission de la lumière bleue. Les matériaux tels que le N, N'-3,5-dicarbazolil benzène (mCP) [97] et le 4,4'-bis (9-carbazolyl) biphenyle (CBP) [98] sont largement utilisés dans le cas d'un émetteur fluorescent bleu ou comme une matrice d'accueil de matériau phosphorescent bleu. En outre, ces matériaux sont également générateurs d'exciplexes formés avec les matériaux de transport de trous. Dans ce cas, le phénomène d'exciplexes donne lieu à un nouveau pic d'émission décalé vers le rouge dans le spectre d'électroluminescence. La cause de la formation d'exciplexe dans les dispositifs est la grande différence entre les niveaux d'énergie de la couche émettrice jouant le rôle de donneur et ceux de la couche de transport de trous jouant le rôle d'accepteur. La longueur d'onde d'émission d'exciplexes correspond à l'énergie entre le niveau HOMO du donneur et le niveau LUMO de l'accepteur [99]. Ainsi, l'existence

des exciplexes dans les OLED entraîne généralement un spectre d'émission très large et décalé vers le rouge, accompagné d'une réduction significative de l'efficacité du dispositif et un spectre d'électroluminescence (EL) instable. Par ailleurs, le contrôle de ce phénomène peut être d'un grand intérêt pour les dispositifs d'éclairage et d'affichage; comme il a été rapporté dans plusieurs travaux [100-104]. Cependant, malgré les technologies actuelles, des recherches supplémentaires sont encore nécessaires pour étudier l'effet des exciplexes sur la stabilité et la pureté de la couleur des OLED bleues. La disparition des exciplexes est très importante pour améliorer les performances de ces OLED. C'est dans ce contexte que nous proposons d'étudier l'effet de la LSPR des NPs aléatoires d'Al sur les propriétés d'une OLED émettant dans le bleu.

Il existe peu de rapports sur les OLED bleues incorporant les NPs métalliques. De plus, ces rapports ne montrent pas la suppression des exciplexes [105-106]. Cependant, nous avons récemment montré que l'émission des exciplexes peut être largement réduite en utilisant un réseau de NPs d'Al sur un substrat d'ITO (anode). De plus, grâce à un couplage efficace entre la LSPR des NPs d'Al et les excitons de CBP, une amélioration de l'émission de l'OLED d'environ 20% a été obtenue [107]. Ces réseaux de NPs d'Al ont été réalisés par la lithographie électronique. Cependant avec cette technique la technologie de fabrication prend du temps et nécessite des installations sophistiquées en salle blanche. Par conséquent, l'utilisation d'une technique de fabrication simple et peu coûteuse des structures plasmoniques pourrait être d'un grand intérêt pour rentabiliser le processus global.

## 4.2 Etude expérimentale des OLED

### Dispositif de l'OLED étudiée

Nous avons fabriqué trois dispositifs plasmoniques avec des NPs aléatoires placés à la distance optimale par rapport à l'émetteur. Ces OLED plasmoniques sont étudiées et comparées à un dispositif sans NPs considéré comme une référence. Dans cette OLED de référence, la première couche déposée sur l'ITO est le 4,4',4'',tris-(3-méthylphénylphénylamino) triphénylamine (m-MTDATA) comme couche d'injection de trous avec une épaisseur de 30 nm, la deuxième couche est le N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphényl-(1,1'-biphényl)-4,4'-diamine (NPB) avec 15 nm comme couche de transport de trous, la troisième couche est le matériau d'émission le carbazol dérivé 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphényl (CBP) avec une épaisseur de 30 nm, ensuite une quatrième couche est déposée le Bathocupuroine (BCP) de 5 nm comme couche de blocage de trous, puis une cinquième couche le Tris(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq3) comme couche de transport d'électrons ayant une épaisseur de 30 nm. Sur cette dernière couche, est déposée le LiF pour l'injection

des électrons avec une épaisseur de 1nm et enfin la couche d'aluminium d'épaisseur 100 nm comme cathode.

Dans les dispositifs plasmoniques, nous avons étudié l'effet de la taille des NPs en variant l'épaisseur de la couche d'Al déposée. On s'est intéressé à trois épaisseurs différentes pour  $x = 1 \text{ nm}$ ,  $3 \text{ nm}$  et  $6 \text{ nm}$  afin d'évaluer l'effet du LSPR des NPs d'Al sur les OLED bleues. La *figure 4.1* représente le schéma de l'hétéro-structure OLED avec les NPs étudiée dans ce travail. Une photo de notre OLED bleu allumée est également montrée sur la même figure.

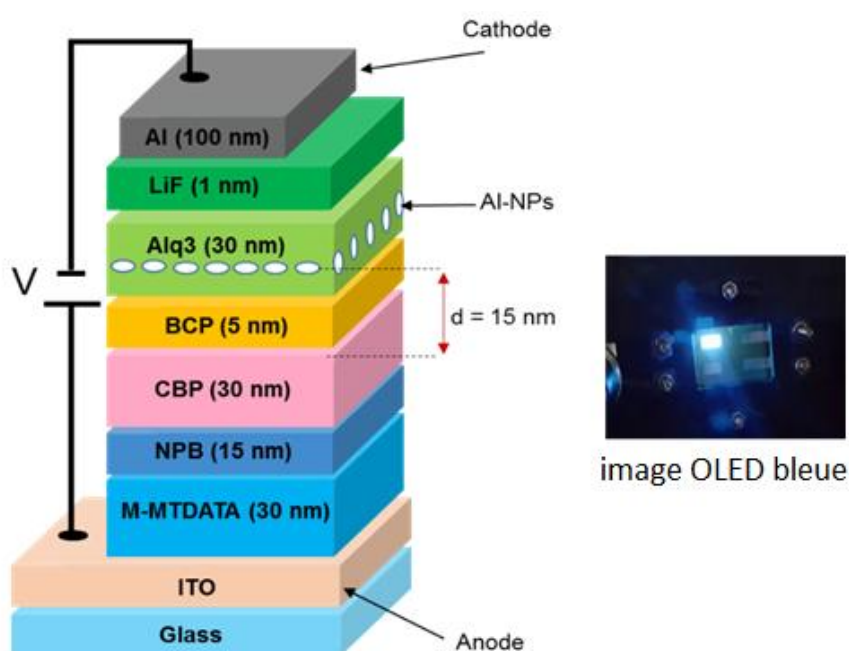


Figure 4.1 Structure schématique de l'OLED incorporant les NPs d'Al.

Le choix des matériaux qui constituent la structure OLED est un paramètre très important pour le bon fonctionnement du dispositif. Comme expliqué précédemment, chaque matériau de l'OLED a une fonction bien définie. Dans le dispositif étudié (figure 4.1), pour faciliter le passage des charges depuis les deux électrodes vers la couche d'émission, les niveaux d'énergies des matériaux d'injection et le transport de charges utilisés sont très rapprochés. Cependant, pour le piégeage des charges, le niveau HOMO est relativement profond pour le blocage de trous et le niveau LUMO suffisamment élevé pour confiner les électrons au niveau de la couche émettrice. Par ailleurs, la couche d'émission (CBP) utilisée dans l'OLED est très profonde par rapport à celui de la couche de transport de trou. La différence de ces deux niveaux d'énergies HOMO égale à  $0.7 \text{ eV}$  est suffisante pour réduire le passage de trous de la couche de transport à la couche d'émission. L'existence de cet

écart peut conduire dans le spectre d'électroluminescence de l'OLED bleue l'apparition d'un effet parasite appelé exciplexe. La *figure 4.2* montre le diagramme d'énergie de l'hétéro-structure OLED.



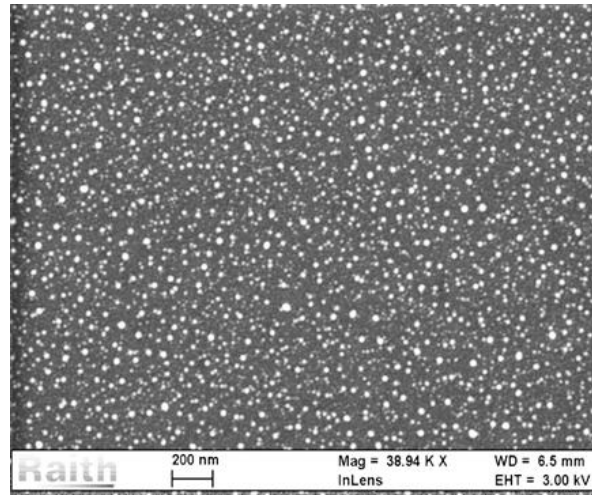
Figure 4. 2 Diagramme des bandes de l'hétéro-structure OLED

### 4.3 Morphologie et Extinctions des NPs d'Al

La première analyse effectuée après la fabrication des dispositifs plasmoniques est la caractérisation morphologique des NPs d'Al insérées à l'intérieur de l'OLED. Ainsi, nous avons déposé une couche fine d'Al d'1 nm sur un substrat de silicium et caractérisé les NPs obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). A titre d'exemple, la figure 4.3 (a) montre une image MEB des NPs d'Al obtenues dans le cas d'une épaisseur de 1 nm. Pour une telle épaisseur, nous avons constaté que la distribution de la taille des NPs d'Al est comprise entre 8 nm et 20 nm avec une taille moyenne d'environ 10 nm. De plus, l'excentricité moyenne de ces NPs d'Al est d'environ 0,5.

La figure 4.3 (b) montre les spectres d'extinction des NPs d'Al de différentes tailles incorporés dans l'hétéro-structure OLED. Ces spectres ont été mesurés et enregistrés à l'aide d'un spectromètre UV-visible. Comme on peut le constater, la longueur d'onde de la LSPR dépend de la taille des NPs d'Al et elle est décalée vers le rouge avec l'augmentation de la taille de celle-ci [108]. Une résonance plasmon est obtenue à 435 nm pour une épaisseur des NPs de 1 nm, et quand on augmente l'épaisseur à 3 nm et 6 nm, la LSPR est centrée à 468 nm et 490 nm, respectivement. Par ailleurs, la dispersion de la taille et la

contribution de la LSPR de chaque NP est à l'origine du large spectre obtenu de l'extinction des NPs.



(a)

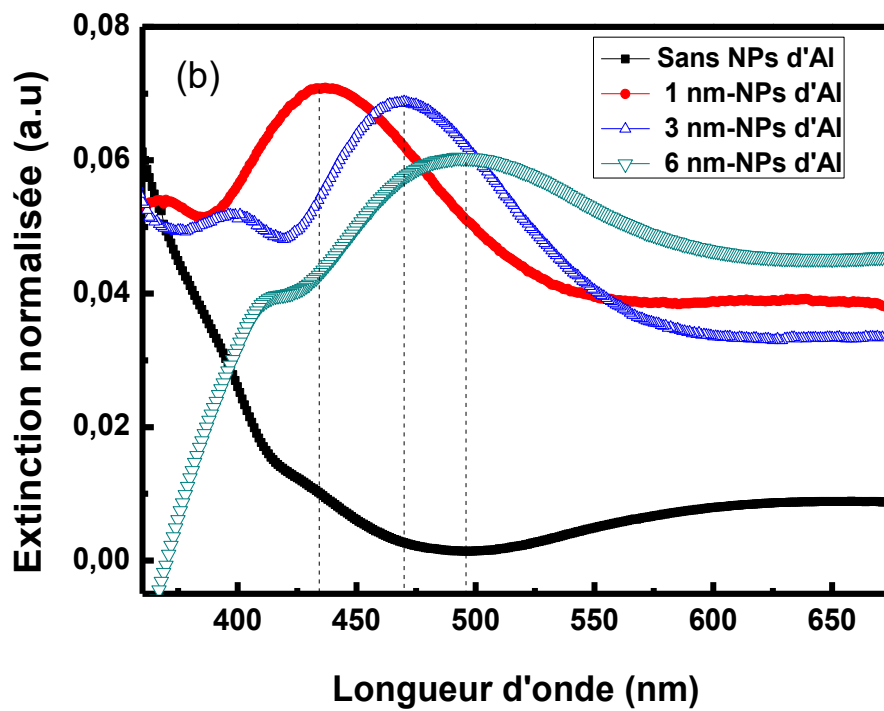


Figure 4.3 (a) Image MEB de 1 nm de NPs d'Al. (b) Spectre d'extinction des OLED sans et avec NP d'Al.

## 4.4 Electroluminescence des OLED soumis à l'émission d'exciplexes

Les spectres d'électroluminescence (EL) correspondants aux différentes OLED étudiées avec et sans les NPs d'Al sont donnés sur la *figure 4.4*. Pour le dispositif sans NPs, nous remarquons la présence d'un spectre assez large avec l'apparition de deux pics distincts. Le premier pic, centré à 437 nm, correspond à l'émission des excitons de la couche CBP ; ceci est confirmé par le spectre de photoluminescence du CBP trouvé par Z. Wei *et al.* [109]. Le deuxième pic à 470 nm est lié à l'émission d'exciplexes formés entre les couches NPB et CBP. Il est à noter que le phénomène d'exciplexe est dû à l'accumulation de charges négatives sur la couche CBP et de charges positives sur la couche NPB à l'interface NPB / CBP (*figure 4.2*). De plus, le pic d'émission d'exciplexes est décalé du côté de basse énergie par rapport au pic lié à la couche émettrice de CBP car l'énergie d'émission d'exciplexes est inférieure à celle des excitons de la couche EML. En utilisant le diagramme d'énergie de NPB et CBP montré sur la *figure 4.2*, nous avons estimé théoriquement la longueur d'onde d'émission des exciplexes à  $\lambda_{\text{ex-th}} = 486$  nm. Cette valeur est plutôt en bon accord avec la valeur expérimentale trouvée ( $\lambda_{\text{ex-exp}} = 470$  nm).

Comme indiqué dans un autre travail effectué sur les micro-OLED bleues [107], l'énergie d'émission d'exciplexes peut être directement liée à l'écart entre le niveau LUMO du donneur (CBP) et le niveau HOMO de l'accepteur (NPB). L'énergie HOMO des couches minces moléculaires peut être déterminée avec une précision raisonnable en utilisant la spectroscopie photoélectronique ultraviolette. Cependant, le niveau de LUMO est plus difficile à déterminer en raison de l'énergie de flexion de l'exciton. Cela pourrait expliquer les légères différences que l'on pourrait trouver entre les valeurs théoriques et expérimentales.



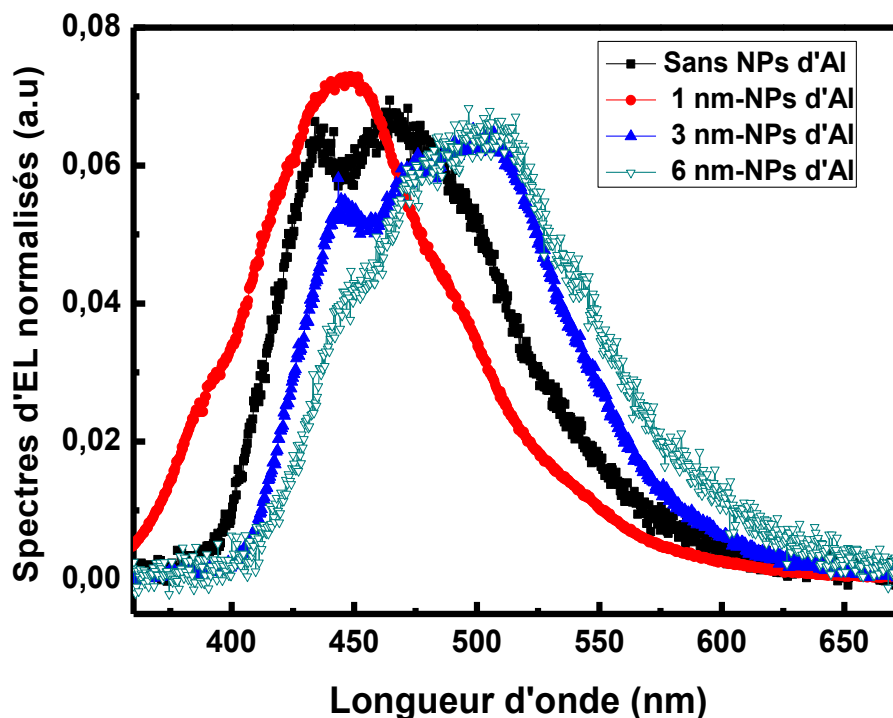


Figure 4.4 Spectres d'EL des OLED sans et avec NPs d'Al d'épaisseurs 1 nm, 3 nm et 6 nm.

Dans le dispositif avec 1 nm d'Al, le pic d'émission est centré autour de 447 nm ; ce qui est très proche de l'émission des molécules de CBP. Comme on peut le constater, ce pic d'émission correspond bien à la longueur d'onde de la LSPR des NPs d'Al. Par ailleurs, le spectre d'EL de l'OLED avec NPs d'Al est plus étroit et son intensité est supérieure à celle du dispositif de référence. De plus, le pic d'émission d'exciplexes observé dans le spectre d'EL de l'OLED de référence est considérablement réduit lorsque nous incorporons les NPs d'Al dans la couche ETL. Cette modification est très probablement la conséquence d'un couplage efficace entre les modes plasmons de surface et les excitons, qui peut affecter le taux d'émission spontanée et réduire la durée de vie des excitons.

Dans le cas des dispositifs incorporant les NPs d'Al d'épaisseur 3 nm et 6 nm, les pics liés à l'émission d'exciplexes sont décalés vers les grandes longueurs d'ondes (énergies plus faibles). De plus, la présence de ces NPs fait diminuer l'émission de CBP et augmente l'émission d'exciplexes car les pics de la LSPR de ces NPs correspondent bien aux longueurs d'onde d'émission d'exciplexes formés à l'interface CBP / NPB.



## 4.5 Influences des NPs d'Al sur la durée de vie des excitons

La durée de vie  $\tau$  de l'état excité détermine la fenêtre de temps pendant laquelle il interagit avec son environnement (transitions radiatives et non radiatives). Pour mesurer la durée de vie de l'état excité de CBP, nous avons effectué une mesure de comptage de photons corrélés dans le temps en utilisant la structure montrée sur la *figure 4.5*. Cette structure nous permet d'éviter de perturber les mesures à effectuer en raison des interactions de la lumière avec les autres couches organiques qui constitue l'OLED. Les NPs d'Al (couche d'une épaisseur de 1 nm) ont été évaporées sur le substrat de verre et ont été séparées de la couche d'émission CBP en utilisant le fluorure de lithium (LiF) comme couche intermédiaire d'épaisseur 15 nm.

L'expérience a été réalisée à l'aide d'une diode laser émettant à 405 nm en mode pulsé, avec un taux de répétition de 2,5 MHz et une puissance optique fixée à 0,9  $\mu$ W. Dans le microscope optique, nous avons utilisé un miroir dichroïque de 609 nm et un filtre long passe de 473 nm pour collecter la lumière émise par l'émetteur (fluorescence). Ce travail a été effectué en collaboration de l'INP de l'Université Sorbonne Nouvelle.

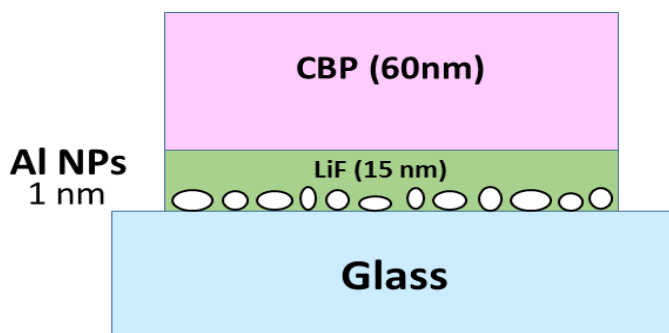


Figure 4.5 Schéma de la structure organique utilisée pour les mesures de la durée de vie.

La *figure 4.6* montre l'intensité de PL résolue en temps pour les échantillons sans et avec NPs d'Al. Ces courbes indiquent une décroissance très rapide des excitons de CBP en présence des NPs d'Al. Pour le dispositif sans NPs d'Al, la durée de vie des excitons est de 1,6 ns, alors que celle des échantillons si incorporant les NPs plasmonique est considérablement réduite à 0,74 ns. Par ailleurs, dans autre travail réalisé par Neal *et al.* [110], il a été montré des modifications similaires de la décroissance de l'intensité de fluorescence. Comme le taux et le coefficient d'émission spontanée sont proportionnel entre eux et inversement proportionnel à la durée de vie de l'état excité, alors le taux d'émission de l'émetteur devrait augmenter avec la diminution de la durée de vie des excitons. Cela

confirme que dans nos OLED bleues, l'effet du LSPR sur les excitons au niveau de la couche émissive est à l'origine de ce phénomène.

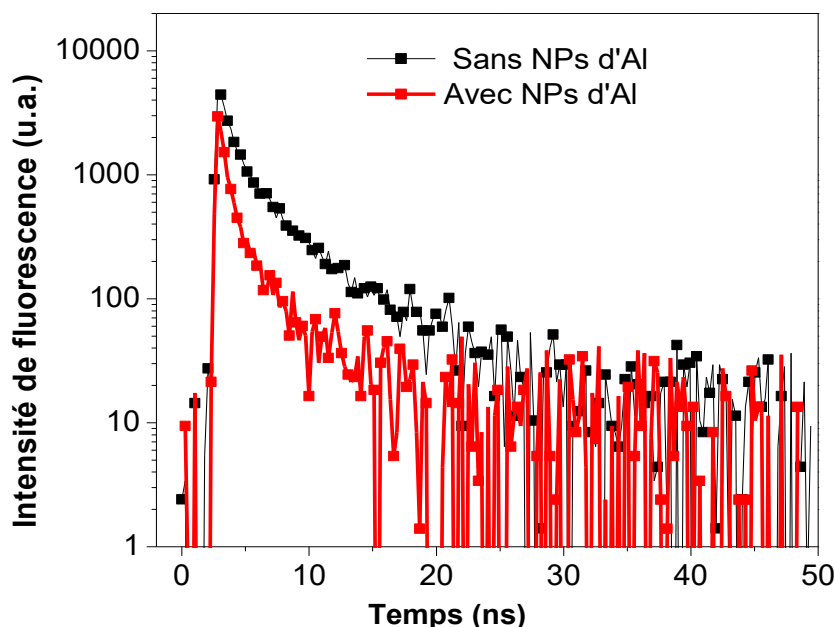


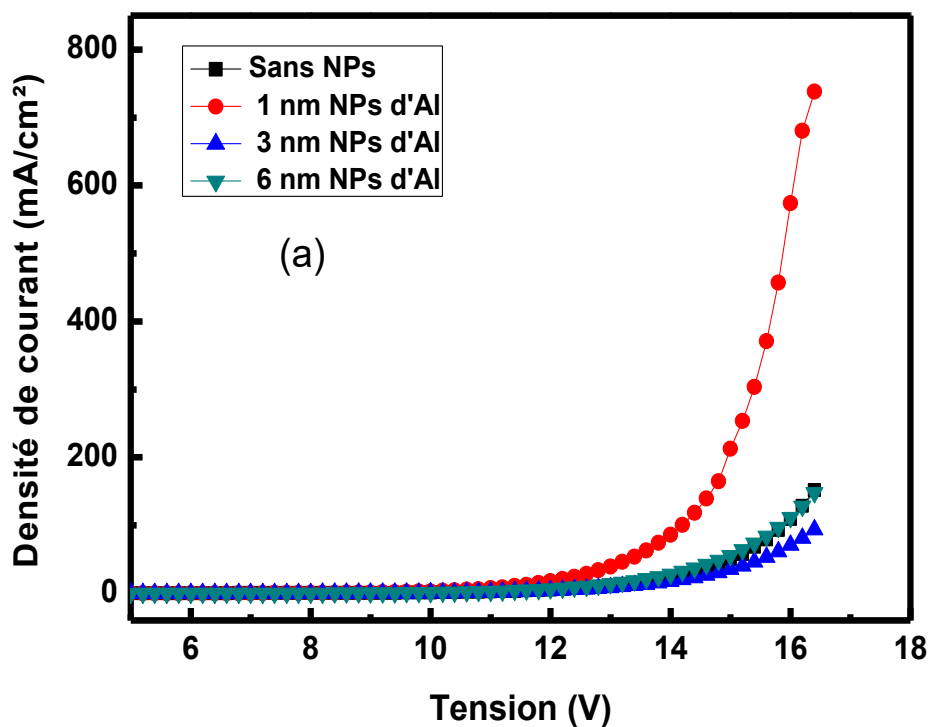
Figure 4.6 Décroissance de la fluorescence des excitons de CBP en fonction du temps des dispositifs sans et avec NPs d'Al.

## 4.6 Caractéristiques IVL des OLED bleues

La figure 4.7 (a) montre les caractéristiques de la densité de courant en fonction de la tension des dispositifs sans et avec différentes épaisseurs de la couche d'Al. On voit clairement que la densité de courant du dispositif incorporant 1 nm d'Al est supérieure à celle du dispositif de référence et que les tensions de seuil et d'allumage ont été considérablement améliorées. À 16 V, la densité de courant de l'OLED avec 1 nm d'Al est augmentée jusqu'à 600 mA/cm<sup>2</sup>, par contre pour l'OLED de référence elle est limitée à 100 mA/cm<sup>2</sup>. Ce phénomène peut être attribué à l'amélioration de l'injection d'électrons due au champ électrique localisé au niveau des NPs [85]. Cependant, pour le dispositif avec une épaisseur de 3 nm d'Al, nous avons obtenu une diminution de la densité de courant. Cela pourrait être dû au piégeage des électrons dans la couche de transport d'électrons en raison de la grande taille des NPs d'Al [84]. Cependant, pour le dispositif avec 6 nm d'Al, le métal incorporé se comporte comme une couche mince continue à l'intérieur du matériau de transport d'électrons. Par ailleurs, cette OLED présente approximativement la même variation de la densité de courant que l'OLED de référence. La couche continue d'Al se

comporte comme une électrode supplémentaire, et permet d'améliorer le transport des électrons [111].

Les caractéristiques de luminance en fonction de la tension des OLED sans et avec NPs d'Al sont représentées sur la *figure 4.7 (b)*. On peut constater que la luminance est fortement améliorée pour le dispositif avec les NPs d'Al d'épaisseur 1 nm. De plus, en raison de la réduction du pic d'émission d'exciplexes, la luminance maximale de cette OLED est deux fois supérieure à celle du dispositif de référence. Pour l'OLED avec une épaisseur de 3 nm d'Al, la luminescence est assez faible par rapport à celle de la référence. La raison peut être due à la décroissance non radiative des excitons qui s'est produite à la surface du métal. De plus, lorsque nous augmentons l'épaisseur de la couche d'Al à 6 nm, la luminescence de l'OLED est aussi réduite par rapport à celle de la référence, cela pourrait être attribué aux pertes dues au plasmon de surface délocalisé généré par la couche d'Al continue.



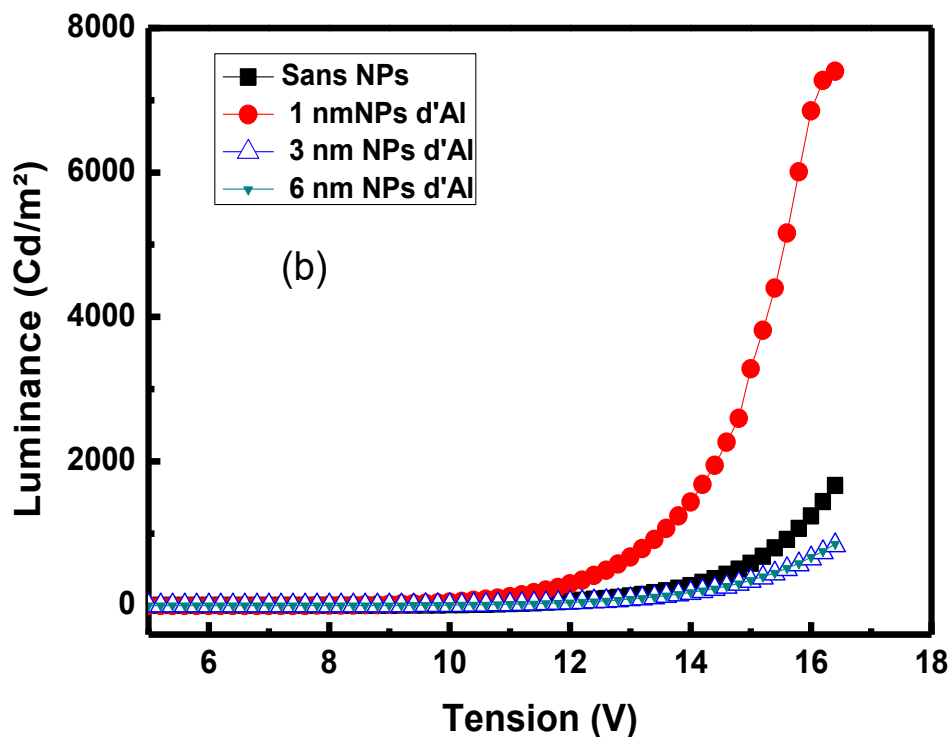


Figure 4.7 (a) Les caractéristiques densités de courant-tension et (b) luminances-tension pour les OLEDs sans et avec différentes épaisseurs de la couche d'Al.

La détermination de la variation de l'efficacité des OLED permet d'évaluer l'influence des différentes tailles des NPs sur le rendement des dispositifs. La *figure 4.8*, montre les courbes de l'efficacité lumineuse en fonction de la densité de courant des quatre dispositifs étudiées. Pour le dispositif avec 1 nm d'Al, l'efficacité a été considérablement augmentée, de près de 50%, par rapport à celle de l'OLED de référence. Cela indique que la LSPR des NPs d'Al a efficacement augmenté l'émission et l'efficacité quantique de la couche de CBP. Trois processus complémentaires pourraient être à l'origine de cette amélioration: l'amélioration de l'émission spontanée due au couplage LSPR-excitons de la couche émettrice, l'amélioration de la luminance en raison de l'augmentation du transport d'électrons dans la couche ETL et enfin la disparition du pic d'émission exciplexes. Il convient de noter que cette valeur d'amélioration trouvée est supérieure à celle déjà rapportée dans la littérature en utilisant un réseau de NPs d'Al dans une  $\mu$ -OLED bleue. En effet, dans cette étude, l'amélioration de l'efficacité est limitée à 20% [107]. Ce travail souligne que l'utilisation de NPs plasmoniques dans une couche ETL est plus intéressante que dans les couches HIL ou HTL.

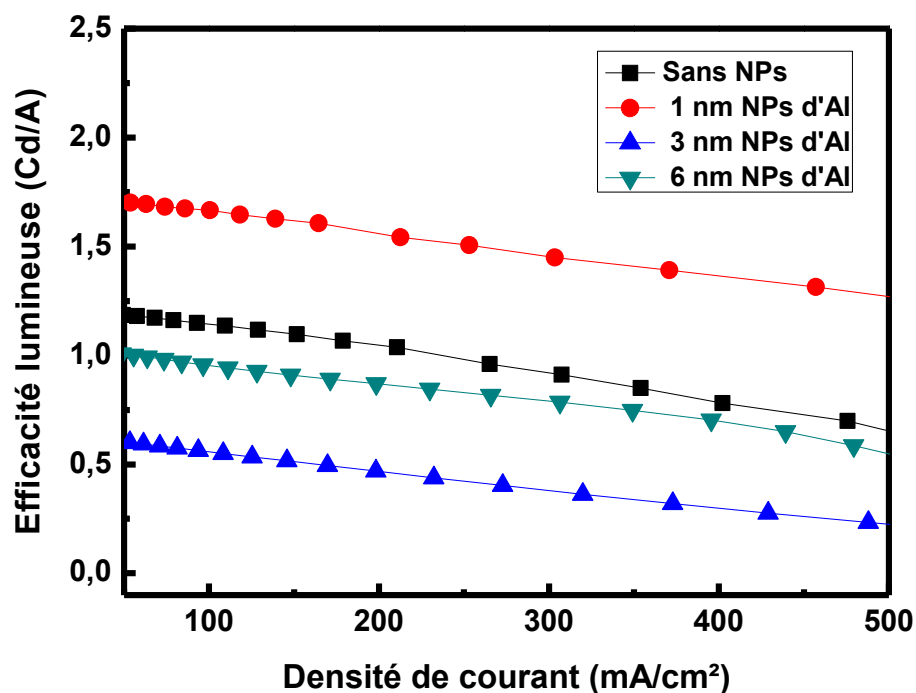


Figure 4.8 Efficacité lumineuse en fonction de la densité de courant pour OLED sans et avec différentes épaisseurs de la couche d'Al.

Par ailleurs, pour le dispositif avec 3 nm d'Al, le rendement lumineux est assez faible par rapport à celui de l'OLED de référence. Les NPs ont perturbé le transport d'électrons à l'intérieur de la couche ETL, ce qui pourrait entraîner un déséquilibre des trous et des électrons dans la zone de recombinaison, puis une diminution de la densité de courant mais également réduction de la luminance. Dans le dispositif avec 6 nm d'Al, il n'était attendu un couplage LSPR-exciton en raison de la formation de la couche continue qui peut générer un plasmon de surface délocalisé au lieu un LSP. Dans ce phénomène, l'extinction des excitons est l'effet dominant.

Du point de vue général, l'utilisation de l'effet plasmonique des NPs d'Al dispersés façon aléatoire ou périodique est d'une part un outil efficace pour améliorer les performances des OLED bleues et d'autre part pour réduire l'effet d'exciplexes ; ce qui peut augmenter la pureté et la stabilité des couleurs. L'évaporation thermique de NPs plasmoniques semble offrir une meilleure amélioration de l'efficacité lumineuse et en plus leur technologie est facile à réaliser.

## 4.7 Conclusion

L'effet plasmonique des NPs d'Al (de type RMN pour Random Metallic Nanoparticles) sur les propriétés électriques et optiques des OLED bleues soumises à une émission d'exciplexes a été étudié et analysé dans ce chapitre. Nous avons utilisé la technique d'évaporation thermique pour fabriquer les OLED bleues et nous avons démontré l'élimination des exciplexes de ces dispositifs grâce à l'effet de la LSPR. Par ailleurs, on a constaté que le couplage entre la LSPR des NPs et les excitons de CBP a une influence remarquable sur le spectre d'émission. De plus, l'émission des exciplexes a été considérablement réduite en raison de la présence des NPs d'Al d'épaisseur 1 nm. L'efficacité lumineuse obtenue a augmenté jusqu'à 50% par rapport à l'OLED de référence en raison du couplage entre le LSPR et les excitons. En plus de cela, la durée de vie des excitons du dispositif de référence est de 1,6 ns, tandis que celle avec les NPs plasmoniques est nettement réduite à 0,74 ns, ce qui met en évidence l'effet plasmonique des NPs d'Al sur l'émission de nos OLED bleues. Ainsi, l'optimisation de la taille des NPs d'Al dans la couche ETL peut éliminer efficacement l'émission d'exciplexes. Cette méthode permet d'obtenir une OLED bleue de haute efficacité avec une couleur pure basée sur le couplage LSPR-excitons.

## Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la résonance plasmon de surface localisé (LSPR) de nanoparticules métalliques (Ag, Au et Al) aléatoires sur les propriétés optiques et électriques des diodes électroluminescentes organiques en régime d'excitation électrique continue. Les objectifs visés étaient d'atteindre des facteurs d'exaltation du rendement des OLED plus élevés que ceux rapportés dans la littérature ainsi que la maîtrise et la compréhension des phénomènes physiques liés à l'interaction entre l'OLED et les NPs plasmoniques.

Plus particulièrement, dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet plasmonique des structures RMN (*Random Metallic Nanoparticles*) fabriquées par évaporation thermique sur les propriétés optiques et électriques des OLED. Par conséquent, cette démarche constitue, pour nous, un pas important dans la démonstration de la première diode laser organique sous pompage électrique telle qu'envisagée par l'équipe PON du LPL.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous avons rappelé, dans un premier temps, les caractéristiques des semi-conducteurs organiques ainsi que leurs propriétés qui conditionnent les mécanismes d'injection et de transport des charges, de transfert d'énergie et de recombinaison radiatives ou non radiatives. Dans un deuxième temps nous avons commencé par rappeler les bases théoriques du plasmon de surface localisé et quelques modèles permettant de le décrire. Ensuite nous avons décrit la sensibilité de la LSPR aux paramètres intrinsèques et extrinsèques de la NP. Enfin, nous avons présenté le comportement optique d'un émetteur placé au voisinage d'une NP.

Dans le chapitre 2, nous avons développé à partir du travail effectué précédemment au sein de l'équipe PON-LPL, une étude plus approfondie sur l'effet de la position des NPs aléatoires d'Ag dans l'hétéro-structure OLED. Les NPs aléatoires d'Ag utilisées dans cette étude expérimentale présentent un spectre de résonance plasmon assez large (centrée à 500 nm), et présente un avantage dans les OLED à émetteurs verts de type Alq3 et rouge de types *guest-host* (Alq3 : DCM) ou non dopés de type Alq3 avec une très fine couche de DCM. Dans la première section, nous avons mené une étude sur les effets de la position des NPs d'Ag d'épaisseur 1 nm, de part et d'autre de la couche d'émission. Dans le dispositif A, les NPs sont incorporées dans la couche de transport d'électrons (Bphen) et dans le dispositif B, elles sont placées à l'interface entre la couche d'injection et de transport de trous (m-MTDATA / NPB). Dans ces dispositifs, les NPs d'Ag se trouvent à la même distance de 15 nm par rapport à la couche d'émission rouge à base d'Alq3 : DCM. L'effet des NPs d'Ag

dans le dispositif A, ont conduit à une augmentation du rendement quantique de près de 45% pour des densités de courant  $< 50 \text{ A/cm}^2$ . Dans la deuxième section, nous avons étudié l'effet de la position des NPs d'Ag dans toute l'hétéro-structure. La position des NPs sur la couche d'ITO (distance par rapport à l'interface EML de 45 nm) et à l'intérieur de la couche d'injection de trous (distance de 30 nm) ont aussi permis d'obtenir une exaltation de 40% et 30%, respectivement. Ceci est la conséquence, à la fois, de l'amplification par l'effet LSPR de l'émission des molécules de DCM et à l'amélioration du transfert d'énergie de type Förster entre la matrice hôte (Alq3) et le dopant (DCM). De plus, une amélioration de la densité de courant due au champ électromagnétique généré localement par les NPs a été observée. Dans la troisième section, nous avons effectué une étude de l'influence des NPs d'Ag sur une fine couche DCM incorporée dans une matrice Alq3 qui agit comme une couche sonde. Dans la dernière section, nous avons étudié une OLED verte optimisée avec les NPs d'Ag dans la couche Bphen. Une exaltation du rendement de l'OLED plasmonique de 16% a été obtenue par rapport à l'OLED de référence.

Le troisième chapitre a été consacré à l'étude de l'effet des NPs aléatoires d'Au sur les performances optiques et électriques des OLED. Les NPs d'Au ont été incorporées dans la couche de transport d'électrons (Bphen) à la distance optimale obtenue précédemment (15 nm). Leur résonances plasmons à 650 nm peuvent avoir une très grande influence sur les excitons de DCM (émetteur rouge) et moins sur ceux d'Alq3 (émetteur vert). Par conséquent, la localisation de la couche DCM dans la couches Alq3 permet donc de réaliser un contrôle très précis du phénomène de couplage entre les excitons de DCM et les NPs d'Au. Deux dispositifs incorporant la fine couche sonde ont été étudié, en utilisant dans le premier, une couche d'Alq3 d'épaisseur 30 nm et pour le second une couche de 50 nm d'Alq3. Dans la première hétéro-structure, nous nous sommes intéressés à quatre positions "x" de la couche de DCM par rapport aux NPs d'Au fixées dans ETL ( $x = 15 \text{ nm}, 25 \text{ nm}, 35 \text{ nm}$  et  $45 \text{ nm}$ ) et nous avons démontré une possibilité de couplage en champ proche et champ lointain entre la LSPR et les excitons du DCM. En effet, pour les dispositifs de distance  $x = 25 \text{ nm}$  et  $35 \text{ nm}$ , le phénomène de couplage en champ proche domine, par contre pour  $x = 45 \text{ nm}$  celui en champ lointain est dominant en raison de la grande distance entre les NPs et la couche DCM. Le deuxième dispositif a permis plus de flexibilité de la position de la couche DCM dans Alq3 par rapport aux NPs d'Au. Dans ce nouveau dispositif, un autre type de couplage avec les NPs est aussi pris en compte ; il concerne l'interaction plasmon et le maximum du champ optique dans l'OLED. Ceci ne peut se comprendre qu'en raisonnant à partir des effets de microcavité : lorsque l'épaisseur d'Alq3 est de 30 nm, la zone de recombinaison (ZR) se trouve à une distance proche de la cathode là où le champ s'annule comme il a été démontré précédemment par l'équipe. Par contre, l'augmentation de



l'épaisseur d'Alq3 peut déplacer la ZR le long de la cavité, la faisant passer notamment par le minimum du champ lorsque l'épaisseur est trop grande. Par conséquent, les courtes longueurs d'onde contenues dans le spectre de l'Alq3 sont alors favorisées et on observe un décalage vers le bleu du spectre. Ce décalage spectral, uniquement dû à des effets de microcavité, est effectivement observé dans nos résultats expérimentaux dans le cas d'une couche d'EML de 50 nm. Ainsi, dans ce dispositif, les NPs d'Al se trouvent alors à proximité du maximum de champ optique, d'où l'existence d'une forte amplification de l'émission de la couche DCM.

Ce chapitre se termine par une étude du phénomène de *quenching* des excitons dans un système de type *guest-host* pour différents taux de dopage. En absence des NPs d'Al, une diminution de l'efficacité a été observée lorsque le taux de dopage augmente. Cela est attribuée au *quenching* des excitons et aux déséquilibres de charges au niveau de la couche émissive.

Enfin, dans le quatrième chapitre, nous avons proposé d'utiliser des NPs aléatoire d'Al dans des OLED bleues soumises à l'émission des exciplexes. La couche d'émission utilisée dans ce dispositif est le CBP. Nous avons commencé cette étude par une optimisation de la taille des NPs d'Al *via* la variation de l'épaisseur de la couche métallique placée dans ETL à une distance de 15 nm de la couche EML. Nous avons notamment observé l'apparition d'une émission parasite (émission exciplexes) dans le spectre d'électroluminescence des OLED étudiées. Cette émission des exciplexes est à l'origine de l'instabilité de la pureté de la couleur bleue et de l'élargissement considérable du spectre d'émission des OLED bleues. Dans les dispositifs plasmoniques, l'épaisseur de 1 nm d'Al de taille moyenne d'environ 10 nm a permis d'obtenir une exaltation du rendement de l'OLED d'environ 50% par rapport à l'OLED de référence (sans NPs). De plus, l'effet de la LSPR de ces NPs d'Al a entraîné une réduction significative de l'émission parasite. La présence des NPs d'Al à proximité de la couche CBP a conduit à une diminution de la durée de vie des excitons CBP. Par exemple, nous avons trouvé pour le dispositif de référence une durée de vie des excitons de 1,6 ns, tandis que celle avec les NPs plasmoniques est nettement réduite à 0,74 ns. Ceci nous a permis de confirmer que le couplage entre la LSPR des NPs d'Al et les excitons de CBP est à l'origine de l'exaltation observée. Les IVL obtenus indiquent que, pour la même tension 16 V, la densité de courant de l'OLED incorporant les NPs d'Al est augmentée d'un facteur 6 en comparaison à l'OLED sans les NPs. Une réduction de la tension de fonctionnement d'environ 2.5 V a été aussi observée. Cela a été attribué à l'amélioration de l'injection des électrons à partir de la cathode en présence des NPs d'Al d'épaisseur 1 nm.

Comme perspectives possibles à ces travaux, il conviendrait d'abord de poursuivre ces études des OLED plasmoniques optimisées en microcavités afin d'étudier l'influence de la cavité sur les phénomènes observés. Il serait également fort intéressant d'étudier les mêmes phénomènes sous excitations électriques impulsionnelles et enfin de combiner les deux approches, à savoir l'étude d'OLED plasmonique sous excitation impulsionnelle en microcavité. Dans ces conditions il serait possible d'étudier les effets lasers et la mise au point d'une diode laser organique.

## Bibliographie

1. G. G. Stokes, "On the Change of Refrangibility of Light," *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 142, 463 - 562 (1852).
2. J. R. Lakowicz, "Principles of fluorescence spectroscopy," New York: Plenum Press, (1983).
3. F. So, J. Kido and P. Burrows, "Organic light-emitting devices for solid-state lighting," *Mater. Res. Soc. Bull.*, 33, 663 - 669 (2008).
4. C. W. Tang and S. A. Vanslyke, "Organic Electroluminescent Diodes," *Appl. Phys. Lett.*, 51, 913 - 915 (1987).
5. K. Bouzid, "Développement des outils et méthodes de conception d'empilements OLED, vers une modélisation prédictive. Micro et nanotechnologies / Microélectronique," Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2014).
6. S. Schols, "Device Architecture and Materials for Organic Light-Emitting Devices," Springer Netherlands (2011).
7. W. Brütting, S. Berleb, and A. G. Mückl, "Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials," *Org. Electron.*, 2, 1 - 36 (2001).
8. R. H. Fowler and L. Nordheim, "Electron emission in intense electric fields," *Proc. R. Soc. Lond. A*, 119, 173 - 181 (1928).
9. S. A. VanSlyke, C. H. Chen and C. W. Tang, "Organic electroluminescent devices with improved stability," *Appl. Phys. Lett.*, 69, 2160 - 2162 (1996).
10. Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, and K. Imai, "Multilayered Organic Electroluminescent Device using a Novel Starburst Molecule, 4,4',4"-tris(3-Methylphenylphenylamino)triphenylamine, as a Hole Transport Material," *Appl. Phys. Lett.*, 65, 807 - 809 (1994).
11. L. S. Hung, C. W. Tang and M. G. Mason, "Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode", *Appl. Phys. Lett.*, 70, 152 - 154 (1997).
12. G. Parthasarathy, C. Shen, A. Kahn, S. R. Forrest, "Lithium doping of semiconducting organic charge transport materials," *J. Appl. Phys.* 89, 4986 - 4992 (2001).
13. E. Bellmann, S. E. Shaheen, S. Thayumanavan, S. Barlow, R. H. Grubbs, S. R. Marder, B. Kippelen, N. Peyghambarian, "New Triarylamine-containing polymers as hole transport materials in Organic Light-emitting Diodes: Effect of polymer structure and crosslinking on device characteristics," *Chem. Mater.*, 10, 1668 - 1676 (1998).

14. M. B. Khalifa, "Etude du transport et ingénierie de bandes dans les diodes organiques électroluminescentes à hétérostructure," Thèse de doctorat, Université de Lyon (2004).
15. Y. Karzazi, "Organic Light Emitting Diodes: Devices and applications," *J. Mater. Environ. Sci.*, 5, 1 - 12 (2014).
16. A. G. MacDiarmid, "Nobel Lecture: A novel role for organic polymers," *Rev. of Modern Phys.*, 73, 701 - 712 (2001).
17. D. Y. Wang, W. L. Li, B. Chu, C. J. Liang, Z. R. Hong, M. T. Li, H. Z. Wei, Q. Xin, J. H. Niu and J. B. Xu, "Effect of exciplex formation on organic light emitting diodes based on rare-earth complex," *J. Appl. Phys.*, 100, 024506 - 6 (2015).
18. Y. Divayana, X. W. Sun, B. J. Chen, G. Q. Lo, K. R. Sarma, D. L. kwong, "Bandgap engineering in Alq3- and NPB-based organic light-emitting diodes for efficient green, blue and white emission," *Solid-State Electron.*, 51, 1618 - 1623 (2007).
19. D. Wang, W. Li, B. Chu, Z. Su, D. Bi, D. Zhang, J. Zhu, F. Yan, Y. Chen, and T. Tsuboi, "Highly efficient green organic light-emitting diodes from single exciplex emission," *Appl. Phys. Lett.*, 92, 053304 - 3 (2008).
20. K. L. Chan, M. Sims, S. I. Pascu, M. Ariu, A. B. Holmes and D. D. Bradley, "Understanding the nature of the state responsible for green emission in oxidized PDAFs," *C. Adv. Funct. Mater.*, 19, 2147 - 2147 (2009).
21. F. Montilla and R. Mallavia, "On the Origin of Green Emission Bands in Fluorene-Based Conjugated Polymers," *Adv. Funct. Mater.* 17, 71 - 78 (2007).
22. B. W. D'Andrade, M. Baldo, C. Adachi, J. Brooks, M. E. Tompson, and S. R. Forrest, "High-efficiency yellow double-doped organic light-emitting devices based on phosphor-sensitized fluorescence," *Appl. Phys. Lett.*, 79, 1045 - 1047 (2001).
23. T. Hoshi, K. Kumagai, K. Inoue, S. Enomoto, Y. Nobe, M. Kobayashi, "Electronic absorption and emission spectra of Alq3 in solution with special attention to a delayed fluorescence," *J. Lum.*, 1353 - 1358 (2008).
24. P. R. Hammond, "Self-absorption of molecular fluorescence, the design of equipment for measurement of fluorescence decay, and the decay times of some laser dyes," *Chem. Phys.*, 70, 3884 - 3894 (1979).
25. T. H. Förster, "Transfer mechanisms of electronic excitation," *Discuss. Faraday Soc.*, 27, 7 - 17 (1959).
26. D. L. Dexter, "A theory of sensitized luminescence in solids," *The J. Chem. Phy.* 21, 836 - 850 (1953).
27. J. C. Canit, M. Billardon, J. Badoz, "Vérification expérimentale des relations de Kramers-Kronig entre indices de réfraction et d'extinction," *J. Phys.*, 32, 691 - 697 (1971).

28. C. Bonnard, "Couplage fort entre plasmons de surface et excitons de semiconducteur organique," Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I (2006).
29. F. Hao and P. Nordlander, "Efficient dielectric function for FDTD simulation of the optical properties of silver and gold nanoparticles," *Chem. Phys. Lett.*, 446, 115 - 118 (2007).
30. E. K. Akowuah, T. Gorman, and S. Haxha, "Design and optimization of a novel surface plasmon resonance biosensor based on otto configuration," *Opt. Exp.*, 17, 23511 - 23521 (2009).
31. H. Raether, "Surface plasmons on smooth and rough surfaces and gratings," Springer, Berlin (1986).
32. J. Jayabharathi, P. Sujatha, V. Thanikachalam, P. Jeeva and S. Panimozhi, "Enhancement of electroluminescent green emission by far-field coupling of Au nanoparticles in organic light emitting diodes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 56, 6952 - 6961 (2017).
33. N. Shimazaki, S. Naka and H. Okada, "Localized surface plasmon resonance effect in organic light-emitting devices with Ag islands," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53, 041602 - 5 (2014).
34. B. Auguie and W. L. Barnes, "Collective resonances in gold nanoparticle arrays," *Phys. Rev. Lett.*, 101, 143902 - 06 (2008).
35. Mie, G. Beitrage zur Optik truber Medien, speziell kolloidaler Metallosungen," *Ann. Phys.*, 25, 377 - 445 (1908).
36. D. Manchon, "Réponse optique de nano-objets uniques anisotropes : de l'or aux métaux de transition," Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I (2012).
37. C. F. Bohren and D. R. Huffman, "Absorption and scattering of light by small particles," Wiley, New York (1983).
38. V. A. G. Rivera, F. A. Ferri and E. Marega Jr, "Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions," *Plasm. Princip. Appl.*, 284 - 311 (2012).
39. J. S. Sekhon and S. S. Verma, "Refractive Index Sensitivity Analysis of Ag, Au, and Cu Nanoparticles," *Plasm.*, 6, 311 - 317 (2011).
40. S. Link and M. A. El-Sayed, "Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods," *J. Phys. Chem. B*, 103, 8410 - 8426 (1999).
41. W. A. Murray and W. L. Barnes, "Plasmonic Materials," *Adv. Mater.*, 19, 3771 - 3782 (2007).

42. M. A. Garcia, "Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications," *J. phys. D: Appl. Phys.* 44, 283001 - 21 (2011).
43. K. Okamoto, M. Funato, Y. Kawakami, K. Tamada, "High-efficiency light emission by means of exciton-surface-plasmon coupling," *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 32, 58 - 77 (2017).
44. G. Sun, J. B. Khurgin and R. A. Soref, "Practical enhancement of photoluminescence by metal nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.*, 94, 101103 (2009).
45. G. Sun, J. B. Khurgin and C. C. Yang, "Impact of high-order surface plasmon modes of metal nanoparticles on enhancement of optical emission," *Appl. Phys. Lett.* 95, 171103 - 3 (2009).
46. X. Zhang, J. Zhang, J. Wang, M. Liu, Y. Xu, R. Li, Y. Chen, X. Li, W. -Y. Lai, W. Huang, "Efficient non-doped blue phosphorescent organic light-emitting devices by incorporating Ag-island nanostructures," *Org. Electron.*, 58, 25 - 32 (2018).
47. J. B. Khurgin, G. Sun and R. A. Soref, "Practical limits of absorption enhancement near metal nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.*, 94, 071103 - 3 (2009).
48. J. B. Khurgin and G. Sun, "Enhancement of optical properties of nanoscaled objects by metal nanoparticles," *J. Opt. Soc. Am. B*, 26, B83 - B95 (2009).
49. C. -Y. Gao, K. -L. Chen, P. -W. Sze, Y. -C. Chen and C. -J. Huang, "Enhancement and Reduction of Nonradiative Decay Process in Organic Light-Emitting Diodes by Gold Nanoparticles," *Appl. Sci.*, 6, 441 - 9 (2016).
50. P. J. Jesuraj and K. Jeganathan, "Improved hole injection in organic light emitting devices by gold nanoparticles," *RSC Adv.*, 6, 684 - 689 (2015).
51. J. M. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard and V. Thierry-Mieg, "Enhanced Spontaneous Emission by Quantum Boxes in a Monolithic Optical Microcavity," *Phys. Rev. Lett.*, 81, 1110 - 1113 (1998).
52. J. B. Khurgin, G. Sun and R. A. Soref, "Electroluminescence efficiency enhancement using metal nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.*, 93, 021120 - 3 (2008).
53. E. M. Purcell, H. C. Torrey and R. V. Pound "Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid," *Phys. Rev.* 69, 37 - 38 (1946).
54. G. Sun, J. B. Khurgin and R. A. Soref, "Plasmonic light emission enhancement with isolated metal nanoparticles and their coupled arrays," *J. Opt. Soc. Am. B* 25, 1748 - 1755 (2008).
55. G. Sun and G. B. Khurgin, "Plasmon Enhancement of Luminescence by Metal Nanoparticles," *IEEE J. Sel. Topics in Quan. Electron.*, 17, 110 - 118 (2011).
56. C. Ferrero, "Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie," Conférence: Training course organised by inrim-european communities, Tunis (2009).

57. T. M. Brown, F. Cacialli, "Energy level line-up in polymer light-emitting diodes via electroabsorption spectroscopy", *IEEE Proceedings - optoelectronics*, 148, 74 - 80, (2001).
58. K. Y. Yang, K. C. Choi and C. W. Ahn, "Surface plasmon-enhanced energy transfer in an organic light-emitting device structure," *Opt. Exp.*, 17, 11495 - 11504 (2009).
59. A. Fujiki, T. Uemura, N. Zettsu, M. Akai-Kasaya, A. Saito and Y. Kuwahara, "Enhanced fluorescence by surface plasmon coupling of Au nanoparticles in an organic electroluminescence diode," *Appl. Phys. Lett.*, 96, 043307- 3 (2010).
60. P. Justin Jesuraj and K. Jeganathan, "Improved hole injection in organic light emitting devices by gold nanoparticles," *RSC Adv.*, 5, 684 - 689 (2015).
61. A. Kumar, R. Srivastava, D. S. Mehta and M. N. Kamalasanan, "Surface plasmon enhanced blue organic light emitting diode with nearly 100% fluorescence efficiency," *Org. Electron.*, 13, 1750 - 1755 (2012).
62. X. Zhang, J. Zhang, J. Wang, M. Liu, Y. Xu, R. Li, Y. Chen, X. Li, W.-Y. Lai and W. Huang, "Efficient non-doped blue phosphorescent organic light-emitting devices by incorporating Ag-island nanostructures," *Org. Electron.*, 58, 25 - 32 (2018).
63. Y. -C. Chen, C. -Y. Gao, K. -L. Chen, T.-H. Meen and C. -J. Huang, "Enhancement and quenching of fluorescence by silver nanoparticles in organic light-emitting diode," *J. Nanomater.* 1 - 5, 841436 (2013).
64. S. Khadir, M. Chakaroun, A. Belkhir, A. Fischer, O. Lamrous and A. Boudrioua, "Localized surface plasmon enhanced emission of organic light emitting diode coupled to DBR cathode microcavity by using silver nanoclusters". *Opt. Exp.*, 23, 23647 - 23659 (2015).
65. F. Yan and X. W. Sun, "A plasmonically enhanced charge generation layer for tandem organic light emitting device," *Appl. Phys. Lett.*, 102, 043303 - 07 (2013).
66. D. Hohertz and J. Gao, "How electrode work function affects doping and electroluminescence of polymer light emitting electrochemical cells," *J. Adv. Mater.*, 20, 3298 - 3302 (2008).
67. D. Lui, M. Fina, L. Ren, and S. S. Mao, "Enhanced luminance of organic light-emitting diodes with metal nanoparticle electron injection layer," *Appl. Phys. A*, 96, 353 - 356 (2009).
68. X.-Bo. Shi, C.-H. Gao, D.-Y. Zhou, M. Qian, Z.-K. Wang and L.-S. Liao, "Surface Plasmon Polariton Enhancement in Blue Organic Light-Emitting Diode: Role of Metallic Cathode", *Appl. Phys. Exp.* 5, 102102 - 3 (2012).
69. J. C. Ostrowski, A. Mikhailovsky, D. A. Bussian, M. A. Summers, S. K. Buratto, and G. C. Bazan, "Enhancement of Phosphorescence by Surface Plasmon Resonances

- in Colloidal Metal Nanoparticles: The Role of Aggregates,” *Adv. Funct. Mater.* 16, 1221 - 1227 (2006).
70. M. Lebental, H. Choukri, S. Chénais, S. Forget, A. Siove, B. Geffroy and E. Tutiš, “Diffusion of triplet excitons in an operational organic light-emitting diode,” *Phys. Rev. B*, 79, 165318 - 13 (2009).
71. A. Coens, “Diode électroluminescente organique en microcavité verticale à miroirs diélectriques multicouches,” Thèse de doctorat, Université Paris 13 (2013).
72. L. Zheng, “ Étude théorique et expérimentale de  $\mu$ -OLED en régime impulsif à très haute densité de courant,” Thèse de doctorat, Université Paris 13 (2016).
73. J. Kido and T. Matsumoto, “Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electroninjecting layer,” *Appl. Phys. Lett.*, 73, 2866 - 2868 (1998).
74. W. Brütting, S. Berleb, and A. G. Mückl, “Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials,” *Org. Electron.*, 2, 1 - 36 (2001).
75. M. Jones and G. D. Scholes, “On the use of time-resolved photoluminescence as a probe of nanocrystal photoexcitation dynamics,” *J. Mater. Chem.*, 20, 3533 - 3538 (2010).
76. F. Liu, G. Aldea and J. -M. Nunzi, “Metal plasmon enhanced europium complex luminescence,” *J. Lumin.*, 130, 56 - 59 (2010).
77. F. Guo, A. Karl, Q.-F. Xue, K. C. Tam, K. Forberich and C. J. Brabec, “The fabrication of color-tunable organic light-emitting diode displays via solution processing,” *Light: Sci. Appl.*, 6, 17094 - 7 (2017).
78. K. Narayan, S. Varadharajaperumal, G. M. Rao, M. M. Varma, T. Srinivas, “Effect of thickness variation of hole injection and hole blocking layers on the performance of fluorescent green organic light emitting diodes,” *Curr. Appl. Phys.*, 13, 18 - 25 (2013).
79. H. Nakanotani, T. Higuchi, T. Furukawa, K. Masui, K. Morimoto, M. Numata, H. Tanaka, Y. Sagara, T. Yasuda and C. Adachi, “High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters,” *Nat. Comm.*, 5, 4016 - 7 (2014).
80. K. Xu, Y. Li, W. Zhang, L. Zhang and W. Xie, “Effect of gold nanoparticles on the performances of the phosphorescent organic light-emitting devices,” *Curr. Appl. Phys.*, 14, 53 - 56 (2014).
81. C. -Y. Gao, K.-L. Chen, P. -W. Sze, Y. -C. Chen and C. -J. Huang, “Enhancement and Reduction of Nonradiative Decay Process in Organic Light-Emitting Diodes by Gold Nanoparticles,” *Appl. Sci.*, 6, 441 - 9 (2016).
82. A. Kumar, R. Srivastava, P. Tyagi, D.S. Mehta, M.N. Kamalasanan, “Efficiency enhancement of organic light emitting diode via surface energy transfer between exciton and surface plasmon,” *Org. Electron.*, 13, 159 - 165 (2012).



83. J. Kümmerlen, A. Leitner, H. Brunner, F. R. Aussenegg and A. Wokaun, "Enhanced dye fluorescence over silver island films: analysis of the distance dependence," *Mol. Phys.*, 80, 1031 - 1046 (1993).
84. Y. -C. Chen, C. -Y. Gao, K. -L. Chen, and C. -J. Huang, "Surface plasmon-enhanced localized electric field in organic light-emitting diodes by incorporating silver nanoclusters," *Appl. Surf. Sci.*, 295, 266 - 269 (2014).
85. M. A. Mahmoud, A. J. L. Phillips and M. A. El-Sayed, "Plasmonic Field Enhancement of the Exciton-Exciton Annihilation Process in a Poly(p-phenyleneethynylene) Fluorescent Polymer by Ag Nanocubes," *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 2633 - 2641 (2010).
86. N. Kongsuwan, A. Demetriadou, R. Chikkaraddy, F. Benz, V. A. Turek, U. F. Keyser, J. J. Baumberg and O. Hess, "Suppression of Fluorescence Quenching and Strong-Coupling in Plasmonic Nanocavities," 11th International Congress on Engineered Material Platforms for Novel Wave Phenomena – Metamaterials, France (2017).
87. H. Choukri, "Contrôle de la couleur d'émission d'une Diode Electro-Luminescente Organique (OLED) multicouche via la diffusion des excitons," Thèse de doctorat, Université Paris 13 (2008).
88. K. Okumoto, H. Kanno, Y. Hamaa, H. Takahashi and K. Shibata, "Green fluorescent organic light-emitting device with external quantum efficiency of nearly 10%," *Appl. Phys. Lett.*, 89, 063504 - 3 (2006).
89. S. Koichi, C. Masayuki, Y. Yuji, A. Reiko, and Y. Kiyoshi, "Color Control and White Emission of Organic Light-Emitting Device by External Light," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, 345 - 347 (2007).
90. W. S. Jeon, T. J. Park, S. Y. Kim, R. Pode, J. Jang and J. H. Kwon, "Ideal host and guest system in phosphorescent OLEDs," *Org. Electron.*, 10, 240 - 246 (2009).
91. X. Zhang, C. A. Marocico, M. Lunz, V. A. Gerard, Y. K. Gun'ko, V. Lesnyak, N. Gaponik, A. S. Sussha, A. L. Rogach and A. Louise Bradley, "Experimental and Theoretical Investigation of the Distance Dependence of Localized Surface Plasmon Coupled Förster Resonance Energy Transfer," *ACS Nano*, 8, 1273 - 1283 (2014).
92. X. Wua, L. Liua, T. Yua, L. Yua, Z. Xiea , Y. Moa , S. Xub and Y. Maa, "Gold nanoparticles modified ITO anode for enhanced PLEDs brightness and efficiency," *J. Mat. Chem. C*, 1, 7020 - 5 (2013).
93. Y. Xiao, J. P. Yang, P. P. Cheng, J. J. Zhu, Z. Q. Xu, Y. H. Deng, S. T. Lee, Y. Q. Li, and J. X. Tang, "Surface plasmon-enhanced electroluminescence in organic light-emitting diodes incorporating Au nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.*, 100, 013308 - 4 (2012).

94. V. Bulovic, A. Shoustikov, M. A. Baldo, E. Bose, V. G. Kozlov, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Bright, saturated, red-to-yellow organic light-emitting devices based on polarization-induced spectral shifts," *Chem. Phys. Lett.*, 287, 455 - 460 (1998).
95. Y. -L. Chang and Z. -H. Lu, "White organic Light-Emitting Diodes for Solid-State Lighting," *J. Displ. Techno.*, 9, 459 - 468 (2013).
96. H. Nakanotani, T. Higuchi, T. Furukawa, K. Masui, K. Morimoto, M. Numata, H. Tanaka, Y. sagara, T. Yasuda, and C. Adachi, "High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters," *N. Comms.*, 5, 4016 - 7 (2014).
97. F. Kessler, Y. Watanabe, H. Sasabe, H. Katagiri, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and J. Kido, "High-performance pure blue phosphorescent OLED using a novel bis-heteroleptic iridium(III) complex with fluorinated bipyridyl ligands," *J. Mater. Chem. C*, 1, 1070 - 1075 (2013).
98. H. Kanai, S. Ichinosawa and Y. Sato, "Effect of aromatic diamines as a cathode interface layer," *Synth. Met.*, 91, 195 - 196 (1997).
99. M. Castellani, and D. Berner, "Competition between excitons and exciplexes: Experiments on multilayered organic light emitting diodes," *J. Appl. Phys.*, 102, 024509 - 7 (2007).
100. B. Zhao, T. Zhang, B. Chu, W. Li, Z. Su, Y. Luo, R. Li, X. Yan, F. Jin, Y. Gao, and H. Wu, "Highly efficient tandem full exciplex orange and warm white OLEDs based on thermally activated delayed fluorescence mechanism," *Org. Electron.*, 17, 15 - 21 (2015).
101. C. J. Liang and Wallace C. H. Choy, "Color tunable organic light-emitting diodes by using europium organometallic complex," *Appl. Phys. Lett.*, 89, 251108 - 3 (2006).
102. H. Ogawa, R. Okuda, and Y. Shirota, "Tuning of the emission color of organic electroluminescent devices by exciplex formation at the organic solid interface," *Appl. Phys. A*, 67, 599 - 602 (1998).
103. W. -Y. Hung, G. -C. Fang, Y. -W. -C. Chang, T. -Y. Kuo, P. -T. Chou, S. -W. Lin and K. -T. Wong, "Highly efficient bilayer interface exciplex for yellow organic light-emitting diode," *Appl. Mater. Interfaces*, 5, 6826 - 6831 (2013).
104. W. -Y. Hung, G. -C. Fang, S. -W. Lin, S. -H. Cheng, K. -T. Wong, T. -Y. Kuo and P. -T. Chou, "The First Tandem, All-exciplex-based WOLED," *Scient. Rep.*, 4, 5161 - 6 (2014).
105. X. -B. Shi, C. -H. Gao, D. -Y. Zhou, M. Qian, Z. -K. Wang and L. -S. Liao, "Surface plasmon polariton enhancement in blue organic light-emitting diode: Role of metallic cathode," *Appl. Phys. Exp.*, 5, 102102 - 3 (2012).

106. A. Kumar, R. Srivastava, D. S. Mehta, and M. N. Kamalasanan, "Surface plasmon enhanced blue organic light emitting diode with nearly 100% fluorescence efficiency," *Org. Electron.*, 13, 1750 - 1755 (2012).
107. S. Khadir, A. T. Diallo, M. Chakaroun, and A. Boudrioua, "Exciton enhancement and exciplex quenching by plasmonic effect of Aluminum nanoparticle arrays in a blue organic light emitting diode," *Opt. Exp.*, 25, 9812 - 9822 (2015).
108. R. F. Garcia, L. Zeng, S. Khadir, M. Chakaroun, A. P. A. Fischer, and A. Boudrioua, "Enhanced electroluminescence of organic light emitting diode by localized surface plasmon using Al- periodic structure," *J. Opt. Soc. Am. B*, 33, 246 - 252 (2016).
109. Z. Wei, Y. J. -Sheng, H. Jiang, J. Y. -Dong, Z. Qing, and C. K. -Li, "Exciplex elimination in an organic light-emitting diode based on a fluorene derivative by inserting 4,4'-N,N'-dicarbazole- biphenyl into donor/acceptor interface," *Chin. Phys. B*, 19, 047802 - 7 (2010).
110. T. D. Neal, K. Okamoto, A. Scherer, M. S. Liu, and A. K.-Y. Jen, "Time resolved photoluminescence spectroscopy of surface-plasmon-enhanced light emission from conjugate polymers," *Appl. Phys. Lett.*, 89, 221106 - 3 (2006).
111. P. Echlin, *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, (2009).

## Liste des publications et conférences

### Articles publiés dans des revues à comités de lecture

- [1]. **Amadou Thierno Diallo**, Mahmoud Chakaroun, Samira Khadir, Sarah Hamdad, Juan U. Esparza-Villa, Agnès Maître and Azzedine Boudrioua, “*Plasmonic effect of thermally evaporated aluminum nanoparticles on the electroluminescence of organic light emitting diode subject to exciplex*”, *Journal of Nanophotonics*, 016004 (2019).
- [2]. M. Chakaroun, **A.T. Diallo**, S. Hamdad, S. Khadir, A. P. A. Fischer and A. Boudrioua, “*Experimental and Theoretical Study of the Optical Properties Optimization of an OLED in a Microcavity*”, *IEEE Transactions on Electron Device*, 9383 (2018).
- [3]. S. Khadir, **A. T. Diallo**, M. Chakaroun and A. Boudrioua, “*Exciton enhancement and exciplex quenching by plasmonic effect of Aluminum nanoparticle arrays in a blue OLED*”, *Optics express* 25(9), 9812-9822 (2017).
- [4]. **A.T. Diallo**, S. Hamdad, S. Khadir, M. Chakaroun, and A. Boudrioua, “*Enhancement and quenching of electroluminescence by plasmonic silver nanoparticles randomly evaporated in organic light-emitting diode*”, *A soumettre à J. Appl. Phys.* (2019).

### Conférences nationale et internationale :

- [1]. **A. T. Diallo**, S. Hamdad, S. Khadir, M. Chakaroun and A. Boudrioua, « *Nanoscale probing of the plasmonic field in organic light emitting diode* », Congrès C’nano, Palais des Congrès Neptune, Du 11 au 11/12/2018, Toulon. France, (**Poster**).
- [2]. S. Hamdad, **A. T. Diallo**, S. Khadir, M. Chakaroun and A. Boudrioua, « *Plasmonic linewidth engineering of Ag nanoparticle arrays and enhanced directional emission of organic light emitting diodes* », Congrès C’nano, Palais des Congrès Neptune, Du 11 au 11/12/2018, Toulon. France, (**Poster**).
- [3]. **Amadou Thierno Diallo**, Samira Khadir, Mahmoud Chakaroun and Azzedine Boudrioua, « *Plasmonic effects of randomly dispersed metallic nanoparticles on the electroluminescence of organic light-emitting diode* », Conference E-MRS Strasbourg Convention Centre-France, from 2018 June 18<sup>th</sup> to 22<sup>nd</sup>, (**Orale**).
- [4]. **Amadou Thierno Diallo**, Samira Khadir, Mahmoud Chakaroun et Azzedine Boudrioua, « *Effet des nanoparticules plasmonique sur les OLED bleues* », Conférence Journée Plasmonique Organique et Moléculaire (POM)-GDR PMSE / JNPO SFO, Université Paris-Diderot (Paris), 29 janvier 2018, (**Orale**).

- [5]. S. Hamdad, **A. T. Diallo**, Mahmoud Chakaroun et Azzedine Boudrioua, « *Study of hybrid plasmonic modes in a periodic array to enhance the OLED emission* », Conférence Journée Plasmonique Organique et Moléculaire (POM)-GDR PMSE / JNPO SFO, Université Paris-Diderot (Paris), 29 janvier 2018, (**Poster**).
- [6]. **A.T. Diallo**, S. Khadir, M. Chakaroun, and A. Boudrioua, « *Electroluminescence enhancement and exciplex quenching by plasmonic effect of random metallic nanoparticles in a blue OLED* », Congrès C'nano, Institut National des Sciences Appliquées (INSA) ; Du 05 au 07/12/2017, Lyon. France, (**Poster**).
- [7]. S. Hamdad, **A.T. Diallo**, M. Chakaroun, and A. Boudrioua, « *Engineering of plasmonic resonances for organic light emitting diode enhancement* », Congrès C'nano, Institut National des Sciences Appliquées (INSA), Du 05 au 07/12/2017, Lyon. France, (**Poster**).
- [8]. **A.T. Diallo**, S. Khadir, M. Chakaroun, A. Fischer et A. Boudrioua, « *Electroluminescence enhancement and exciplex quenching by plasmonic effect of random metallic nanoparticles in a blue OLED* », 24<sup>ème</sup> journée annuelle de l'école doctorale Gallilée, Université Paris 13, 15 Septembre 2017, Villetaneuse, (**Orale**).
- [9]. **A.T. Diallo**, S. Khadir, P. Markeev, M. Chakaroun et A. Boudrioua, « *Plasmonic effects on the electroluminescence of an OLED subject to exciplex*», Singapore July (2017), (**Poster**).
- [10]. Samira Khadir, **Amadou Thierno Diallo**, Mahmoud Chakaroun, Azzedine Boudrioua, « *Plasmonically enhanced blue OLED subject to exciplex emission*», (CLEO/Europe-EQEC), Munich (Germany), June (2017), (**Poster**).
- [11]. **Amadou Thierno Diallo**, Mahmoud Chakaroun, et Azzedine Boudrioua, « *Etude de l'effet plasmonique des nanoparticules métalliques sur les performances des diodes électroluminescentes organiques* », Journée annuelle des doctorants du Laboratoire de Physique des Lasers (LPL), Université Paris 13, 11 Mai 2017, Villetaneuse, (**Orale**).
- [12]. **A.T. Diallo**, S. Khadir, M. Chakaroun, A. Fischer et A. Boudrioua, « *Plasmonic effects of randomly dispersed metallic nanoparticles on the electroluminescence of organic light emitting diode*», (SPP8), Taipei (Taiwan), May (2017), (**Poster**).
- [13]. **A.T. Diallo**, S. Khadir, M. Chakaroun, A. Fischer et A. Boudrioua, « *Amélioration et extinction de l'électroluminescence des OLED par des nanoparticules plasmoniques d'argent aléatoirement évaporées dans l'hétéro-structure organique* », Journées Nationales de la Photonique Organique (JNPO), Bordeaux (France), July (2016), (**Poster**).
- [14]. **Amadou Thierno Diallo**, Mahmoud Chakaroun, et Azzedine Boudrioua, « *Etude de l'effet plasmonique des nanoparticules aléatoires sur les performances des diodes électroluminescentes organiques* », Journée annuelle des doctorants du Laboratoire de Physique des Lasers (LPL), Université Paris 13, 25 Mai 2016, Villetaneuse, (**Orale**).

## Résumé

Ce travail de thèse porte sur l'utilisation des résonances plasmon de surface localisées (LSPR) de nanoparticules (NPs) métalliques pour améliorer les performances des diodes électroluminescentes organiques (OLED). Nous nous sommes, particulièrement, intéressés aux NPs dispersées aléatoirement par évaporation thermique lors du processus de fabrication des OLED. Dans la première partie du travail expérimental, nous nous sommes concentrés sur la fabrication et l'étude des NPs aléatoires d'argent. Les effets de leur position par rapport à la couche émissive (EML) ont été étudiés. Les résultats montrent des améliorations des performances électriques et optiques des OLED incorporant ces NPs pour des distances EML-NPs supérieures à 15 nm. Par la suite nous nous sommes intéressés à l'étude de la portée du champ plasmonique en développant une méthode originale qui se base sur l'utilisation d'une couche d'émission dans le rouge de type DCM incorporée dans l'EML de type Alq3 émettant dans le vert. En variant la position de cette fine couche de DCM, il était possible de sonder à l'échelle nanométrique la portée des effets des NPs d'Al notamment sur la variation de l'efficacité lumineuse de l'OLED. Enfin, nous avons étudié l'influence des nanoparticules (NPs) plasmoniques d'Al sur les performances d'une OLED bleue soumise à l'émission d'exciplexes. Les résultats montrent que dans le cas de l'OLED avec NPs d'Al, l'émission d'exciplexes est réduite grâce à l'effet LSPR et l'efficacité lumineuse du dispositif plasmonique indique une amélioration de 53% par rapport à l'OLED sans NPs.

## Summary

This thesis focuses on the utilization of localized surface plasmon resonances (LSPR) of metallic nanoparticles (NPs) to improve the performance of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs). In particular, we focused on randomly dispersed NPs by thermal evaporation during the OLED fabrication process. In the first part of the experimental work, we focused on the fabrication and study of random NPs of silver. The effects of their position with respect to the emissive layer (EML) were studied. The results show improvements in electrical and optical performance of OLEDs incorporating these NPs for EML-NPs distances greater than 15 nm. Subsequently, we were interested in the study of the plasmonic field range action by developing an original method based on the use of a DCM red-emitting layer embedded in Alq3 green EML. By varying the position of this thin layer of DCM, it was possible to probe at the nanoscale the extent of the effects of Au NPs in particular on the variation of the luminous efficiency of the OLED. Finally, we studied the influence of Al plasmonic nanoparticles (NPs) on the performance of a blue OLED subjected to the emission of exciplexes. The results show that in the case of OLED with Al-NPs, the emission of exciplexes is reduced thanks to the LSPR effect and the luminous efficiency of the plasmonic device indicates a 53% improvement over that of the OLED without NPs.